

NAIPPE

NÚCLEO DE ANÁLISE INTERDISCIPLINAR
DE POLÍTICAS E ESTRATÉGIAS
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

USP

CONVERSÃO DA CELULOSE PELA TECNOLOGIA ORGANOSOLV

Paulo Augusto Soares
Carlos Eduardo Vaz Rossell



VOL. **3**
NOVA SÉRIE

Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv

Paulo Augusto Soares
Co-autoria: Carlos Eduardo Vaz Rossell

NAIPPE/USP

Apoio:

CNPq
Pró-reitoria de Pesquisa USP

*Núcleo de Análise Interdisciplinar de Políticas e Estratégias
da Universidade de São Paulo*

NAIPPE

Conselho Editorial

Eduardo Massad

Professor Titular do Departamento de Patologia e Chefe da Disciplina Informática Médica da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

F.A.B Coutinho

Professor Associado do Departamento de Patologia e Informática Médica da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

Luis Fernandez Lopez

Professor Associado do Departamento de Patologia e Informática Médica da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

Marcelo Burattini

Professor Associado do Departamento de Patologia e Informática Médica da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

Braz José de Araújo

(in memoriam)

Professor Associado do Departamento de Ciência Política da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo; Coordenador Científico do Naippe/USP

Organização e Revisão

Mariana de Aquino Passos

Ilustrador

Renato Micheletti de Souza

NAIPPE/USP

Rua Teodoro Sampaio, 115 – São Paulo – SP – Brasil
CEP 05405-000 – Fone: (011) 3061-7435 – Fax: (011) 3061-7382

Índice

Prefácio

Biografia

Introdução

1 - Hidrólise de materiais lignocelulósicos

2 - Hidrólise no Brasil, uma breve resenha

3 - O bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para a hidrólise

4 - O Bagaço da Cana e a Palha

5 - Disponibilidade de bagaço e palha para os processos hidrolíticos

6 - Potencial de transformação do bagaço em açúcares redutores e etanol

7 - Etapas do processo de hidrólise

8 - Processos hidrolíticos

9 - Processos Organosolv

10 - Tabela AA Dados de desempenho do Processo DHR obtidos em bancada

11 - Etapas do Processo DHR

12 - Resultados parciais atingidos na UDP

13 - Expectativas da hidrólise DHR

Prefácio

O Volume 3 refere-se a segunda parte da contribuição dos Srs. Paulo Augusto Soares Paulo Soares e do Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell. Mais uma vez são retratados os problemas tecnológicos ligados à produção de etanol à partir da cana-de-açúcar.

Como mencionado no número anterior, é uma honra para o NAIPPE contar com a participação de pessoas que têm conhecimento de primeira mão sobre o desenvolvimento da produção do etanol.

A produção de etanol e seu uso como combustível em escala mundial, está se tornando uma possibilidade cada vez mais concreta e, com esse assunto extenso, nada melhor que descrever em dois volumes a experiência desses especialistas.

Essa será uma boa leitura que cremos que agradará aos leitores da nova série.

Biografia do autor

Paulo Augusto Soares é Engenheiro químico formado pela Faculdade de Engenharia Industrial em 1976. Profissional atuante na área de engenharia de sistemas e de equipamentos para a indústria química, petroquímica, de petróleo e sucroalcooleira; Professor universitário das disciplinas de: transmissão do calor, operações unitárias, instalações industriais e cálculo de reatores. Exerce também a função de Árbitro da Câmara de Comércio do Mercosul e trabalha hoje como consultor na área de desenvolvimento de processos químicos e projetos industriais ou sistemas térmicos, em desenvolvimento de mercados ou produtos, assim como em implantação de sistemas.

Biografia do Co-autor

Carlos Eduardo Vaz Rossell é Engenheiro químico formado pela Universidade da República (Uruguai) em 1970, Mestre (1972) e Doutor (1976) em engenharia de alimentos pela Unicamp. É pesquisador do Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético - NIPE (UNICAMP), participando do Projeto Etanol do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos e do Projeto Políticas Públicas no Setor Sucroalcooleiro; Coordena o Projeto DHR Fapesp 00/13185-9; É consultor autônomo junto ao setor sucroalcooleiro; Atua nas áreas de processos fermentativos, tecnologia de produção de etanol, hidrólise de bagaço, beneficiamento de subprodutos e obtenção de novos produtos a partir da cana-de-açúcar e foi agraciado com o prêmio Maurice Paturau, conferido ao melhor trabalho em subprodutos no *International Society of Sugar Cane Technologists 2004*.

Introdução

A famosa revista *The Economist* abriu fogo contra o uso de álcool como combustível. Os argumentos usados são em geral inválidos, como mostra a carta enviada ao jornal por um dos editores do Naippe e que naturalmente não foi publicada:

Dear Sir.,

I read the article Ethanol, Schmetanol (sept. 27, 2007), and was considerable puzzled. according to the author, ethanol was tried by Henry Ford and "he rejected it--and for good reasons". The alleged reasons are that:

- 1) The amount of heat generated by burning one litter of ethanol is a third less the amount of heat generated by burning one liter of gasoline.
- 2) Ethanol absorbs water and "the result is corrosion that can wreck the engine's seals in a couple of years".

The above allegations are true, but very puzzling from a modern perspective, for three reasons:

- 1) It is true that the amount of heat generated by ethanol is a third less than the heat generated by gasoline. However, given two motors of the same size, the motor that run on ethanol is more powerful than the one that runs on gasoline. The reason for this is not very obvious. If the reader is confused, please email me and I shall send he/she the explanation. (coutinho@dim.fm.usp.br)
- 2) Modern motors are coated with special metals and ethanol do not cause any corrosion. The motors that run on ethanol are as durable as the ones that run on gasoline.
- 3) Modern motors can run on ethanol, gasoline or a mixture of any proportion of both, and presumably they can run as well with butanol.

Yours sincerely

Francisco A. B. Coutinho

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS

1 - Hidrólise de materiais lignocelulósicos

A matéria vegetal, também denominada de material lignocelulósico, é constituída basicamente por três substâncias principais, a Lignina, a Hemicelulose e a Celulose.

A Lignina é um polímero fenólico, derivado de álcoois aromáticos, que tem por função, conferir rigidez, impermeabilidade à água e resistência mecânica e microbiológica aos tecidos vegetais. A lignina é um sub-produto do processo de hidrólise que poderá ser utilizado como fonte de energia térmica.

A Hemicelulose e a Celulose são poli-carboidratos que podem ser convertidos em seus monômeros, pentoses e hexoses respectivamente, através da adição de água à molécula. Esta reação é conhecida como hidrólise e, para que a mesma ocorra, é necessária a presença de um catalisador.

Por várias décadas, a hidrólise eficiente de material lignocelulósico, a fermentação dos açúcares formados, as pentoses e as hexoses para produzir etanol comercialmente, têm sido um grande desafio técnico. As rotas mais conhecidas são a hidrólise catalisada por um ácido, denominada de hidrólise ácida, e a outra, por uma enzima, a hidrólise enzimática.

Várias plantas de hidrólise ácida foram instaladas durante a Segunda Guerra Mundial; processos catalisados por ácido diluído são ainda hoje usados na antiga União Soviética para produzir etanol e proteína unicelular, assim como o furfural. No entanto, as baixas taxas de conversão da celulose e da hemicelulose (50-60% do teórico) tornam economicamente inviável o uso destas plantas.

Os processos catalisados por ácidos concentrados, tem uma taxa de conversão com valores adequados mas, nestes processos, o custo de recuperação dos ácidos é muito alto. Todos estes processos operam em batelada.

Processos catalisados por enzimas são objeto da maior parte dos estudos efetuados atualmente a nível mundial; em princípio, por oferecerem maior conversão e um grande potencial de redução de custos a médio/longo prazo. Há várias opções de processos em estudo hoje, mas nenhum em fase comercial.

A enorme importância do desenvolvimento de processos de hidrólise, que sejam economicamente viáveis, está relacionada com a grande disponibilidade de material celulósico na maioria das regiões do mundo e no fato dos açúcares resultantes (hexoses e pentoses) serem matéria-prima adequada, não só para produção de etanol, mas de uma grande variedade de outros químicos. Também se busca valorizar a lignina residual, através do desenvolvimento de seus derivados.

2 - Hidrólise no Brasil - Uma Breve Resenha

Para o Brasil, a importância de possuímos diversos processos disponíveis é grande, pois os custos de produção de biomassa (por exemplo: resíduos da cana como o bagaço e a palha, resíduos agrícola, madeira plantada, gramíneas etc.) são os menores do mundo, portanto, a possibilidade de termos resultados viáveis é alta.

As pesquisas na área de produção de álcool de celulose por via ácida, tiveram início em 1977, na Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) - Lorena, tendo as atividades abrangido estudos em laboratórios, bancadas e escala-piloto. Os trabalhos foram continuados pela Faenquil, atualmente USP - Campus de Lorena, sendo este, o mais antigo grupo atuante no Brasil.

Outra pesquisa em hidrólise foi desenvolvida no Brasil em 1979, pela CODETEC - Companhia de Desenvolvimento Tecnológico, em conjunto com a Aços Villares e com a Fundação Universidade Estadual de Campinas, quando realizaram pesquisas visando o desenvolvimento do processo de hidrólise ácida (H_2SO_4), contínua do bagaço da cana-de-açúcar e de palha de arroz (Projeto HIDROCON).

Esses trabalhos foram descontinuados mesmo com o fato de os testes piloto apresentarem resultados promissores. Atingindo a escala-piloto, com uma unidade tendo operado desde outubro de 1981 até o final de 1983, foram atingidos rendimentos de sacarificação na faixa de 57% a 60%.

O processo *Scholler-Madison* Soviético, também foi implantado em escala industrial no Brasil à partir de 1980, através da COALBRA - Coque e Álcool de Madeira S/A. Com a importação da tecnologia soviética, construiu uma fábrica com capacidade de produção de 30.000 l/dia de etanol. Esta planta, não chegou a atingir a sua plena capacidade operacional, devido a fatores econômicos desfavoráveis, tendo

suas atividades encerradas em meados de 1987, quando se dedicava à produção de furfural.

Um projeto utilizando solvente orgânico, para extração da lignina, e ácido diluído, é desenvolvido pelo grupo Dedini desde 1980. As pesquisas iniciadas pela Dedini em laboratório, contaram com a parceria da Rhodia e se estenderam até 1996. À partir desta data, o desenvolvimento do processo teve continuidade pela Dedini e o CTC - Centro de Tecnologia Canavieira, contando com o apoio da FAPESP.

Originalmente o processo foi desenvolvido para um solvente orgânico baseado na mistura de acetona/água e depois, à partir de 1999, para etanol/água. O processo originado em patentes de *Lazlo Panzer*, foi totalmente reformulado para as condições Brasileiras e adaptado ao setor sucro-alcooleiro, tornando-se um novo conceito de tecnologia Organosolv patenteado pela Dedini, com o nome de Dedini Hidrólise Rápida - DHR.

O DHR passou por estágios de desenvolvimento em laboratório, em escala-piloto, até atingir o estágio atual de uma planta semi-industrial, denominada de Unidade de Desenvolvimento de Processo – UDP, com capacidade equivalente à 5000 litros de etanol por dia.

Diversas instituições brasileiras realizaram pesquisas, sendo que, algumas, ainda continuam os estudos e as investigações sobre o processo de produção de etanol. Essas investigações, por via enzimática de materiais ligno-celulósicos, sobre os pré-tratamentos e sobre os processos de fermentação dos açúcares, são obtidos por este processo de hidrólise, assim como sobre a produção de celuloses.

Seguem abaixo as equipes de pesquisa mais relevantes:

- Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT);
- Universidade de São Paulo (USP);
- Universidade Federal de Paraná;
- Fundação Universidade Estadual de Maringá;
- Universidade de Caxias do Sul;
- Universidade Federal de Rio de Janeiro;
- Universidade Federal de Ceará.

3 - O bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para a hidrólise

Identificamos o setor sucroalcooleiro como aquele que apresenta o maior potencial para implantação comercial da produção de etanol, à partir de hidrolisado de matéria lignocelulósica. Uma vez introduzida no setor sucroalcooleiro, esta tecnologia poderá ser estendida a outros setores industriais que, também, poderão gerar grandes volumes de resíduos sólidos de origem vegetal.

Como o setor sucroalcooleiro já produz etanol hidratado e anidro carburante, já possui as utilidades e a infra-estrutura para produção e estocagem do produto final, podendo esta estrutura ser partilhada com as novas unidades de hidrólise.

As matérias-primas disponíveis para hidrólise são: o bagaço da cana e os resíduos da colheita, os quais estão disponíveis em grande volume e próximos das instalações industriais, o que resulta em um baixo custo de oportunidade.

As usinas e destilarias são autosuficientes na geração de energia térmica, mecânica e elétrica, podendo ainda, gerar todas as utilidades e o excesso de bagaço que serão utilizados no processo de hidrólise. Possuem também, a infra-estrutura para tratamento de efluentes, líquidos, sólidos e gasosos, bem como os serviços de apoio à produção e as facilidades para estocagem e movimentação, tanto da matéria-prima, quanto do etanol final, assim como a de preparação, movimentação e estocagem do bagaço.

A grande maioria das usinas do setor já utilizam tecnologia avançada, tanto na área agrícola como na industrial, para a produção do etanol. Prova disto é que o custo de produção do etanol no Brasil é o menor em nível mundial.

A conjunção destes fatores, seguramente, resultará em uma elevada atratividade para a conversão do bagaço em etanol, que dificilmente poderá ser suplantada por outra matéria-prima de origem vegetal.

4 - O Bagaço da Cana e a Palha

A profissionalização do setor e o emprego de tecnologias mais eficientes nas usinas que produzem o etanol, à partir dos açúcares extraíveis da cana, está gerando grandes excedentes de bagaço, com potencial para que este excedente seja transformado em etanol, o que irá permitir aumentar significativamente a oferta deste

combustível, sem exigir um aumento proporcional das áreas de plantio. Nesta nova condição, o aproveitamento da cana será integral.

O bagaço da cana-de-açúcar é a fração de biomassa resultante após os procedimentos de limpeza, preparo (redução através de jogos de facas rotativas niveladoras e desfibramento através de jogos de martelos oscilantes) e extração do caldo de cana (através de ternos de moagem ou de difusores). Não é uma biomassa homogênea, apresentando variações em sua composição, assim como na sua estrutura morfológica, em função dos procedimentos de corte no campo e no processamento industrial.

No que diz respeito a sua composição, influem significativamente os seguintes fatores:

- A realização ou não do “despalhe” a fogo (*queima do canavial*), prévio ao corte;
- Os procedimentos de colheita e carregamento com maior ou menor arraste de terra, areia e resíduo vegetal, tais como corte manual, mecânico, cana picada e corte incluindo o ponteiro etc.;
- O tipo de solo onde a cana é cultivada (latossolos, solos arenosos, outros);
- Os diferentes procedimentos de limpeza da cana: a seco, por revolvimento em mesas, limpeza com lavagem por corrente de água e limpeza pneumática. Influem também a geometria e outros detalhes construtivos das mesas de revolvimento, assim como a relação de volume de água aplicada por tonelada de cana (caules após corte);
- A eficiência dos equipamentos de extração, influi diretamente sobre os açúcares residuais contidos no bagaço. O teor de extrato etéreo é maior, quanto menor for a percentagem de cana submetida à queima pré-corte.

As características morfológicas do bagaço, das quais as mais representativas são as dimensões e formas das partículas, estão associadas fundamentalmente aos processos de preparo e extração do caldo.

A tabela 1 reproduz a composição característica do bagaço, segundo estudos conduzidos no ICICDA.

Composição % (Base seca)	Bagaço	Fibra	Medula	Palha
Celulose	46,6	47,7	41,2	45,1
Pentosanos	25,2	25,0	26,0	25,6
Lignina	20,7	19,5	21,7	14,1
Organosolúveis	2-3			3,5
Aquosoluveis	2-3			
Cinzas	2-3			8
Umidade (do produto)	48-52			9,7

Tabela 1. Composição do Bagaço e a palha de cana de açúcar (segundo ICIDCA)

Nota: a) Pentosanas podem ser consideradas Hemiceluloses.

Examinando os valores da tabela 1, podemos concluir que o teor de umidade do bagaço se situa numa média de 50%, sendo esta uma característica do processo de compactação e desaguamento provocado pelos ternos das moendas (ou de desaguamento final associado aos difusores).

A fração de matéria mineral é, em sua maior parte, resultante de impurezas minerais arrastadas na cana (terra e areia), o restante pode ser computado pelas cinzas constitutivas da planta e os metais ferrosos e pesados decorrentes do desgaste dos equipamentos de preparo e extração. A matéria mineral ou as cinzas no bagaço oscilam entre 1,6 e 5,0 %.

Estudos muito aprofundados (Souza, Schuhardt), abordando procedimentos de deslignificação e fracionamento do bagaço, apresentaram dados sobre a composição das três frações que compõem o bagaço: hemicelulose (pentosanas), celulose e lignina. Os estudos deste grupo constituem uma referência de partida para o desenvolvimento de um processo de sacarificação da biomassa da cana-de-açúcar: bagaço integral ou suas frações fibra, medula e os resíduos da colheita como folhas, pontas etc.

Os dados apresentados por estes autores (tabela 2), comprovam resultados obtidos anteriormente, [1], [3] assim como o fato que, tanto para hemicelulose como

para celulose, as variações de seus teores no bagaço são relativamente pequenas de uma variedade de cana a outra ou, de região para região.

Na composição da biomassa da cana, existe um predomínio da holocelulose, (celulose + hemicelulose), seguido pela lignina. A outra fração significativa é a dos extraíveis em solventes orgânicos (éter etílico e benzeno), constituída fundamentalmente pela película protetora de ceras que impermeabiliza o caule da cana.

Um perfil mais realístico do teor de açúcares recuperáveis é apresentado na tabela 3, descontando grupos acetil e outros não-açúcares associados à hemicelulose e quantificando a fração de hexoses presente nesta.

Componente do Bagaço	%
Holocelulose	77,8
Lignina insolúvel em ácido	20,4
Lignina solúvel em ácido	1,4
Solúveis em etanol benzeno (II)	5,4
Solúveis em água quente (III)	10,2
Cinzas (I)	3,3
Ácido urónico (como anidrido)	4,2

- (I) Em relação ao bagaço não extraído, livre de umidade
 (II) Em relação ao bagaço não extraído e não corrigido para cinzas, livre de umidade.
 (III) Em relação ao bagaço extraído em etanol benzeno, livre de umidade.

**Tabela 2.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA.
 Segundo Sousa (1984), procedimento organosolv**

Polissacarídeos de:	%(I)	%(II)
Glicose (hexose)	42,9	60,8
Xilose (pentose)	23,1	32,8
Arabinose (hexose)	3,3	4,7
Galactose (hexose)	1,2	1,7
Total	70,5	100

- (I) No bagaço moído, extraído, livre de umidade e não corrigido de cinzas.
 (II) Em relação ao total de carboidratos.

**Tabela 3. TEORES DE CARBOIDRATOS NO BAGAÇO.
 Segundo Sousa (1984).**

Os estudos de Souza e Rodriguez [6] e Silva e Schuchardt [7] nos permitiram formular um **bagaço padrão** (Tabelas 2 e 3), com uma composição química que permite quantificar o potencial de aproveitamento do bagaço na hidrólise.

Componentes	%
Glicose	19,50
Xilose	10,50
Arabinose	1,50
Galactose	0,55
Lignina	9,91
Organosolúveis	2,70
Açúcares redutores	1,85
Ácidos urónicos	1,91
Cinzas	1,60
Umidade	50,00
Hexoses totais	20,04
Pentoses totais	12,00

Tabela 4. Bagaço padrão (composição calculada)

A análise granulométrica do bagaço depende de vários fatores, já citados anteriormente, podendo ser considerado médios, os seguintes valores:

- Fibras acima de 25 mm: 5 a 10%
- Fibras entre 5 e 25 mm: 30 a 50%
- Finos entre 1 a 8 mm: 5 a 10%
- Medula ou bagacilho: 35 a 45%

Os resíduos da colheita constituídos pelas folhas verdes, as folhas secas e o ponteiro da cana, constituem também uma fonte de matéria-prima lignocelulósica.

Atualmente, as usinas de açúcar e destilarias, não recuperam os resíduos da colheita, que são em parte queimados no procedimento por “despalhe” a fogo da cana, em parte empregados como cobertura do terreno e o restante, em excesso, incinerado no campo. Esta situação irá se modificar em função da mudança nas práticas de corte e colheita, com a gradativa eliminação do “despalhe” a fogo em

atenção ao cronograma de redução do impacto ambiental das queimadas, disponibilizando, desta forma, um maior volume de matéria-prima para a hidrólise. O volume excedente dos resíduos da colheita, comumente chamado de palha, será de até 50% da palha existente na cana, ou seja, um sexto da energia total contida na cana.

A composição aproximada deste resíduo para outras regiões canavieiras, está descrita na bibliografia [1] e [3], porém não se dispõe de valores típicos característicos para o Brasil, que poderão diferir dos apresentados na tabela [1], que provêm de determinações realizadas em Cuba.

A composição da palha apresenta certa semelhança com o bagaço, no que diz respeito à celulose e hemicelulose. Difere no conteúdo menor de lignina, que é aproximadamente 30% menor que o do bagaço, ou as frações que o compõem.

Outra característica importante para um aproveitamento da palha para hidrólise, é seu elevado teor de cinzas, que é aproximadamente o dobro do bagaço.

Quanto ao potencial de palha disponível, segundo estudos feitos pelo CTC [GEF], dependendo dos procedimentos de colheita, é possível recuperar um teor de biomassa seca equivalente a 14% da massa da cana (caules colhidos), entregues à Usina.

5 - Disponibilidade de bagaço e palha para os processos hidrolíticos

Atualmente as usinas e destilarias não recuperam a palha, todavia, já existem algumas usinas que estão iniciando o processo de coleta e tratamento da palha, a nível experimental.

A disponibilidade de bagaço está atrelada a eficiência energética da Usina. Atualmente o excedente de bagaço disponível para hidrólise ou outros usos, se situa entre 7 e 10% do bagaço total (aproximadamente 280 kg de bagaço por tonelada de cana). O restante do bagaço obtido no processamento da cana é empregado como combustível primário na geração de vapor e energia elétrica. Esta condição, se dá em Usinas com destilaria anexa, e que, operam ciclos de geração de vapor e energia com níveis de pressão de 21 bar.

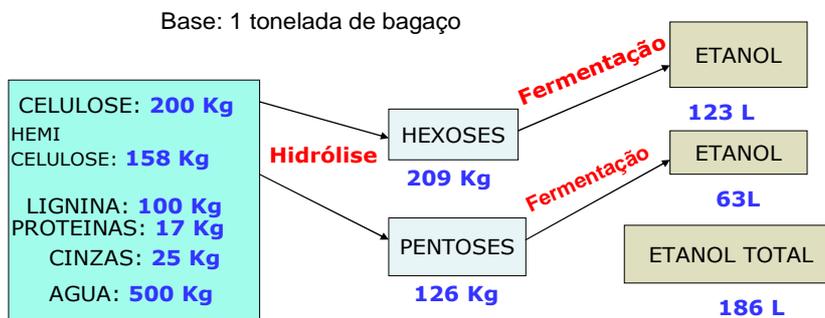
Excedentes de bagaço entre 30 e 50% do total do bagaço obtido no processamento da cana, podem ser atingidos através da otimização do sistema de produção de vapor e energia elétrica da usina, requerendo a geração de vapor na pressão de 65 a 80 bar e empregando turbinas e geradores de alta eficiência.

Excedentes superiores poderão ser obtidos com o aproveitamento da palha, sendo estimados que poderão atingir valores de até 75% do bagaço gerado.

6 - Potencial de transformação do bagaço em açúcares redutores e etanol

A transformação estequiométrica do bagaço padrão, e seu potencial máximo de produção de etanol, são apresentados na figura X. Para este cálculo, são considerados unicamente os açúcares redutores potencialmente recuperáveis da hemicelulose e da celulose.

Figura X. Potencial de transformação do bagaço de cana em etanol pela hidrólise



7 - Etapas do processo de hidrólise

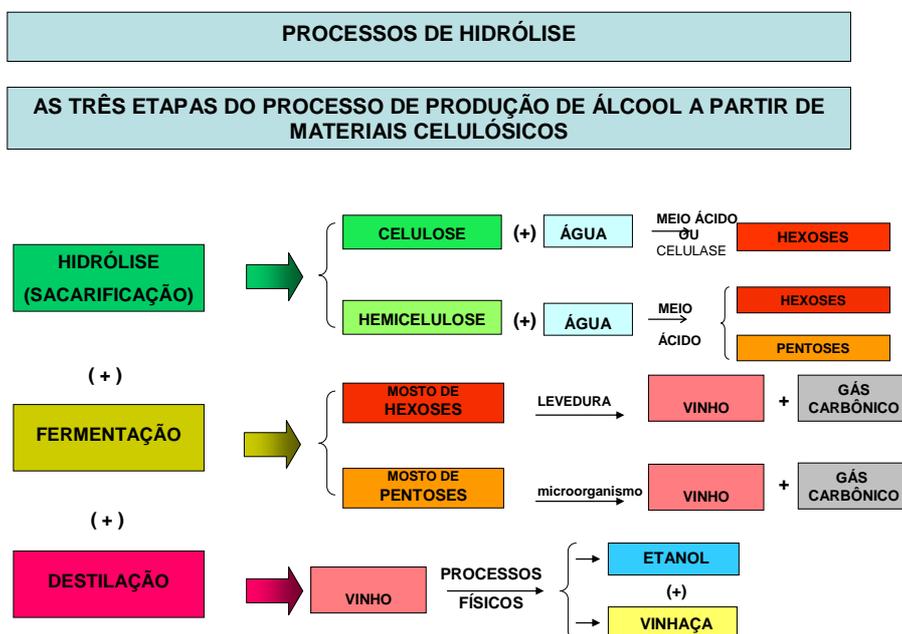
Uma tecnologia de hidrólise inovadora deverá apresentar máxima conversão de celulose e hemicelulose em açúcares e destes, em etanol final. Deverá também apresentar produtividade alta e baixo consumo de energia térmica e eletro-mecânica, assim como prescindir do emprego de produtos químicos perigosos e evitar danos ao meio ambiente, considerando: potencial poluidor, emissões e geração de efluentes, sólidos, líquidos e gasosos. Os investimentos de implantação e o custo de produção,

deverão ser os mínimos possíveis e compatíveis com o valor de venda do álcool carburante ou anidro.

Para atender os critérios acima expostos, a tecnologia de hidrólise deverá ter as seguintes características:

- Empregar um estágio inicial de pré-tratamento físico-químico do material lignocelulósico, para acelerar as reações de conversão de hemicelulose e celulose a açúcares;
- Conversão do material lignocelulósico assistida por catálise via ácido diluído ou enzimas;
- Etapas de fermentação alcoólica com microorganismos que metabolizem as hexoses e pentoses;
- Destilação para recuperação do etanol (destilação e retificação para AEHC) e absorção em peneiras moleculares para obtenção de AEAC.

A figura Y apresenta os fundamentos do processo de conversão dos materiais ligno-celulósicos em etanol através da hidrólise.



Todas as tecnologias de hidrólise requerem um tratamento físico preliminar de eliminação de impurezas e preparo do material lignocelulósico por redução do tamanho das partículas a tratar. Esta redução de tamanho, traz como vantagem o aumento da superfície específica do material, acelerando assim, a reação de hidrólise.

Uma das vantagens do bagaço comparado com outros materiais lignocelulósicos, é a de já estar semi-preparado e ter baixo teor de umidade.

É uma tendência geral nos processos a introdução de um pré-tratamento físico-químico ou químico, para facilitar a hidrólise propriamente dita e atingir altas taxas de sacarificação, baixa formação de subprodutos indesejáveis e elevado coeficiente de conversão dos celulósicos em carboidratos monômeros.

Os processos de pré-tratamento mais comuns são:

- O craqueamento com vapor (*steam explosion*): a biomassa é submetida a uma exposição a vapor vivo, até atingir uma temperatura elevada (180-240°C), por tempos de permanência curtos (10 segundos a 5-10 minutos) e, a seguir, efetua-se uma descompressão instantânea. O produto final apresenta: hidrólise parcial da hemicelulose, fusão da lignina e diminuição do grau de polimerização da celulose. A performance do processo de craqueamento com vapor, pode ser melhorada quando o material recebe uma impregnação prévia com ácido sulfúrico diluído;
- O Processo Organosolv, que deslignifica o material ligno-celulósico, empregando solventes orgânicos recuperáveis, capazes de remover a lignina;
- O Pré-tratamento por aquecimento da biomassa em presença de ácido diluído, numa relação de 1 a 3 % da biomassa seca e a temperaturas de até 200 °C por curto tempo, da ordem de segundos. Nestes processos, a conversão da hemicelulose é eficiente e conduz a uma alta recuperação dos carboidratos monômeros. A biomassa tratada por estes procedimentos, apresenta uma melhor digestibilidade ácida ou enzimática.

As desvantagens destes tratamentos estão associadas à necessidade de requerer um pós-tratamento de neutralização da acidez com calcário, gerando como resíduo o gesso. A recuperação do gesso gerado pelos processos, utilizando ácido sulfúrico, é complexa e, o seu descarte, representa um problema ambiental sem solução adequada até hoje.

8 - Processos hidrolíticos

Os processos em desenvolvimento para conversão da biomassa de natureza lignocelulósica em açúcares redutores e produção final de etanol, podem ser agrupados em três categorias principais:

- Processos que empregam ácidos concentrados;
- Processos catalisados por ácidos diluídos;
- Processos enzimáticos.

Os processos por ácido concentrado empregam ácido sulfúrico como agente de pré-tratamento, seguido pelo estágio de hidrólise com ácido diluído. O ácido concentrado desfaz a estrutura cristalina da celulose. Assim que a estrutura da celulose passa ao estado amorfo, torna-se possível a sua transformação completa e rápida em açúcares redutores, empregando condições não muito severas de reação. O rendimento obtido é alto, porém o processo exige um investimento elevado em equipamentos. A recuperação do ácido sulfúrico exige consumo energético elevado. A operação em presença de um ácido forte, provoca corrosão intensa e, conseqüentemente, problemas nos equipamentos, os quais requerem ligas especiais. A etapa de hidrólise gera subprodutos de reação indesejáveis, tais como: ácidos orgânicos de baixo peso molecular e compostos furânicos e fenólicos, que inibem a fermentação alcoólica.

Os processos que empregam ácidos diluídos, em geral, utilizam como catalisador o ácido sulfúrico diluído a 0,1-0,7% ou o ácido clorídrico. A hidrólise, acontece em dois estágios para maximizar os rendimentos em açúcares redutores provenientes da hemicelulose e da celulose. O primeiro estágio é realizado em condições intermediárias para hidrolisar a hemicelulose, enquanto que o segundo, operando em condições mais severas, converte a celulose. São necessários estágios de pré-tratamento para desestruturar as ligações entre a celulose e a lignina, podendo ser estes: craqueamento com vapor, amônia, dióxido de enxofre, dissolução da lignina em solventes orgânicos ou álcalis fortes.

Os processos enzimáticos empregam celulose como biocatalisador de hidrólise, que requer condições brandas, temperaturas próximas a 50°C, pH na faixa 4,5-6,0 e operação nas pressões atmosféricas, permitindo ainda, conversões superiores às obtidas pela hidrólise química. Menor destruição de açúcares e menor acúmulo de inibidores de

fermentação, são outras das vantagens deste processo. As principais barreiras aos processos enzimáticos são: o custo muito elevado da enzima celulose e o longo tempo para se obter altos rendimentos; um provável alto consumo energético para manter os grandes volumes agitados e aquecidos por 48 a 96 horas, também torna-se uma barreira.

A etapa de fermentação alcoólica da fração de hexoses no licor de hidrólise é feita por uma linhagem selecionada de levedura conhecida como *Sacharomyces cerevisiae*, sendo que, o maior problema encontrado, é a inibição do metabolismo da levedura pelos subprodutos gerados durante o pré-tratamento e a hidrólise.

O vinho final da fermentação, contendo o etanol, passa por estágios de destilação e retificação, para se obter o Etanol Hidratado Carburante (AEHC). Passa ainda, por um estágio adicional de destilação azeotrópica ou extrativa/absorção, para obter o Etanol Anidro Carburante (AEAC).

9 - Processos Organosolv

Estes processos são originários da indústria da celulose. O propósito dos mesmos é de deslignificar a madeira, empregando solventes orgânicos recuperáveis, capazes de remover a lignina, eliminando o emprego de reagentes químicos agressivos, tais como a soda cáustica, o sulfito e outros.

A primeira adaptação desta tecnologia como auxílio na hidrólise, surgiu no Canadá, empregando acetona como solvente. Mais recentemente, processos empregando metanol e etanol estão sendo levados à prática.

Os processos se baseiam no cozimento da biomassa lignocelulósica com o solvente Organosolv, à elevada temperatura e pressão, e posterior recuperação da celulose e da lignina. O solvente orgânico é removido e recuperado por evaporação e destilação, sendo reciclado no processo.

Os processos Organosolv se mostram muito eficientes no pré-tratamento que antecede à hidrólise. Entendemos que os mesmos têm grande potencial, quando seguidos pela etapa de hidrólise (ácida ou enzimática), ou quando a hidrólise ácida é realizada simultaneamente.

Os aspectos a serem resolvidos são:

- Evitar decomposição ou reação química do solvente orgânico;
- Desenvolver método de recuperação da fase orgânica e dos sub-produtos com baixo consumo energético e pequenas perdas do solvente;
- Evitar perdas físicas do solvente, principalmente nos solventes de volatilidade alta, ou perdas por arraste com o licor hidrolítico final.

Considerando que o tratamento é eficiente para a remoção da lignina, gerando uma celulose muito susceptível ao ataque posterior, o desenvolvimento deste processo deve ser direcionado para a procura de novos solventes, que permitam otimizar as condições de pré-tratamento, reduzindo as perdas e o consumo energético.

O processo DHR da Dedini, em teste em escala de demonstração, já tendo suplantado a escala piloto, é um exemplo deste processo no qual o solvente é uma mistura etanol-água acidificada, como meio de hidrólise, o qual passaremos a comentar no próximo item.

Processo de hidrólise ácida diluída de matérias ligno-celulósicas (bagaço e palha de cana-de-açúcar) em solvente aquo-orgânico, para obtenção final de etanol combustível DHR, da Dedini Indústrias de Base S.A.

Os estudos para desenvolvimento desta tecnologia foram iniciados pelo grupo Dedini e agora continuados através de uma parceria entre Dedini, Copersucar e apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (Fapesp). O processo está patenteado em mais de 20 países.

O processo DHR emprega a tecnologia Organosolv, combinando simultaneamente em um só estágio de reação, o pré-tratamento e a hidrólise catalisada com ácido sulfúrico diluído.

O processo se caracteriza pelo emprego de um solvente aquo-orgânico, que dissolve eficientemente a lignina, expondo a celulose a um ataque mais efetivo pelo ácido.

Numa combinação adequada de altas temperaturas e curto tempo de reação, consegue-se que a sacarificação ocorra rapidamente. Vários solventes foram testados, porém o baixo custo e a disponibilidade de etanol, levaram à escolha de uma mistura de aproximadamente 75 % de etanol e 25% de água, que apresenta bom desempenho de

dissolução. O processo foi testado inicialmente numa unidade piloto projetada, para uma capacidade de 20 kg/h de bagaço.

O pré-tratamento e a sacarificação final, são realizados em um único reator, onde o bagaço, o solvente aquo-orgânico e o H₂SO₄, a 98% numa relação 100:600:0,1 são submetidos a uma pressão de 25/28 Bar e a uma temperatura de 180/200° C. O tempo de reação é muito curto, da ordem de alguns minutos.

A dissolução da lignina e hidrólise da hemi-celulose e celulose, ocorrem simultaneamente. A reação é imediatamente interrompida por resfriamento através de uma expansão isoentalpica (evaporação *flash*), evitando a degradação dos açúcares formados.

O licor Organosolv já resfriado, é encaminhado para a destilação, onde o etanol é recuperado no topo da coluna, sendo que, do fundo da mesma, a lignina precipitada e um licor aquoso contendo os açúcares é retirado.

O processo operou durante vários anos em escala de bancada. Os resultados atingidos neste estágio (tabela .AA) justificaram a passagem de escala para uma Unidade de Demonstração.

10 - Tabela AA - Dados de desempenho do Processo DHR obtidos em bancada

Rendimento global, em ART (Açúcar Redutor Total)	54 %
Rendimento após a estabilização, em ART	59 %
Rendimento de fermentação	89%
ART máximo, no hidrolisado, em gramas por litro	80

O licor final tem título elevado de açúcares (7 a 8 %), o que sinaliza menor consumo energético e de investimentos em capital fixo. O consumo energético requerido para operar o processo é baixo, em termos comparativos, e com a otimização do sistema, poderá ser diminuído expressivamente. Os cálculos econômicos realizados, indicam que, atingindo 100 litros de etanol por tonelada de bagaço, o processo deverá ser economicamente factível.

A Dedini Indústrias de Base, Dedini Agroindustrial e a Cooperativa de Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo — Copersucar, com o apoio financeiro da FAPESP, implantaram uma Unidade de Desenvolvimento de Processos —

UDP, em escala semi-industrial, com capacidade de processar 2000 kg/hora de bagaço ou o equivalente a 5.000 litros por dia de etanol.

No estágio atual, o processo está sendo demonstrado e otimizado na UDP. Os resultados até agora obtidos são positivos. A conversão global de ART atingiu próximo de 60%, havendo expectativas de melhorar ainda mais este valor na unidade piloto, sendo a meta proposta atingir 80-85% de conversão.

Durante 2003 e 2004, foi desenvolvida em escala de bancada e, à partir dos dados de um estudo preliminar em escala de laboratório, a fermentação alcoólica combinada de mostos de cana com o licor hidrolítico. Esta estratégia, permitiu eliminar os tratamentos químicos de purificação de licor hidrolítico para fermentação, no caso de unidades de hidrólise que irão operar simultaneamente com destilarias anexas ou autônomas, que empreguem açúcares extraídos da cana.

A fermentação de licor hidrolítico, inicialmente desenvolvida em laboratório e bancada, irá ser testada neste ano de 2007 ou em 2008, seguindo a mesma estratégia de compor um mosto de fermentação formulado com caldo, xarope ou mel de cana-de-açúcar e licor hidrolítico, em uma proporção tal que o nível de inibidores de fermentação, não impeça a realização desta.

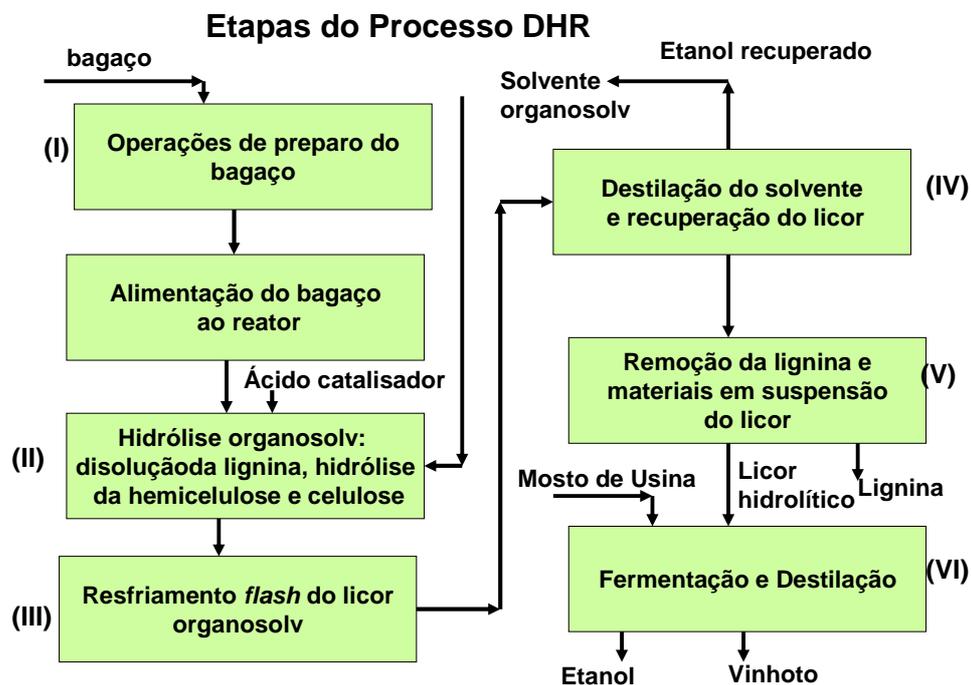
Os testes de fermentação serão feitos em escala industrial, com incorporação do licor hidrolítico numa fermentação alcoólica industrial.

11 - Etapas do Processo DHR

O diagrama de blocos MM e o fluxograma NN ilustram as etapas do processo DHR que são apresentadas na seqüência:

- I. O bagaço requer operações físicas para remoção de matéria mineral inerte: terra, areia, partículas magnéticas e material estranho. Requer também a separação de frações por tamanho, para melhor eficiência no pré-tratamento e na hidrólise.
- II. O pré-tratamento do material e a hidrólise, são realizados simultaneamente em um único reator contínuo.
- III. O resfriamento rápido do licor Organosolv, permite controlar as reações secundárias de decomposição das pentoses a furfural, e das hexoses a 5-hidroximetilfurfural etc.

- IV. Uma destilação separa o etanol no topo e este retorna ao processo. A lignina precipita à medida que a fase orgânica vai diminuindo seu teor em etanol, sendo recolhidos no fundo da coluna um licor de hidrólise com os açúcares e a lignina.
- V. A matéria em suspensão (lignina predomina) é removida do licor para não interferir na fermentação.
- VI. Nesta primeira versão do processo DHR, o licor de hidrólise é fermentado junto com o misto de caldo, xarope e mel da Usina, dispensando tratamentos de remoção de produtos secundários da hidrólise que inibem a fermentação.



12 - Resultados parciais atingidos na UDP

O projeto, implantação e operação da unidade têm permitido atingir resultados animadores, no que diz respeito à expectativa de atingir uma tecnologia comercial.

Foram realizados os testes pré-operacionais e a unidade foi colocada em operação, tendo sido implantadas algumas alterações e adaptações ao projeto original, para operar a UDP de forma contínua e estável a uma taxa de alimentação de 2000 kg/h de bagaço, como prevista no projeto de engenharia.

A unidade foi adequada para operação sem riscos, com solvente inflamável e explosivo, a temperaturas de 180-200° C e pressões de 20-25 Bar.

O procedimento de fermentação do licor de hidrólise diluído com mosto de açúcares de caldo, foi comprovado em escala de bancada, restando agora sua comprovação em escala industrial.

13 - Expectativas da hidrólise DHR

O processo DHR tem a seu favor uma tecnologia de pré-tratamento eficiente, combinada com hidrólise por ácidos diluídos que, se atingir a meta de 100 litros de etanol por tonelada de bagaço, poderá se viabilizar. Soma-se isto a escala de teste, a integração com a usina fornecedora de utilidades, a fermentação integrada com a fermentação de mostos de cana, o que reduz a inibição.

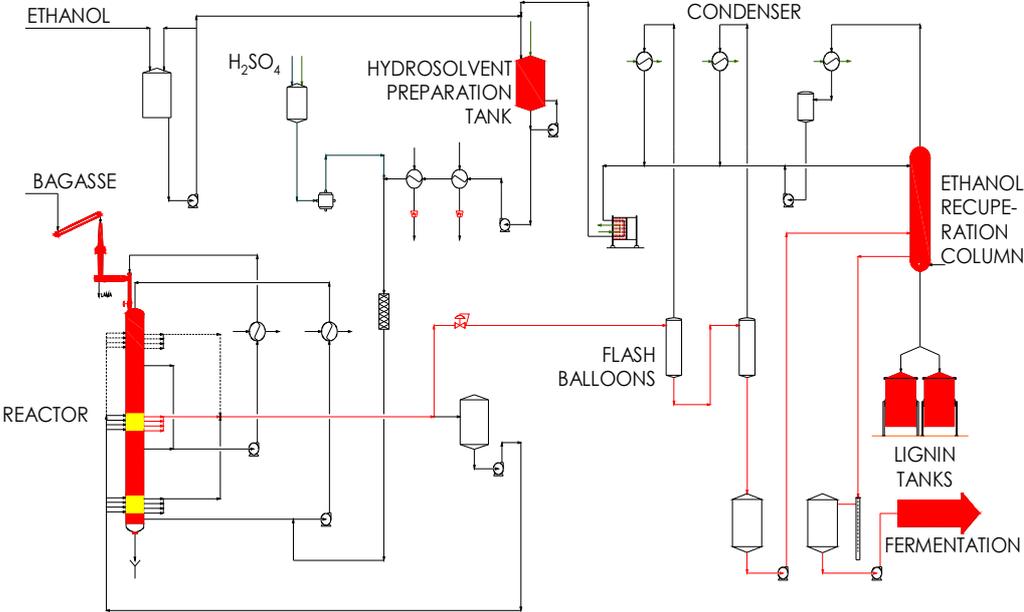
A continuidade do trabalho se dará pela futura implantação de uma Unidade Industrial Pioneira, prevista para processar bagaço equivalente a uma produção de 60.000 litros de etanol por dia.

A implantação comercial da hidrólise irá provocar um aumento de produção de etanol adicional, sem requerer expansão da área de cultivo, podendo a produção passar dos atuais 6.000 litros de etanol por hectare, para até 9.000.

O desenvolvimento está sendo realizado com autonomia tecnológica e as unidades industriais serão construídas com tecnologia inteiramente nacional, havendo potencial de fabricação de plantas para outros países produtores de cana. Trata-se de uma tecnologia relativamente simples, que poderá ser incorporada facilmente pela Agroindústria de cana-de-açúcar.

O Bagaço e a palha da Agroindústria Sucroalcooleira, irão constituir uma fonte importantíssima de matérias-primas, para aumentar a produção de etanol carburante.

Fluxograma simplificado do Processo DHR



Nova série NAIPPE Cadernos

1 – Elementos para uma proposta alternativa para o desenvolvimento do capitalismo no Brasil

(Frederico Jayme Katz)

2 - O Setor Sucroalcooleiro e o Domínio Tecnológico

(Paulo Augusto Soares / co-autoria: Carlos Eduardo Vaz Rossell)

3 - Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv

(Paulo Augusto Soares / co-autoria: Carlos Eduardo Vaz Rossell)

OBJETIVOS DO NAIPPE/USP

Desenvolver pesquisas sobre temas relacionados com estratégias, políticas estratégicas, acompanhamento e avaliação de políticas em áreas estratégicas, análise dos processos de decisão em áreas estratégicas, de suas dimensões institucionais e administrativas, dos processos de divisão em áreas estratégicas e avaliação dos planos governamentais;

Promover e estimular a agregação de estudiosos e pesquisadores dos mais diferentes campos do conhecimento científico, relacionados aos seus objetivos;

Estimular a realização de pesquisas interdisciplinares, criando, para tanto, condições materiais e institucionais favoráveis à maior interação entre as diferentes unidades da universidade;

Promover encontros, sob a forma de conferências, seminários, colóquios e congressos;

Organizar um centro de documentação e um banco de dados necessário ao desenvolvimento de pesquisa operacional, relacionada aos seus objetivos;

Fomentar a divulgação de resultados de pesquisas, bibliografias especializadas, boletins e outros informes assemelhados.