



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Carina Correia Marques

**PROJETO PRELIMINAR DE UMA UNIDADE DE  
PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR  
DE BIOMASSA FLORESTAL**

Projeto

Orientado por:

Henrique Joaquim Oliveira Pinho, Professor Adjunto

Projeto apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento

dos requisitos necessários à obtenção do grau de

Mestre em Tecnologia Química



Dedico este trabalho ao meu filho Miguel e ao meu marido Rodrigo por todo o apoio e  
coragem que me deram durante esta caminhada.  
À minha família por me incentivar sempre que precisei







## RESUMO

O presente trabalho consiste num projeto preliminar de uma unidade industrial de produção de bioetanol a partir da biomassa florestal. Escolheu-se este tema pela importância que a floresta tem para o território Nacional.

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de várias etapas fundamentais de um projeto que permitirá perceber, analisar e avaliar a viabilidade do mesmo. Visto não existirem unidades deste tipo em Portugal, a parte técnica baseou-se no estudo do processo usado pela Petrobras, localizada no Brasil.

Os balanços de massa são realizados a todos os equipamentos do processo embora se façam várias aproximações ao longo do mesmo. Pelos balanços de massa obtém-se uma produção de cerca de 9295 Kg de etanol por dia partindo de uma base de cálculo de 100 toneladas por dia de biomassa. Considerando que a unidade opera 330 dias por ano, a produção anual é de aproximadamente 3067 toneladas que correspondente a cerca de 6% da procura nacional em 2014.

Uma boa escolha das operações e dos equipamentos é imprescindível para que o rendimento do processo seja o mais elevado possível. O pré-tratamento conduz a maior eficiência das enzimas na hidrólise permitindo maior conversão dos açúcares em glicose e a deslenhificação consiste na eliminação da lenhina presente na celulose que atua como inibidor do processo fermentativo.

Os balanços de energia foram feitos aos equipamentos onde se verificou variações significativas de temperatura. Foi necessário arrefecer correntes de entrada para que a temperatura não interfira-se negativamente na etapa a jusante. Confirmando-se que nos três permutadores de calor houve libertação sob a forma de calor, sendo a maior no permutador 1, com – 154,75 KW, como era de esperar não tivesse este a maior variação de temperatura.

O dimensionamento dos equipamentos foi projetado de acordo com o processo, tendo sido estimados os valores ou as dimensões características dos principais equipamentos.

Com a realização de um estudo breve de viabilidade económica do projeto pode concluir-se que o investimento inicial ronda os 8325000,00 € e, após estimativa do valor médio dos fluxos gerados pelo investimento (cash-flows), o período de retorno será de aproximadamente 7 anos e que a taxa interna de rentabilidade do projeto cerca de 13%.

**Palavras-chave:** Biomassa, Petrobras, Etanol, Fermentação.



## **ABSTRAT**

This work consists of a preliminary design of an industrial unit of bioethanol production from forest biomass. This subject was chosen by the importance that the forest has for the country.

The objective of this work consists in the development of several fundamental steps of a project that will allow to understand, analyze, and evaluate the feasibility of the proposed process. Because there are no units of this kind in Portugal, the technical part was mainly based on the study of the process used by Petrobras in Brazil.

Mass balances are made to all process equipment while making several approaches and simplifications. Starting mass balance calculations from a base of 100 tonnes raw-material per day, daily ethanol production is of about 9295 Kg. Since the unit operates 330 days per year, the annual production is around 3067 tons, which is about 6% of the estimated national demand in 2014.

A good choice of equipment and operational conditions is essential to the best performance of the global process. Pre-treatment leads to greater efficiency in hydrolysis enzymes allowing greater conversion of sugars into glucose and the lignin elimination show to be essential for the fermentation process.

Energy balances were made to equipment where there have been significant variations in temperature. It was necessary to cool some input streams to temperatures that not to interfere negatively in the downstream steps. Confirming that in the three heat exchangers there was liberation of energy, being the largest in the exchanger number 1, which heat to be removed was – 154,75 KW.

The sizing of equipment is designed according to the process. Volumes or main characteristics were estimated for the principal equipment.

From a preliminary study of project economic viability can be concluded that the initial investment is approximately € 8325000. Estimating the cash flows generated by the investment, the payback period will be approximately 7 years and the project internal rate of return is 13%.

**Keywords:** Biomass, Petrobras, Ethanol, Fermentation.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar por todo o apoio prestado ao docente Henrique Joaquim Oliveira Pinho na elaboração deste Projeto que, perante as dificuldades que um trabalho a este nível impõe e devido ao tempo limitado que tinha para o elaborar, nunca deixou de me apoiar dispensando auxílio sempre que solicitado por mim.

Ao corpo docente que integra o Mestrado em Tecnologia Química por todos os ensinamentos transmitidos ao longo deste curso, seriedade, respeito e compreensão que sempre demonstraram pelos alunos. Agradeço em especial aos docentes e colegas, pela adaptação ao horário de forma a poder acompanhar o maior número de aulas, possibilitando acompanhar a matéria lecionada diariamente.

Agradeço ao Senhor Diretor João Patrício, por me ter concedido adiar a data de entrega deste trabalho, caso contrário não teria tempo de o terminar.

Agradeço à Ana Margarida e à Vera Landim por todo o apoio que me deram e um muito obrigado pelas colegas e amigas que são!

Agradeço muito especialmente ao meu filho, que hoje ainda não entende bem o porquê da mãe ainda estudar, ao mesmo tempo que ele se encontra a iniciar o seu percurso escolar, mas foi nele que muitas vezes encontrei forças para seguir em frente! Ao meu marido que sempre disse que acreditava que eu ia conseguir e nunca me deixou desistir! Aos meus pais e irmãos, bisavós, sogra e tio, cunhada e cunhados, um muito obrigado pois sem a ajuda deles não teria tido possibilidade de estudar a noite, pois não teria quem ficasse com o Miguel.

Agradeço ainda aos elementos da Direção do SerQ, onde trabalho, em especial ao Professor Alfredo Dias, ao Doutor Paulo Luís e ao Engenheiro Saporiti, por me terem concedido alguns dias de férias a fim de ter tempo para terminar o Projeto Final de Mestrado!

A todos o Muito Obrigado!



# ÍNDICE

RESUMO .....	VII
ABSTRAT .....	IX
AGRADECIMENTOS .....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIX
ÍNDICE DE TABELAS .....	XXIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	XXV
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XXVII
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Etanol.....	2
1.1.1. Processo de obtenção de etanol .....	4
1.2. Biocombustíveis.....	4
1.2.1. Tipos de biocombustíveis.....	5
1.3. A floresta portuguesa .....	7
1.3.1. Evolução da floresta portuguesa e comparação com a Europa .....	8
1.3.2. A importância da Floresta na atividade económica de Portugal .....	8
1.3.3. Detioração das florestas e incêndios .....	9
1.4. A biomassa.....	10
1.4.1. Tipos de biomassa .....	10
1.4.2. Vantagens e desvantagens do uso de biomassa florestal.....	12
1.4.3. Centrais de Biomassa em Portugal.....	13
1.5.1. Componentes macromoleculares.....	15
1.5.1.1. Celulose .....	15
1.5.1.2. As hemiceluloses .....	17
1.5.1.3. Lenhina .....	18
2. ANÁLISE DE MERCADO .....	21

2.1. Perspetiva Global.....	21
2.2. Panorama nacional.....	25
2.2.1. Estudo realizado pelo Instituto Nacional de Estatística – INE .....	25
2.2.2. Estimativa de consumo de etanol através de dados estatísticos. ....	26
2.2.3. Estudo realizado pela Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis – ENMC .....	29
3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL.....	31
3.1. Produção de Bioetanol .....	31
3.1.1. Petrobras no Brasil .....	32
3.1.2. Biocombustíveis de segunda geração .....	33
3.2. Pré-tratamentos físicos .....	34
3.2.1. Fragmentação mecânica.....	34
3.2.2. Extrusão .....	35
3.2.3. Irradiação .....	35
3.3. Pré-Tratamentos físico-químicos.....	35
3.3.1. Explosão a vapor com adição de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou SO <sub>2</sub> .....	35
3.3.2. Explosão a vapor.....	36
3.3.3. Explosão de fibras com amoníaco (AFEX) .....	37
3.3.4. Água líquida sobreaquecida .....	38
3.4. Pré – Tratamento Químico .....	39
3.4.1. Pré - Tratamento Alcalino .....	39
3.4.2. Pré - Tratamento ácido.....	40
3.4.3. Pré - Tratamento com líquidos iónicos .....	41
3.5. Pré - Tratamentos biológicos .....	42
3.6. Hidrólise de Materiais Lenho-celulósicos .....	42
3.6.1. Hidrólise química.....	42

3.6.1.1.	Hidrólise com ácido concentrado.....	43
3.6.1.2.	Hidrólise com ácido diluído.....	43
3.6.2.	Hidrólise enzimática.....	44
3.7.	Fermentação.....	45
3.7.1.	Microrganismos envolvidos na fermentação do etanol.....	45
3.8.	Destilação.....	46
3.9.	Descrição do Processo de Bioetanol.....	47
3.9.1.	Pré-Tratamento físico – Fragmentação Mecânica.....	47
3.9.2.	Pré-tratamento com ácido diluído.....	48
3.9.3.	Deslenhificação da lenhina.....	50
3.9.4.	Hidrólise enzimática.....	50
3.9.5.	Fermentação.....	52
3.9.6.	Centrifugação.....	54
3.9.7.	Destilação.....	54
3.10.	Diagrama de Blocos.....	57
4.	BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA.....	61
4.1.	Balanços de Massa.....	61
4.1.1.	Balanço de massa ao reator 1.....	63
4.1.2.	Balanço ao Reator 2 – Deslenhificação.....	64
4.1.3.	Balanço de massa à Prensa 1.....	67
4.1.4.	Balanço de Massa ao Tanque 1 - Neutralização.....	68
4.1.5.	Balanço de massa ao Filtro de Prensa 2.....	71
4.1.6.	Balanço de massa ao Reator 3 – Hidrólise Enzimática.....	72
4.1.7.	Balanço de massa ao Fermentador.....	75
4.1.8.	Balanço de massa à Centrifugadora - Centrifugação.....	77
4.1.9.	Balanço de massa à coluna de destilação – Destilação.....	79

4.1.10. Balanço Mássico Global ao Processo .....	80
4.2. Balanços de Energia .....	81
4.2.1. Reator 1.....	83
4.2.2. Reator 2.....	86
4.2.3. Permutador de calor 1 .....	86
4.2.4. Permutador 2.....	87
4.2.5. Reator 3.....	88
4.2.6. Permutador 3.....	89
4.2.7. Coluna de destilação .....	90
5. DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS.....	91
5.1. Moinho de facas.....	91
5.2. Reator 1 – Pré-Tratamento .....	93
5.3. Reator 2 – Deslenhificação.....	93
5.4. Permutador de calor 1.....	94
5.5. Filtros de Prensa 1 .....	96
5.6. Permutador de calor 2.....	97
5.7. Tanque 1 – Neutralização .....	98
5.8. Filtro de Prensa 2.....	98
5.9. Reator 3 – Hidrólise Enzimática.....	99
5.10. Permutador de calor 3 .....	99
5.11. Fermentador – Fermentação .....	100
5.12. Centrifugadora – Centrifugação.....	101
5.13. Coluna de destilação – Destilação .....	102
5.13.1. Condensador.....	105
5.13.2. Revaporizador .....	105
6. ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÓMICA DO PROJETO.....	107

CONCLUSÃO.....	111
BIBLIOGRAFIA.....	115



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição genérica da biomassa numa árvore .	10
Figura 2 – Centrais de Biomassa em Portugal em 2012	14
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose e dos respetivos açúcares .	15
Figura 4 - Fórmula de estrutura de um segmento de uma das cadeias da molécula de celulose .	15
Figura 5 - Hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose com formação de nanocristais de celulose .	17
Figura 6 – Fórmula de estrutura das O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas (xilanas) da madeira de resinosas .	18
Figura 7 - Estruturas químicas das unidades precursoras de lenhina .	18
Figura 8 - Estimativa das áreas necessárias para as culturas das matérias-primas de biocombustíveis no Brasil .	21
Figura 9 - Estudo efetuado pela Petrobras onde relaciona a produção de etanol por hectare e com a matéria-prima a usar .	23
Figura 10 - Estudo realizado pela Petrobras sobre os custos do processo em relação à matéria-prima usada em cada país .	23
Figura 11 - – Tendência do consumo de combustíveis fósseis no mundo nos próximos anos.	24
Figura 12 - Produção total anual de etanol em Portugal e as diferentes formas de o canalizar.	26
Figura 13 – Produção de etanol em Portugal de 2005 a 2015 .	27
Figura 14 - Consumo de etanol em Portugal de 2005 a 20015.....	28
Figura 15 - Consumo de gasolina em Portugal de 2005 a 2014, a partir de dados da DGEG .	28
Figura 16 - Estimativa da evolução da procura de etanol, considerando a incorporação na gasolina, e o saldo deduzida a produção. .	29
Figura 17 - Separação dos componentes lignocelulósicos da biomassa florestal.....	31
Figura 18 - Diagrama de blocos adotada pela PETROBRAS, no Brasil, para produção de bioetanol lignocelulósico .	32
Figura 19 - Pré – tratamento físico – moagem .	48

Figura 20 - Pré – tratamento químico em reator CSTR .	48
Figura 21 - Hidrólise Enzimática.	51
Figura 22 - Conversão da celulose em glicoses por ação das enzimas específicas na hidrólise [62]	51
Figura 23 - Fermentação em reator fermentativo.	52
Figura 24 - Representação esquemática da coluna de destilação do processo.	54
Figura 25	57
Figura 26 - Representação esquemática do reator 1: Pré-tratamento	63
Figura 27 - Representação da etapa de deslenhificação e respectivas correntes.	65
Figura 28 - Representação esquemática do filtro de prensa 1 e respectivas correntes.	67
Figura 29 - Representação esquemática do Tanque de Neutralização 1 e respectivas correntes.	69
Figura 30 - Representação esquemática do filtro de prensa 2.	71
Figura 31 - Representação esquemática do reator 3 onde ocorre a hidrólise enzimática...	73
Figura 32 - Representação esquemática da operação unitária fermentação e das respectivas correntes.	76
Figura 33 - Representação esquemática da centrifugação e respectivas correntes.	78
Figura 34 - Representação esquemática da destilação e suas correntes.	79
Figura 35 - Representação dos valores de temperatura no reator 1.	84
Figura 36 - Representação esquemática do reator 2 com as respectivas temperaturas.	86
Figura 37 - Representação esquemática do permutador de calor colocado n acorrente 4. .	86
Figura 38 - Representação esquemática do permutador de calor colocado n acorrente 10.	87
Figura 39 - Representação esquemática do reator 1 com as respectivas temperaturas.	88
Figura 40 - Representação esquemática do permutador de calor 3e respectivas temperaturas.	89
Figura 41 - Representação esquemática da coluna de destilação com condensador e revaporizador e respectivas temperaturas.	90
Figura 42 - Moinho florestal Lippel, modelo – PFL 400 * 700 4TT.	92
Figura 43 - Reator CSTR a utilizar neste processo.	93
Figura 44 - Reator CSTR para a etapa de deslenhificação do processo	94
Figura 45 - Permutador de calor da marca Vortex Hot Filme a ser usado neste projeto	95
Figura 46 - Filtro de prensa 1 semi- automático da marca Prensamax	96

Figura 47 - Vista transversal de um permutador de calor de tubos no seu interior .....	97
Figura 48 - Reator CSTR a utilizar na etapa de neutralização do processo. ....	98
Figura 49 - Placas de filtro de prensa .....	99
Figura 50 - Fermentador industrial .....	100
Figura 51 - Centrifuga com rosca transportadora e tambor maciço a utilizar neste processo. .....	101
Figura 52 - Mecanismo de uma possível centrifugadora a utilizar neste processo .....	101
Figura 53 - Coluna de destilação fracionada, vista exterior e interior.....	103
Figura 54 - Condensador para colocar no topo da coluna de destilação .....	105
Figura 55 - Revaporizador a usar nas colunas de destilação .....	105



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Caraterísticas físico-químicas do etanol.....	2
Tabela 2 – Biomassa florestal existente e potencial disponibilidade para recolha em Portugal, data 2008 .....	12
Tabela 3- Emissões de CO <sub>2</sub> da gasolina efetivamente libertadas no Brasil. ....	22
Tabela 4 – Produção nacional de etanol através de fermentação em 2014 e vendas do mesmo. ....	25
Tabela 5 - Aproximação da composição química dos componentes da biomassa florestal usada neste processo de obtenção de bioetanol .....	49
Tabela 6 - TES referente ao balanço de massa no moinho.....	62
Tabela 7 - TES referente do balanço de massa ao reator 1.....	64
Tabela 8 - TES do balanço de massa ao reator 2.....	66
Tabela 9 - TES do balanço de massa ao Filtro de Prensa 1 .....	68
Tabela 10 - TES do balanço de massa ao tanque 1 na etapa de neutralização. ....	70
Tabela 11 - TES do balanço de massa ao Filtro de Prensa 2.....	72
Tabela 12 - TES do balanço de massa ao reator 3 na etapa de hidrólise enzimática. ....	75
Tabela 13 - TES do balanço de massa ao Fermentador na etapa de fermentação. ....	77
Tabela 14 - TES do balanço de massa à Centrifugadora na etapa de centrifugação. ....	78
Tabela 15 - TES do balanço de massa à Coluna de destilação na etapa de destilação.....	80
Tabela 16 - Listagem dos principais equipamentos e respetivas estimativas de preços....	107



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

OAPEC - Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo

PIB - Produto Interno Bruto

LTB - Lenhina Técnica Bruta

EEA - Gases de Agência Europeia do Ambiente

GEE - Gases de Efeito de Estufa

INE - Instituto Nacional de Estatística

End - Álcool não desnaturado

Ede – Álcool desnaturado

DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia

ENMC - Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis

HMF - 5- hidroximetilfurfural

AFEX – Ammonia Fiber Explosion

ALS - Água Líquida Sobreaquecida

LI's - Líquidos Iónicos

CSTR – Reator Perfeitamente Agitado

TES - Tabela de Entradas e Saídas

TIR - Taxa Interna de Rentabilidade



## LISTA DE SÍMBOLOS

Mt – mil toneladas

Kg – quilograma

€ - euro

L/ hectare – litro por hectare

US\$/L – dólar por litro

$\Delta$  – variação

H – entalpia

U – energia interna

E – energia

Ep – energia potencial

V – volume

W – trabalho

Ws – trabalho mecânico

J – Joule

KJ – quilojoule

Cp – capacidade calorífica

s – segundo

m<sup>2</sup>- metro quadrado

° - grau

W/m<sup>2</sup>°C – Watt por metro quadrado e grau celsius

Q – calor

°C – grau Celsius

µm – micrómetro

g/L – grama por litro

g/l.h – grama por litro e hora

cm – centímetro

m<sup>3</sup> metro cúbico

L – litro

mol - moles

m – metro

M - moagem

R 1 – reator 1

R2 – reator 2

R3 – reator 3

T – tanque de neutralização

P1 – filtro prensa 1

P2 – filtro prensa 2

F – fermentador

CD – coluna de destilação

Pr1 – permutador de calor 1

Pr2 – permutador de calor 2

Pr3 – permutador de calor 3

C – condensador

R - revaporizador

J/Kg K – Joule por quilograma e kelvin

KW – quilowatt

€ /ano – euro por ano

% - percentagem

# 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho consiste no projeto preliminar de uma unidade industrial de produção de etanol tendo como matéria-prima biomassa florestal. Este tema foi escolhido por a floresta representar uma fração significativa do espaço territorial português e constituir um dos pilares da economia Nacional. E, também, por apesar de os produtos da fileira florestal serem diversos e importantes, como a pasta de papel e o mobiliário por exemplo, existe um potencial de produção de etanol, particularmente a partir dos resíduos da exploração florestal. Consta-se ainda que à data não existe nenhuma unidade alternativa em Portugal a produzir etanol a partir da matéria lenho-celulósicas. Esta alternativa pode contribuir para a valorização da floresta, e contribuir para a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, caso o etanol produzido seja incorporado na gasolina, ou usado puro em motores adaptados para o efeito.

Em tempos, na Antiguidade, as técnicas de produção de álcool eram restritas, existindo fermentação natural ou espontânea de certos produtos vegetais a partir dos açúcares existentes nos mesmos. Com o fenómeno da industrialização no século XIX, estas técnicas expandiram ainda mais e levou ao desenvolvimento da sociedade de consumo no século XX. O etanol teve desde então muita utilidade em bebidas alcoólicas, na indústria farmacêutica, nos combustíveis, como solvente <sup>[1]</sup>, na perfumaria, em materiais de limpeza e em tintas, entre noutros produtos <sup>[2]</sup>.

Samuel Morey, em 1826, experimentou uma substância química de combustão interna designada por etanol, combinando-o com ar e aguarrás, vaporizou-o de seguida como combustível. Contudo esta descoberta foi desprezada devido ao sucesso da máquina a vapor <sup>[3]</sup>. Assim até 1860 o etanol foi pouco reconhecido como combustível.

Em 1859, foi encontrado na Pensilvânia petróleo, o que proporcionou aos Estados Unidos uma nova oferta de combustível acessível. Desta forma a mistura, a anteriormente conhecida, de álcool com terebentina, chamada “canfeno” ou “queima líquidos” deixa de ser tão popular <sup>[3]</sup>.

Já em 1896, Henry Ford, projetou o primeiro carro movido a etanol puro e em 1908 produziu o famoso Ford Modelo T com a capacidade de funcionar a gasolina, a etanol ou com uma combinação de ambos. Todavia este inventor continuou a defender o etanol como combustível, porém os derivados do petróleo prevaleceram <sup>[3]</sup>.

A partir da Segunda Guerra Mundial o etanol passou a ter uma maior relevância passando a ganhar uma verdadeira importância a nível internacional. Perante uma situação de conflito o acesso ao petróleo passou a ser utilizado como estratégia. A Alemanha decretou que a gasolina no país tivesse 50% de adição de etanol, a fim de aumentar e garantir assim o stock de combustível, em 1943. Estes chegaram também a misturar etanol ao petróleo para mover mísseis e foguetes <sup>[4]</sup>.

Passados alguns anos, mais propriamente no início da década de 1970 a Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo (OAPEC) decretou o embargo do fornecimento de petróleo provocando assim uma crise de abastecimento ao Japão, à Europa Ocidental e aos Estados Unidos e aliados. Mais uma vez se constatou a necessidade de um recurso alternativo de combustível. Desta forma o etanol voltou a ter destaque, sendo que, desta vez passou a merecer uma valorização económica significativa <sup>[4]</sup>.

No Brasil com a crise provocada pela OAPEC, o etanol passou a ser um maior incentivo para o país através do programa Pró-álcool em 1975. O objetivo deste era proporcionar a independência energética brasileira e desenvolver a indústria automóvel, de modo a que estes se movessem apenas a álcool <sup>[4]</sup>.

Hoje em dia, o Brasil é o país com maior produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e o segundo a nível mundial, pois os Estados Unidos prevalecem com recurso a outra matéria – prima, nomeadamente o milho <sup>[4]</sup>.

## 1.1 - Etanol

O etanol também conhecido como álcool etílico ou simplesmente por álcool é uma substância orgânica obtida por fermentação de açúcares, redução de acetaldeído ou então por hidratação do etileno <sup>[1]</sup>.

Tabela 1 - Características físico-químicas do etanol <sup>[6]</sup>.

<b>Fórmula Química</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
<b>Massa molar</b>	46,06844 g/ mol
<b>Calor específico</b>	0,6 cal/ g °C
<b>Ponto de Fusão</b>	- 114,1 °C
<b>Ponto de ebulição</b>	78,5 °C
<b>Massa Volúmica a 20°C</b>	789 Kg/m <sup>3</sup>
<b>pH</b>	7,0

O etanol é um líquido incolor, combustível, volátil e ao sofrer combustão há a formação de uma chama azul sem fumo. Não só a presença de um grupo hidroxilo, OH, na sua constituição mas também o facto de ter uma cadeia alifática reduzida, influencia diretamente as suas propriedades físicas. O grupo hidroxilo é responsável pela formação de pontes de hidrogénio entre as moléculas de etanol que lhe são próximas, tornando-o assim menos volátil, mais viscoso comparativamente com outros compostos orgânicos menos polares, que têm massa molar semelhante, como é o caso do propano. O etanol é miscível em água e em muitos compostos orgânicos, como a acetona, o ácido acético, o clorofórmio, o glicerol, o tetracloreto de carbono, a piridina, o glicerol e o tolueno. Contudo a sua versatilidade em relação á miscibilidade é grande, sendo também miscível hidrocarbonetos alifáticos, como o hexano ou o pentano [6].

Ao preparar-se soluções aquosas de etanol constata-se que o volume destas é inferior à soma dos volumes das duas componentes em separado. Esta situação dá-se uma vez que, o etanol estabelece interações atrativas com as moléculas de água pois tanto esta como o etanol possuem na sua estrutura um grupo hidroxilo. Na dissolução de etanol em água há libertação de energia sob a forma de calor, ocorrendo deste modo uma mistura não ideal e exotérmica. Como o etanol apresenta um azeótropo numa mistura água-etanol com percentagens volúmicas de 4% e 96%, torna-se difícil separar o etanol da água por destilação convencional [6].

Uma outra propriedade importante deste álcool é a higroscopia, ou seja, devido à presença do grupo OH ele tende a absorver água que se encontra na atmosfera. É também uma molécula polar e conseqüentemente um bom solvente de compostos iónicos. No entanto como tem uma extremidade apolar dá-lhe a capacidade de dissolver substâncias apolares como é o caso dos óleos essenciais das plantas. Quando se adiciona etanol à água, por mais reduzida que seja a quantidade, provoca imediatamente redução da tensão superficial da água [6].

Em relação ao caráter ácido-base o etanol pode atuar como uma base fraca, na presença de ácidos fortes, como o ácido nítrico ou o ácido sulfúrico. Pode também ter caráter ácido ao reagirem com metais mais reativos para formarem alcóxidos [9].

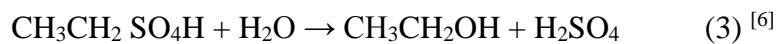
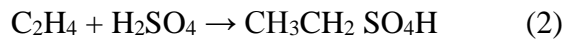
### 1.1.1. Processo de obtenção de etanol

O etanol pode ser obtido por dois processos: petroquímicos ou biológicos. No primeiro recorre-se à hidratação de etileno e no segundo por fermentação alcoólica de açúcares por leveduras [6].

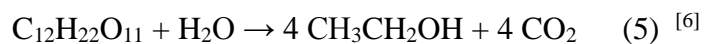
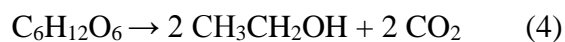
No primeiro processo, o álcool é sintetizado a partir da hidratação do etileno por catálise ácida, a qual se traduz na equação 1;



Normalmente a reação anterior é catalisada com ácido fosfórico adsorvido num gel de sílica. Este processo foi utilizado pela primeira vez pela companhia petrolífera Shell, sendo empregado em larga escala. Um processo mais antigo consiste na síntese através da hidratação indireta do etileno a partir da reação deste com o ácido sulfúrico concentrado:



Contudo, a maior parte do etanol que é usado em bebidas alcoólicas é produzido através de fermentação alcoólica. Este processo biológico consiste na cultura de leveduras, usualmente da espécie *Sacharomyces Cervisiae* em meios ricos em açúcares, nos quais as reações metabólicas conduzem à produção de etanol e de dióxido de carbono, através das seguintes reações:



## 1.2. Biocombustíveis

Os biocombustíveis como o próprio nome indica têm origem natural, onde são produzidos com recurso a matéria-prima fornecida pela natureza, como o milho, a soja, a cana-de-açúcar, a mamona, a beterraba, entre outros. Contudo, os resíduos agrícolas e também a biomassa florestal podem ser usados como matéria-prima para iniciar o processo de produção dos combustíveis.

Os biocombustíveis incluem-se no conceito de bioenergia, sendo normalmente a designação usada para o uso em veículos a motor, e podem ser usados puros e ou misturados com combustíveis fósseis <sup>[10]</sup>.

Os biocombustíveis utilizáveis em motores de compressão (diesel) são produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, sendo o biodiesel o biocombustível mais comum deste tipo. Os óleos mais usados são de origem vegetal, como o óleo de palma, de colza ou de girassol. Para obter estes óleos é necessária a extração dos mesmos por compactação ou prensagem, sendo separados do bagaço ou resíduos. Este pode ser aproveitado como fertilizante orgânico para recuperação de solos inférteis, ou usado na alimentação de animais de grande porte <sup>[11]</sup>.

### **1.2.1. Tipos de biocombustíveis**

No nosso dia-a-dia já se ouve falar de vários combustíveis de origem natural. Em Portugal ainda é pouco usual estes tipos de fontes de alimentação para os transportes a motor ou mesmo para produção de energia elétrica, em forma de biocombustíveis puros. Mas, por força da legislação Europeia, a gasolina tem de ter etanol incorporado, e é obrigatório a incorporação de biodiesel no gasóleo.

Não são ainda comuns a outras aplicações dos biocombustíveis. Uma exceção á o caso do biometano (usualmente designado por biogás, antes de purificado), usado para produzir energia térmica e ou elétrica em aterros sanitários, estações de água residuais, e em algumas unidades industriais.

De uma forma muito sucinta pode dizer-se que o bioetanol é produzido através da fermentação alcoólica, com a atuação da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, transformando o amido e outros açúcares da cana - de - açúcar, do milho, da beterraba, da mandioca, da batata, ou de outras matérias-primas ricas em amido ou açúcares. A biomassa florestal também poderá ser uma matéria-prima para este processo, apesar de obrigar a tecnologias mais complexas.

O éster metílico de ácidos gordos, ou biodiesel, é produzido através de óleos vegetais ou animais por transesterificação de óleos e gorduras (triglicéridos). Este combustível é alternativo ao gasóleo e a sua produção em Portugal já se faz em grande escala desde 2006. Devido às suas propriedades pode ser usado nos veículos sem que haja alterações no motor,

em substituição do diesel convencional. Tendo em conta as suas características de biodegradabilidade e de inflamabilidade, o biodiesel pode ser uma alternativa ao gasóleo sendo mais segura e biodegradável <sup>[14]</sup>.

Por sua vez, o biogás, trata-se de um gás combustível produzido a partir da degradação biológica da matéria orgânica na ausência de oxigénio. A mistura gasosa é normalmente composta principalmente por gás metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e com reduzida quantidade de gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e humidade. Pode ser produzido em aterros sanitários ou em locais devidamente preparados para este tipo de produção com um biodigestor anaeróbico <sup>[14]</sup>.

Do processo de purificação do biogás obtém-se o biometano com características semelhantes às do gás natural. Para se verificar essa condição, é necessário remover alguma água existente, de sulfeto de hidrogénio e de dióxido de carbono, obtendo-se assim um combustível de elevado poder calorífico <sup>[15]</sup>.

Com certeza uma das principais vantagens para o uso dos biocombustíveis é o facto de serem de origem natural, contrariamente aos combustíveis fósseis. Iniciou-se uma luta contante para minimizar ao máximo as emissões gasosas que provocam alterações no meio ambiente, conduzindo ao efeito de estufa, destruição da camada do ozono, entre muitos outros problemas.

Os biocombustíveis são designados como “amigos do ambiente”, pois está comprovado que as emissões gasosas que estes libertam são muito inferiores aos combustíveis fósseis, sendo desta forma menos prejudicial para todos. Bem como a redução do aquecimento global, devido à contribuição para a estabilização da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera a partir do “fecho” do ciclo de carbono. O biodiesel substitui o gasóleo sem que haja alterações ao nível do motor. Tanto o armazenamento e a utilização são mais seguras comparando com os combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos usados, o que representa uma forma de melhorar o seu impacto ambiental <sup>[16]</sup>.

Contudo, nem tudo são benefícios e existem também algumas desvantagens, como a quantidade elevada de uso de recursos hídricos em todo o mundo. Com a produção de biocombustíveis sem garantir a sua sustentabilidade, verifica-se uma diminuição da biodiversidade, o aumento do custo de produção, e o risco de contaminação do ar, do solo e da água, consequência do recurso aos fertilizantes, pesticidas e herbicidas <sup>[16]</sup>. Após a colheita das plantas, os campos têm de ser limpos para uma nova plantação e a forma mais

rápida e prática, uma vez que são áreas grandes dimensões é efetuar queima. Desta forma verifica-se um elevado nível de emissões de CO<sub>2</sub>, contribuindo para um aumento substancial de emissões gasosas e provocando um aumento do efeito de estufa. De ter em conta que por vezes a necessidade de possuir grandes campos de cultivos conduzem ao abate de árvores, por vezes centenárias, deixando também de dominar a vegetação que existia numa determinada zona. Assim serão cada vez muito menos as árvores a converterem CO<sub>2</sub> em O<sub>2</sub>, levando a uma maior acumulação deste gás na atmosfera <sup>[17]</sup>.

### **1.3. A floresta portuguesa**

Segundo os registos entre 2005 e 2010, verificou-se um decréscimo de 57 mil hectares de floresta em Portugal, sendo que atualmente ocupa 3,2 milhões de hectares, um valor correspondente a 35,4% do território nacional. De valor um pouco inferior segue-se a ocupação agrícola, com 32% e 24% com áreas de incultos. O decréscimo de área florestal portuguesa deve-se à ocorrência de superfícies temporariamente desarborizadas (superfícies ardidadas, cortadas e em regeneração). Contudo ainda no mesmo intervalo de tempo, foi registado um aumento da área arborizada <sup>[19]</sup>.

Em Portugal destacam-se três espécies florestais, estando o eucalipto no topo da lista com uma ocupação de 25,4%, o que equivale a 812 mil hectares de solo. Depois segue-se o sobreiro com uma percentagem de ocupação um pouco inferior de 23%, correspondente a 737 mil hectares e no fim desta lista encontra-se o pinheiro bravo com 23,3% correspondente a mais de 714 mil hectares e floresta <sup>[19]</sup>.

A maior parte da floresta portuguesa é privada com 84,2% da área total detida por pequenos proprietários de cariz familiar, correspondente a 28 milhões de hectares. Destas propriedades sabe-se que 6,5% pertencem a empresas industriais. Com uma percentagem bastante inferior segue-se as áreas públicas, com apenas 15,8% do total e por fim 2% correspondem ao domínio privado do Estado, consistindo na menor percentagem da Europa <sup>[19]</sup>.

### **1.3.1. Evolução da floresta portuguesa e comparação com a Europa**

Segundo o site “Portal do Ambiente e do Cidadão”, a nossa floresta portuguesa tem sofrido alterações ao longo do tempo. Através de estudos realizados verifica-se uma convergência para a ideia de que o manto vegetal que, após as últimas glaciações dominava a paisagem das montanhas do continente, e que era formado principalmente por árvores Quercus (carvalhos de folha caduca, no Norte, e em quantidade reduzida o género Pinus – pinheiro bravo, manso e silvestre). Com o passar dos anos este tipo de floresta viu-se a desaparecer, devido ao abate das árvores, por fogos com o objetivo de fomentar a agricultura e o pastoreio. Apenas nos dois últimos séculos se começou a inverter esta situação com várias iniciativas de arborização [20].

No século XIX, percebeu-se que a predominância da desarborização conduzia a problemas graves, assim foram criadas estratégias de proteção florestal, à semelhança do que já tinha acontecido anteriormente em França, na Dinamarca e na Holanda. Mais tarde, no início do século XX, o principal objetivo foi a plantação de pinheiro bravo e sobreiro, a fim de aumentar a área florestal do país. Porém, já na década de 60, o aparecimento do eucalipto, deu lugar a um impulso significativo na implementação da indústria de pasta e papel. Contudo nem tudo é favorável, pois devido ao aumento da plantação de eucalipto e ao número de incêndios ser crescente, registou-se uma diminuição da área de pinhal bravo [20].

Portugal encontra-se assim a um nível inferior em relação a alguns países no que toca à média de território arborizado, que é o caso da Finlândia, da Suécia e da Eslovénia que possuem metade do seu território com floresta. Contudo, Portugal inclui-se na média europeia com 31% de florestamento, podendo ser considerado um país tipicamente “florestal”. Pois a área florestal cobre 1/3 do território nacional e em conjunto com o consórcio vegetal, conclui uma grande biodiversidade [20].

### **1.3.2. A importância da Floresta na atividade económica de Portugal**

A atividade florestal na economia nacional é responsável por 11% das exportações totais portuguesas, representando assim, 3% do Produto Interno Bruto (PIB), estando deste modo na mesma ordem de grandeza das atividades agrícolas e agro-alimentares, bem como dos setores dos têxteis e do vestuário [20].

As espécies mais usadas nas estimativas económicas referidas anteriormente, dados de 2003, são o pinheiro, o eucalipto e o sobreiro. Estas são encaminhadas para a indústria do papel (36%), segue-se a madeira e resinosas (33%), depois a silvicultura e caça (23%) e por fim a cortiça (8%) [20].

### **1.3.3. Detioração das florestas e incêndios**

A exploração intensiva de eucalipto em Portugal tem conduzido à degradação das florestas e particularmente do solo. Com origem da Austrália, entrou no século XIX no nosso país, contudo apenas na década de 80 do século seguinte é que o seu cultivo passou a ser generalizado. Atualmente a área total de plantação de eucalipto equipara-se à área de montados de sobreiro, com ocupação de 700 mil hectares. A grande vantagem desta espécie é o seu rápido desenvolvimento e crescimento (rentabilidade em 10 anos). A elevada capacidade de produzir celulose, levou o eucalipto a ser considerado uma excelente matéria-prima para a indústria de pasta de papel. Contudo, devido à existência de grandes áreas de plantação desta espécie, logo começaram a surgir problemas de ordem ambiental, a nível nacional [20].

O consumo excessivo de água que o eucalipto necessita para se desenvolver, visto ser uma espécie exótica torna-o impróprio para os solos de Portugal, empobrecendo-os com a absorção de nutrientes. O problema das movimentações de solos necessárias para o plantio desta espécie torna-se uma perturbação eminente nos ecossistemas. Podendo ainda referir a monocultura desta espécie conduz à formação de povoamentos pobres em flora e fauna com todas as consequências que daí advêm para o equilíbrio de qualquer floresta [20].

Outro problema muito grave que tem devastado e afetado em grande escala a floresta portuguesa são os incêndios florestais que provocam alterações irreversíveis na floresta. Segundo registos efetuados, sabe-se que entre 1980 e 2006, houve 12 anos em que os incêndios ultrapassaram os 100 mil hectares de área ardida por ano, tendo em 2003 atingido os 420 mil hectares [20].

Um fato importante recai sobre as alterações climáticas presenciadas em Portugal e no mundo em geral. A subida da temperatura global, com maior número de dias com temperaturas superiores a 35°C, e com períodos maiores de seca e por outro lado com invernos irregulares e por vezes com períodos longos de precipitação, conduzem a um

aumento de mato e erva, que não é devidamente extraído das florestas e de terrenos agrícolas que se encontram ao abandono, leva a uma maior probabilidade de risco de fogos florestais.

## 1.4. A biomassa

O conceito biomassa deriva da massa biológica oriunda da natureza e que irá permitir a produção de energia a partir da decomposição de resíduos orgânicos. Existem diferentes tipos de biomassa e os mais utilizados são: a lenha, o bagaço da cana-de-açúcar, o bagaço da azeitona e da uva, pequenos ramos e folhas da limpeza das árvores ou mesmo do abate destas, de papéis e papelão, entre outras. A biomassa é ainda um elemento principal de vários novos tipos de combustíveis e fontes de energia como o bio-óleo, o biogás e o biodiesel [18].

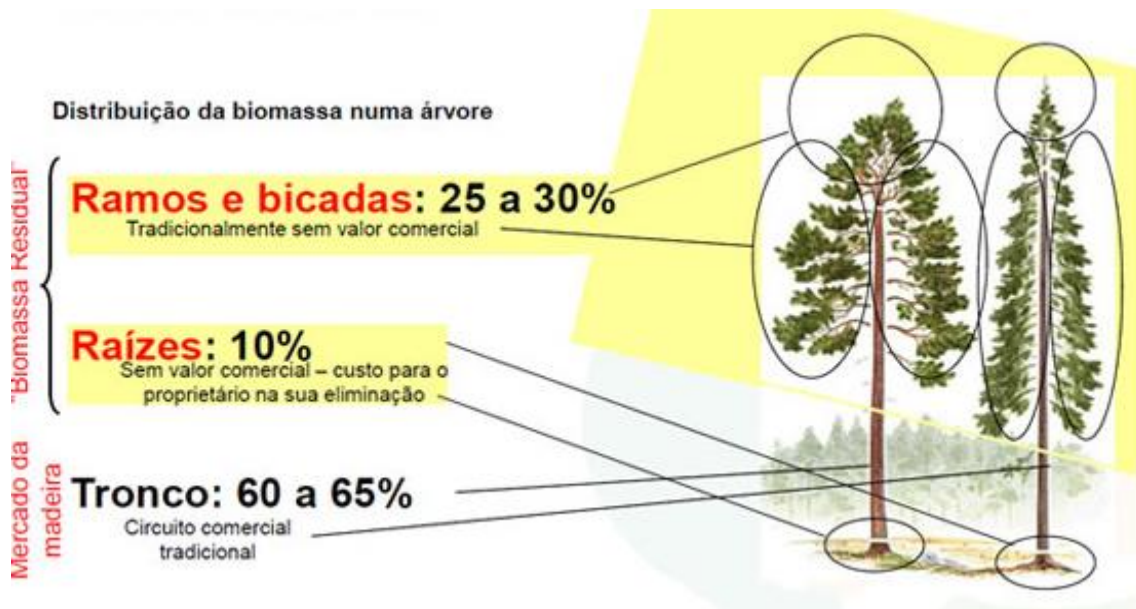


Figura 1- Distribuição genérica da biomassa numa árvore [18].

### 1.4.1. Tipos de biomassa

A biomassa tem ganho cada vez mais importância devido ao fato de ser uma fonte de produção de combustíveis cada vez menos poluentes e esta não prejudicar o planeta.

Segundo o relatório “Who is Winning the Clean Energy Race”, traduzindo a letra, “Quem está a ganhar a corrida da Energia limpa”, do Pew Environment Group, elaborado

em 2011 relata que o Brasil apresenta-se como o país líder mundial no que toca à capacidade de produção de energia com recurso à biomassa <sup>[25]</sup>.

Existem muitos tipos de biomassa que são utilizados com diferente origem, no entanto todos com a mesma finalidade, a produção energética.

A casca de arroz foi durante muitos anos um problema para os produtores pois não sabiam qual o tratamento a fazer-lhe assim recorriam à queima que por sua vez conduzia a um grande impacto no meio ambiente. À uns anos para cá, no Brasil, passaram a conduzir a casca do arroz para centrais termelétricas com o objetivo de produção energética. Com dimensões muito reduzidas, apenas 1 mm, é adicionado ao carvão <sup>[25]</sup>.

Outra matéria-prima é a casca de coco verde. Com muita frequência no Brasil este resíduo da produção de óleo de coco é utilizada para produção de briquetes para substituir lenha no processo de combustão. Esta casca tem elevado poder calorífico e é uma grande vantagem quando usado na produção de energia <sup>[25]</sup>.

Um dos grandes problemas de Portugal é o constante abandono da floresta. Sabe-se que cerca de 38% da área do país é ocupada por floresta, no entanto uma parte significativa encontra-se sem qualquer intervenção do homem. Assim torna-se quase impossível determinar a área exata de floresta como recurso ao potencial energético <sup>[26]</sup>.

Contudo, existem pessoas sem apoio, com falta de equipamentos para sistemas de recolha adequado, ausência de uma estrutura do setor, inexistência de consideração no que toca ao tratamento fiscal adequado (a biomassa, com o exemplo da lenha que está sujeita a uma taxa de iva de 19%, ao contrário de outras fontes como o gás natural com apenas 5%), desta forma o receio dos proprietários e industriais da indústria da madeira tem conduzido a um grande desconforto e falta de confiança para avançarem e concorrerem com a indústria do gás, levando ao abrandamento do aproveitamento deste potencial <sup>[26]</sup>.

Na tabela 2 estão identificados nos tipos de florestas portuguesas a quantidade de biomassa, bem como outros potenciais resíduos e suas quantidades disponíveis em 2008 <sup>[26]</sup>. Estima-se assim que possam existir 6,5 milhões de toneladas/ ano de biomassa em zonas que não estão a ser utilizadas.

**Tabela 2 – Biomassa florestal existente e potencial disponibilidade para recolha em Portugal, data 2008**<sup>[26]</sup>.

Tipo de floresta	Quantidade (milhões ton/ano)	Tipo de resíduo	Quantidade (milhões ton/ano)
Matos	0,6	Matos (incultos)	4,0
Biomassa de áreas ardidas	0,4	Matos (sob-coberto)	1,0
Ramos e Bicadas	1,0	Produção de Lenha	0,5
Indústria Transformadora de madeiras	0,2	Ramos e Bicadas	1,0
Total	2,2	Total	6,5

Atualmente é apenas quantificado o material residual de origem florestal. Os resíduos da vinha, da indústria do vinho, da produção agrícola como podas de árvores de fruto ou de oliveiras, bem como o bagaço da azeitona, entre outros, poderão vir a ser considerados como potenciais matérias-primas para produção energética <sup>[26]</sup>.

#### **1.4.2. Vantagens e desvantagens do uso de biomassa florestal**

Considerada como uma fonte renovável de energia, a biomassa tem concorrido nos últimos anos com os combustíveis fósseis, como o carvão mineral e o petróleo, para produção de energia elétrica, permitindo deste modo menor libertação de gases poluentes em comparação com as fontes não renováveis <sup>[27]</sup>. Porém, segundo alguns estudos já realizados quando se efetuam queimadas de grandes áreas de savanas, florestas ou outro tipo de vegetação, os gases tóxicos libertados prejudicam o ambiente e deste modo aumentar os gases de efeito de estufa. Por outro lado a emissão de enxofre poluente provoca mudanças no pH da água da chuva, provocando assim a formação de chuvas ácidas. Por outro lado, o metano e o dióxido de carbono emitidos causam a intensificação do efeito de estufa. Quando presente, o mercúrio provoca a contaminação de corpos aquáticos e possibilita a formação de metilmercúrio, prejudicial ao ser humano. Outro problema grave está relacionado com a contante e prolongada exposição ao material produzido a partir do processo de combustão da biomassa em ambientes fechados, como no caso de fogões a lenha, lareira, entre outros. Estes conduzem a problemas respiratórios, nomeadamente infeções agudas em crianças e

que leva a ser uma das maiores causas de morte em países que se encontram em desenvolvimento. Não só estas doenças, mas muitas outras podem ocorrer: pneumoconiose (doenças provocada pela inalação de poeiras), tuberculose pulmonar, cegueira e catarata [27].

A biomassa quando sujeita a tratamento proporciona flexibilidade e segurança ao mercado, ao contrário dos combustíveis fósseis, principalmente o petróleo. Ao utilizar-se como matéria-prima resíduos industriais, agrícolas, urbanos para produzir eletricidade, consiste num processo mais adequado ambientalmente, pois o seu abandono ao ar livre seria muito mais prejudicial, sendo assim uma forma mais “sustentável”.

### **1.4.3. Centrais de Biomassa em Portugal**

Em Portugal o tema Biomassa, está cada vez mais a ser usado, isto porque todos nós produzimos biomassa de forma natural. A própria natureza o faz e se das florestas não for retirada vegetação que lá cresce, os ramos que se partem das árvores, ou seja os resíduos florestais, então aí o problema cresce exponencialmente.

Na figura 2 representa-se a distribuição das Centrais de Biomassa atualmente em funcionamento em Portugal. Os círculos não numerados representam locais previamente identificados para eventuais futuras centrais.

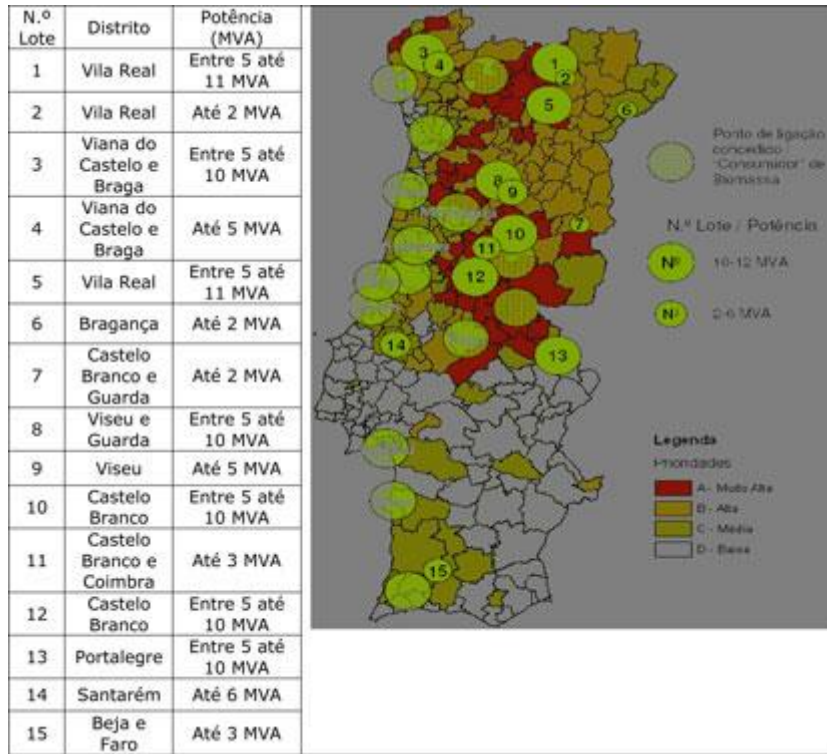


Figura 2 – Centrais de Biomassa em Portugal em 2012 [29].

## 1.5. Composição química da madeira

A composição química da madeira varia de árvore para árvore dentro da mesma espécie.

Embora se verifique diferenças pode se considerar dois grupos gerais de componentes químicos da madeira, ou seja, os componentes não estruturais ou extratáveis e os componentes estruturais. Relativamente ao primeiro grupo enquadram-se as substâncias de massa molecular pequena. Estes localizam-se no lúmen das células e nos espaços vazios que predominam na estrutura da madeira mas podem ser eliminados com recurso a solventes de polaridade adequada. Os componentes estruturais são macromoléculas como a celulose, as hemiceluloses e a lenhina [32]. A estrutura da madeira está representada na figura 3.

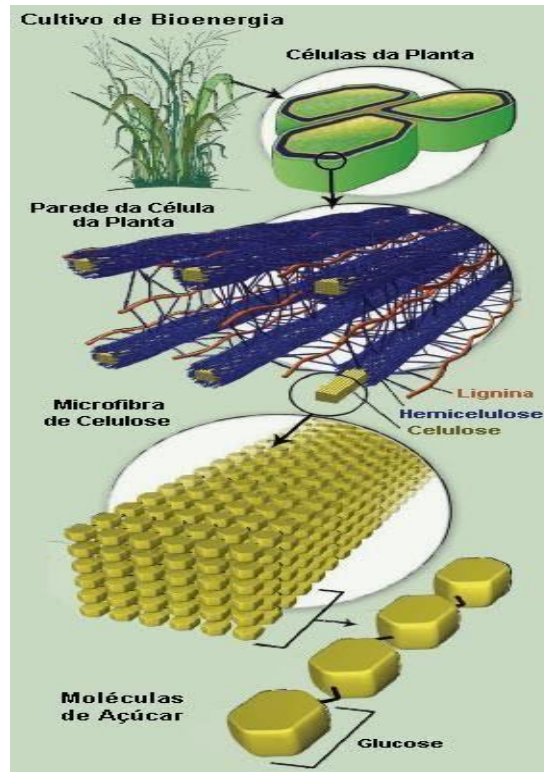


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose e dos respectivos açúcares [41].

### 1.5.1. Componentes macromoleculares

#### 1.5.1.1. Celulose

A celulose surge na natureza com grande abundância e faz parte da constituição da parede celular dos vegetais. Trata-se de um polímero linear constituído por unidades de  $\beta$ -D-glucose ligadas entre si a partir de uma ligação glicosídica entre o carbono 1 e 4 (Figura 4). Apresenta também uma massa molecular elevada formada por vários monómeros de unidades de glucose [32].

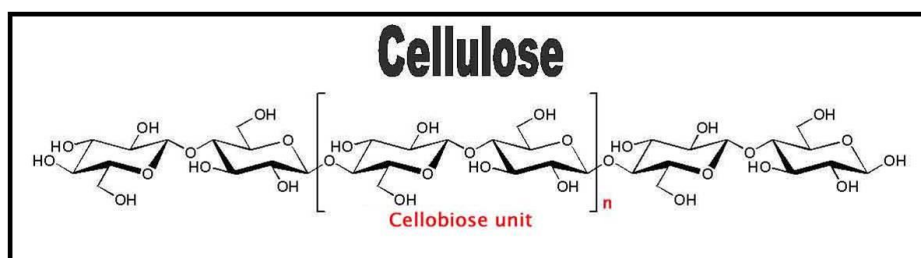


Figura 4 - Fórmula de estrutura de um segmento de uma das cadeias da molécula de celulose [34].

Na molécula de celulose podem ser observadas ligações entre as unidade de glicose, o que permite a esta molécula apresentar alguma resistência à tração e grande rigidez. Por outro lado a presença do grupo OH permite a existência de ligações através de pontes de hidrogénio entre as moléculas de glicose que constituem a molécula de celulose (ligações intramoleculares) e ao mesmo tempo entre cadeias de celulose, também através de ligações intramoleculares. De todas estas ligações resultam ligações muito fortes e consequentemente difíceis de quebrar. Com este tipo de estrutura a celulose integra a parede celular <sup>[31]</sup>.

O grau de polimerização da celulose varia entre 7 000 a 15 000 unidades. Sabe-se ainda através de técnicas avançadas que as moléculas de celulose se encontram perfeitamente ordenadas e paralelas entre si, de forma a resultar um sistema uniforme com arranjo cristalino. Porém podem existir zonas onde existe desorganização, designadas por regiões amorfas <sup>[31]</sup>.

As regiões amorfas aparecerem porque formam-se imperfeições nas microfibrilas de celulose. Porém a natureza biológica do material lignocelulósico é decisivo para a definição dos domínios cristalino ou amorfo. Para quebrar as ligações de celulose é necessário recorrer a processos de hidrólise, usualmente através de meio ácido, obtendo-se deste modo nanocristais ou cristalinos de celulose (Figura 5). Quando se dá este tipo de reações o que se observa é que se torna mais fácil e rápido quebrar as ligações nas zonas amorfas enquanto que as zonas cristalinas continuam intatas, uma vez que a cinética da hidrólise da primeira região é mais rápida que a segunda zona. Em 1951, Ranby, efetuou a técnica com ácido sulfúrico, no entanto mais tarde em 1962, Battista e Smith com recurso a ácido clorídrico obtiveram uma suspensão estável de celulose microcristalina e por fim com a ação mecânica para terminar o processo <sup>[35]</sup>.

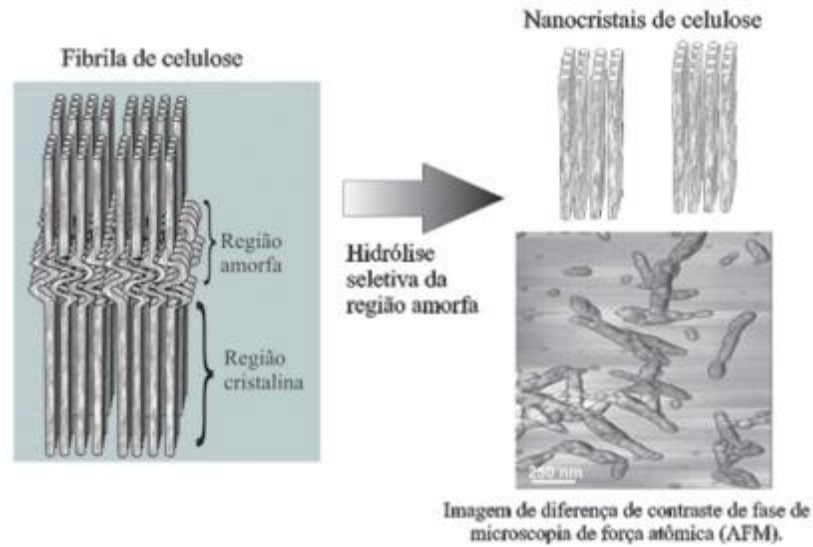


Figura 5 - Hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibras de celulose com formação de nanocristais de celulose [35].

### 1.5.1.2. As hemiceluloses

As hemiceluloses situam-se também na parede celular das plantas e trata-se de um polissacarídeo. São constituídas essencialmente por açúcares neutros, por três hexoses – a manose, a glucose e a galactose – e por duas pentoses – a arabinose e a xilose. Contudo, por vezes as hemiceluloses podem conter uma pequena quantidade de ácidos urónicos,  $\alpha$  – L – ramnose e  $\alpha$  – L – fucose. Formam cadeias muito inferiores às da celulose tendo apenas 100 a 200 unidades de açúcar, possuindo assim um grau de polimerização muito inferior [32].

Comparativamente à celulose, as hemiceluloses possuem um arranjo normalmente amorfo e as moléculas encontram-se dispostas em cadeias ramificadas (Figura 6) [32].

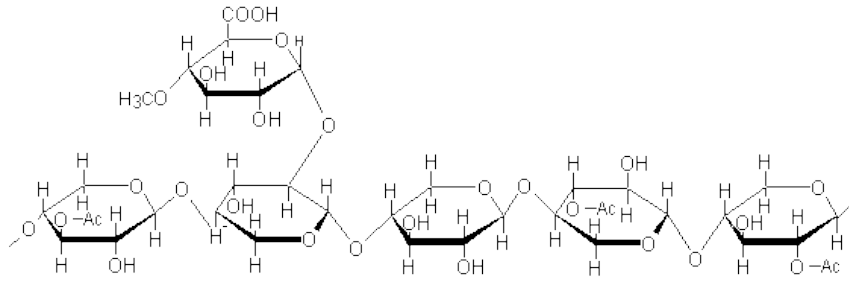


Figura 6 – Fórmula de estrutura das O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas (xilanas) da madeira de resinosas [37].

### 1.5.1.3. Lenhina

A lenhina representa cerca de 20 a 30% da parede celular da madeira, sendo o componente macromolecular com maior percentagem a seguir à celulose. A lenhina forma-se a através de reação de oxidação e posteriormente seguem-se várias reações de polimerização de três monómeros fenilpropanos, sendo eles o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o p-álcool cumarílico. O anel aromático destes álcoois é designado respetivamente por guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H), em que cada um será a base dos diferentes tipos de lenhina (Figura 7) [32].

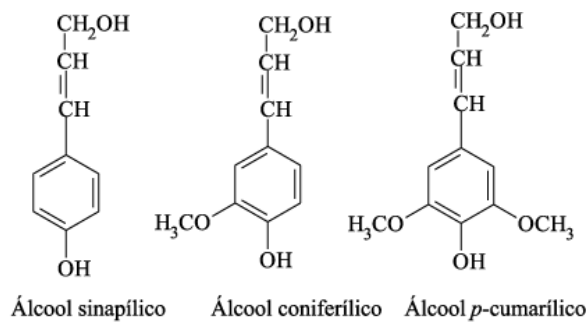


Figura 7 - Estruturas químicas das unidades precursoras de lenhina [38].

A concentração de lenhina varia dentro das espécies de resinosas e folhosas. As primeiras possuem lenhina formada com base no álcool coniferílico (G-lenhina) e na segunda a base são álcoois coniferílico e sinapílico (GS-lenhina) [32].

No arranjo estrutural da lenhina é constituído por um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano ligados a grupos metoxílicos ou hidróxicos. Trata-se de uma substância amorfa, em média isotrópica e tridimensional [32].

Também a lenhina necessita de um pré-tratamento para que as suas ligações sejam quebradas. Assim deve-se recorrer a hidrólise em meio ácido a uma temperatura a variar de 180 a 190°C, sob pressão de 12-14 atmosferas e a concentração da solução ácida deve variar de 0,5 a 1,0%. Na presença destas condições ocorrem transformações na matéria-prima vegetal, tal como a transformação em moléculas mais pequenas, ou seja, passam de polissacarídeos a monossacarídeos, mais propriamente em hexoses e pentoses, obtendo-se um produto insolúvel, o qual se denomina lenhina técnica bruta (LTB), do qual obtém-se um rendimento que varia de 25 – 40% [39].

A lenhina trata-se de um polímero rígido e duro pois apresenta fortes ligações covalentes formando uma estrutura a três dimensões. Assim a apresenta elevada rigidez bem como coesão à parede celular e resistência à compressão [39].



## 2. ANÁLISE DE MERCADO

### 2.1. Perspetiva Global

Como já foi referido anteriormente, a produção de biocombustíveis seria vantajosa para o ambiente, pois permite reduzir o efeito de estufa e o aumento da camada do ozono, ou seja, minimizar ao máximo os gases libertados pelas indústrias, automóveis, entre outros.

Contudo nem tudo é vantajoso, pois a utilização de terras agrícolas para produção de energia ou de biocombustíveis, de 1ª geração, irá ocupa-las para obter a matéria-prima necessária aos processos, e desse modo a haver uma competição direta com a produção de alimentos imprescindíveis ao ser humano. Desta forma a escassez de certos alimentos e subida do preço dos mesmos será uma certeza. A figura 8 representa uma estimativa do total da área necessária para a produção da matéria – prima para alimentar a indústria dos biocombustíveis no Brasil até 2030, onde se conclui a extensa área de ocupação.

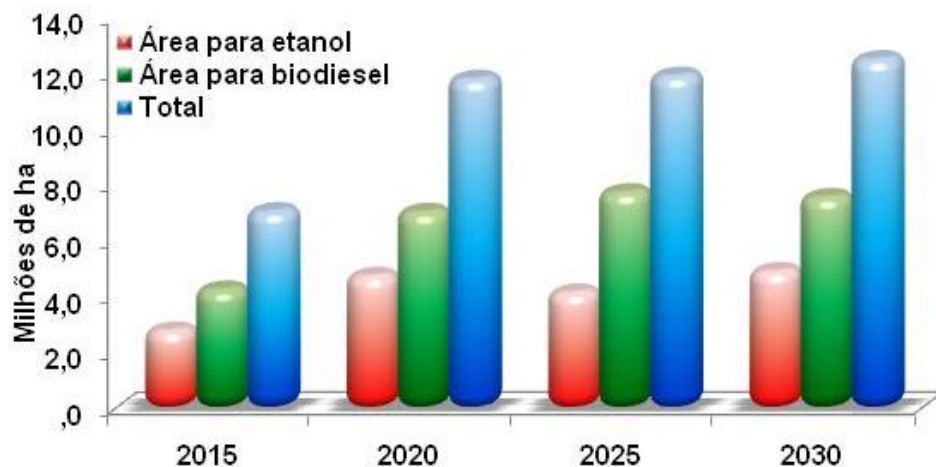


Figura 8 - Estimativa das áreas necessárias para as culturas das matérias – primas de biocombustíveis no Brasil [58].

Outro problema grave que por vezes não se tem em conta é o fato de haver maior formação de Gases de Efeito de Estufa (GEE) em terrenos cultivados em comparação aos em pousio. Isto porque quando em cultivo há recurso a pesticidas e outros químicos, para os quais a quando da sua produção ocorreu grande consumo combustíveis fósseis e por outro lado após ter sido efetuada a cultura, é necessário recorrer-se à queima a fim de limpar

grandes campos, pois de outra forma seria difícil e perder-se-ia muito tempo nessa última etapa da produção. Todos estes pontos em conjunto tornam o uso de biocombustíveis menos positivos.

No entanto, em comparação com os combustíveis fósseis pode confirmar-se a partir de estudos realizados no Brasil, um dos países que produz elevadas quantidades de biocombustíveis, que as concentrações de CO<sub>2</sub> são menores no caso do uso dos combustíveis de origem da natureza. Este facto confirma-se por um estudo realizado entre os anos 2003 e 2008 representado na tabela 3. Pode assim concluir-se que as emissões gasosas são superiores em termos de CO<sub>2</sub>, quando não é adicionado etanol ao combustível fóssil. Pelo contrário quando este é incorporado pode evitar-se, em média, a libertação de 109 337 Mt CO<sub>2</sub>.

Tabela 3- Emissões de CO<sub>2</sub> da gasolina efetivamente libertadas no Brasil <sup>[58]</sup>.

Fator	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Total
<b>Emissões gasolina (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	55.043	58.537	59.496	60.643	61.446	65.979	<b>361.145</b>
<b>Emissões etanol (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	1.683	1.790	1.819	1.854	1.879	2.017	<b>11.044</b>
<b>Emissões reais (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	56.726	60.327	61.315	62.497	63.325	67.997	<b>372.190</b>
<b>Emissões sem etanol (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	73.390	78.049	79.328	80.857	81.928	87.973	<b>481.527</b>
<b>Ganho na mistura (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	16.664	17.722	18.012	18.359	18.602	19.975	<b>109.337</b>

A Petrobras, situada no Brasil, realizou um estudo no qual estimaram a produção de etanol em litros/hectare de acordo com a respetiva matéria-prima utilizada, como se pode observar na figura 9. O Brasil situa-se no topo da lista com maior produção de etanol recorrendo à cana-de-açúcar, onde produz cerca de 6800 L/hectare. Na União Europeia são utilizados dois tipos de matérias para o processo, a beterraba e o trigo, que perfaz um total de 7 800 L/hectare <sup>[60]</sup>. Seria uma boa estimativa, não fosse este, um combustível de primeira geração, trazendo inconvenientes para a população como já foi referido mais atrás. Mais uma vez constata-se a não utilização da biomassa florestal neste tipo de processo.

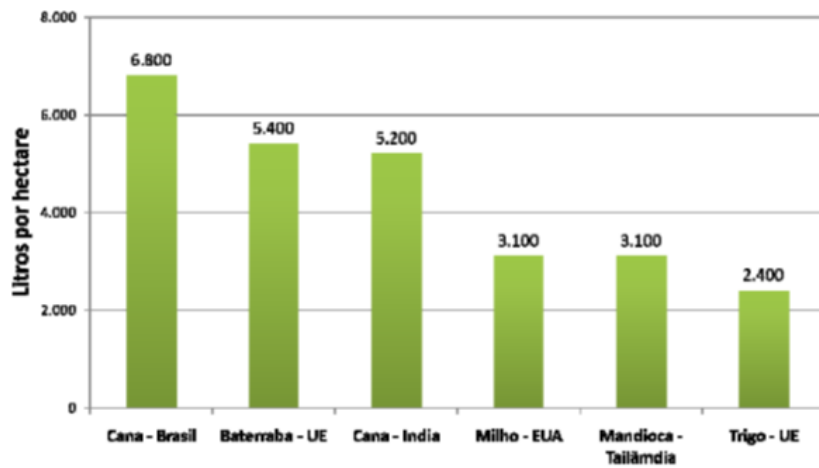


Figura 9 - Estudo efetuado pela Petrobras onde relaciona a produção de etanol por hectare e com a matéria-prima a usar [60].

Contudo, relacionou-se ainda o total de produção de cada país ou conjunto de países com o custo do processo por litro de produto, segundo a figura 10. Como se pode observar a Europa representa o processo com custos mais avultados de 0,690 US\$/L e o Brasil com menor custo 0,220 US\$/L. Este será com certeza um problema a solucionar no futuro.

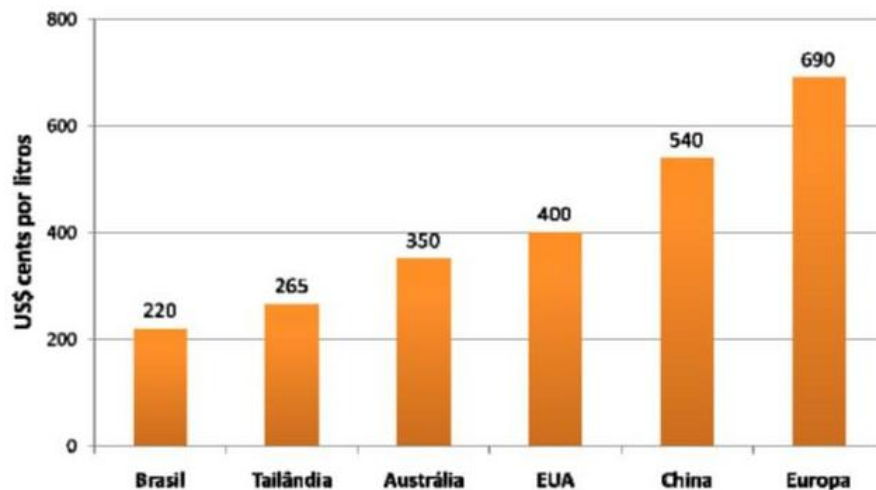


Figura 10 - Estudo realizado pela Petrobras sobre os custos do processo em relação à matéria-prima usada em cada país [60].

Estima-se que se a Europa pensar seriamente em alterar a matéria-prima e recorrer à biomassa florestal, obtendo um combustível de segunda geração será vantajoso em várias vertentes.

A União Europeia preocupa-se com o tema, e pretende implantar a biomassa na produção de biocombustíveis de forma sustentável. No ano de 2008 estimava-se que a percentagem volúmica era de 5% na incorporação em combustíveis fósseis. Por estimativa a partir dos dados fornecidos na figura 11 conclui-se que nesse ano usava-se cerca de 62,5 bilhões de litros de etanol na gasolina. A Agência Europeia do Ambiente (EEA) indica o uso de terrenos aráveis. As culturas menos intensivas em termos de uso de solo deviam enquadrar-se entre os 7 e os 13% para a produção de bioetanol e 11 a 25% para a produção de biodiesel, onde são culturas mais intensivas em termos de uso de solo. Como a União Europeia possui uma elevada frota de veículos movidos a gasolina a opção mais adequada seria o recurso à produção de bioetanol <sup>[30]</sup>.

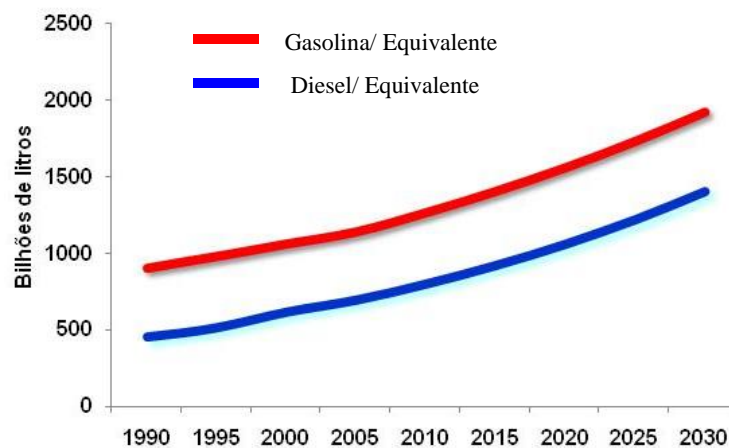


Figura 11 – Tendência do consumo de combustíveis fósseis no mundo nos próximos anos <sup>[58]</sup>.

A união Europeia definiu uma meta para o uso dos biocombustíveis de 5,75% para 2010 e de 20% para 2020, em termos de parcela energética <sup>[30]</sup>. Avaliando assim a incorporação deste biocombustível na gasolina, em 2010 utilizou-se 74,75 bilhões de litros do álcool por 1 300 bilhões de litros de gasolina e a previsão para 2030 será de 400 bilhões de litros de etanol por 2 000 bilhões de litros de gasolina. Este será um aumento substancial a confirmar e caso se verifique esta evolução daqui a umas décadas os combustíveis fósseis

serão colocados para segundo plano dando-se prioridade aos biocombustíveis, nomeadamente ao bioetanol.

## 2.2. Panorama nacional

### 2.2.1. Estudo realizado pelo Instituto Nacional de Estatística – INE

Segundo os últimos estudos realizados pelo INE, Instituto Nacional de Estatística, data de 2014, conclui-se alguns dados sobre a fabricação de álcool etílico através de fermentação. Nele não é possível identificar qual a matéria-prima utilizada, mas sabe-se à priori que o produto final será oriundo de açúcares fermentáveis. Contudo há uma certeza, a alimentação destes processos industriais não será biomassa florestal.

A partir dos resultados da tabela 4 verifica-se que existem apenas 6 unidades industriais no nosso país a produzir etanol, um valor relativamente baixo comparativamente a outra indústria. De acordo com os valores indicados, em 2014, o total de vendas foi de 1 966 198 € <sup>[59]</sup>.

Tabela 4 – Produção nacional de etanol através de fermentação em 2014 e vendas do mesmo <sup>[59]</sup>.

						2014
Designação	Unidade Atividade Económica	Vendas de Produtos				Prestação de Serviços
		Total	Mercado Nacional	União Europeia	Países Terceiros	
	Número	Euros				
<b>Fabricação de álcool etílico de fermentação</b>	6	1 966 198	1 813 807	152 391	0	55 251

Convertendo os valores de vendas referentes ao Mercado Nacional, à União Europeia e as Prestações de Serviço por percentagem, pode concluir-se que 90% da produção é comercializada em Portugal, sendo apenas 7% exportado e 3% utilizado como prestação de serviço, como se pode analisar na figura 12.

Distribuição do etanol produzido em Portugal

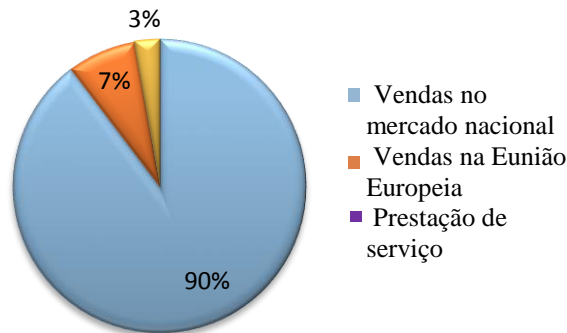


Figura 12 - Produção total anual de etanol em Portugal e as diferentes formas de o canalizar.

Pode concluir-se que tendo em conta esta panorâmica para o atual mercado nacional, provavelmente a necessidade de uma construção de uma nova unidade industrial não seria muito aconselhável.

Contudo há que referir, que haveria com certeza mercado para outra unidade industrial caso haja um encaminhamento do produto para uma nova vertente, como seria o caso da produção de um biocombustível, mais propriamente o bioetanol.

Vendo esta perspetiva e tendo em conta que o etanol produzido é todo comercializado anualmente, então caso venha a ser construída uma unidade industrial de produção de bioetanol, com certeza que o produto final tenha como destino a exportação para países com grande consumo deste álcool como os Estados Unidos da América, o Brasil, entre outros.

### 2.2.2. Estimativa de consumo de etanol através de dados estatísticos.

De acordo com a pesquisa efetuada aos dados apresentados no Eurostat relativamente ao etanol não desnaturado (End) e para o desnaturado (Ede), no período de 2005 a 2015 foi possível concluir alguns pontos importantes para este projeto, nomeadamente a produção total dos dois tipos de álcool, bem como as importações e exportações.

Procedeu-se também à estimativa do etanol a incorporar na gasolina, através da evolução do etanol de vendas de gasolina e considerando a incorporação do etanol no combustível fóssil. Para estes últimos dados não foi possível obter dados para o ano de 2015.

A figura 13 representa produção de etanol em Portugal de 2005 a 2015.

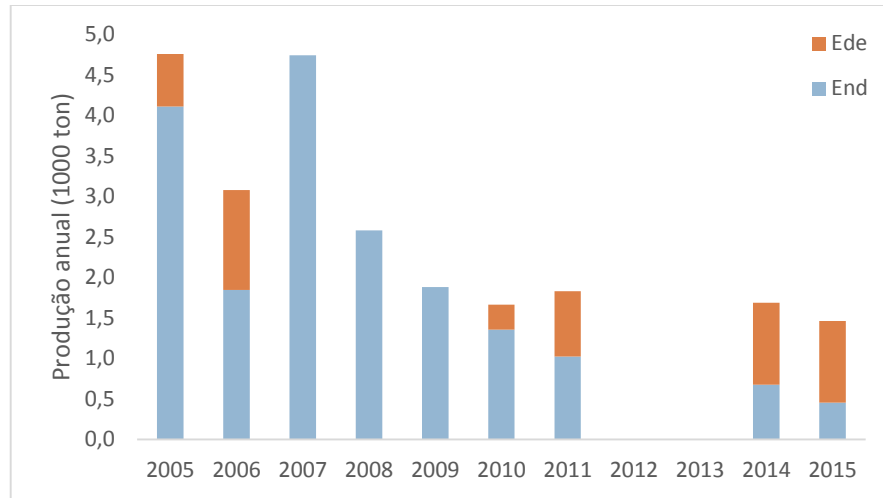


Figura 13 – Produção de etanol em Portugal de 2005 a 2015 <sup>[53]</sup>.

Por análise ao gráfico da figura 13, conclui-se de 2007 a 2009 só houve registo de produção de etanol não desnatado (End), bem como nos anos 2012 e 2013 não houve registos de produção alguma de álcool, aspeto este que pode não totalmente real. Com a exceção dos dois últimos anos a quantidade de End foi sempre maior à de Ede, de notar que este tipo de etanol trata-se de um composto ao qual não foi adicionada nenhuma substância, sendo assim puro. Este é o tipo de álcool que é incorporado nos combustíveis.

Pode ainda verificar-se que os picos de produção foram em 2005 e 2007, com 4,76 Mton e 4,74 Mton, respetivamente. Nos outros anos houve um decréscimo acentuado, atingindo o valor mínimo de 1,46 Mton em 2015.

No que respeita à quantidade de etanol consumida em Portugal os valores foram variando ao longo dos anos, havendo assim oscilações, com um máximo de 40,3 Mton e o mínimo de 9,86 Mton, como se pode observar na figura 14.

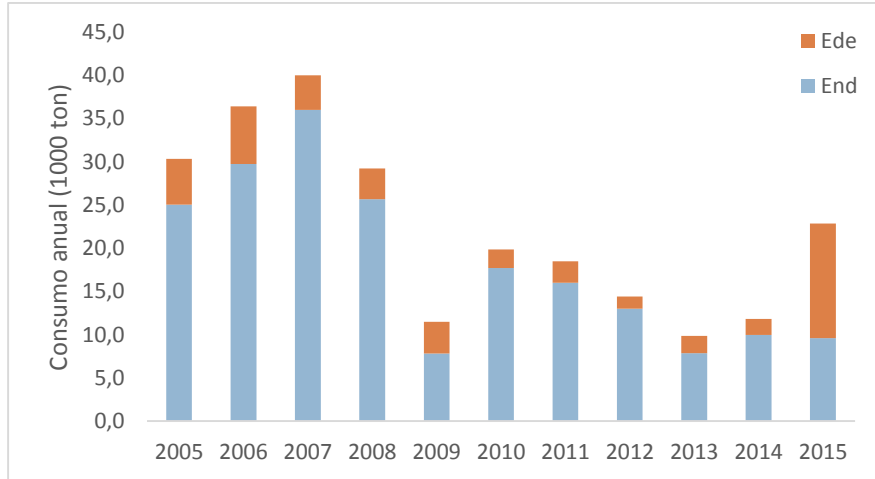


Figura 14 - Consumo de etanol em Portugal de 2005 a 2015 <sup>[53]</sup>.

Contrariamente a todos os outros anos, em 2015 verificou-se uma produção de Ede de 13,25 Mton, superior à de End com 9,62 Mton.

Uma das aplicações do etanol como já foi referido, é a introdução deste na gasolina. Em Portugal o consumo de gasolina é elevada, contudo o de gasóleo é superior. O consumo do primeiro combustível fóssil no nosso país através de dados estatísticos obtidos da Direção-Geral de Energia e Geologia (DGEG), representados na figura 15.

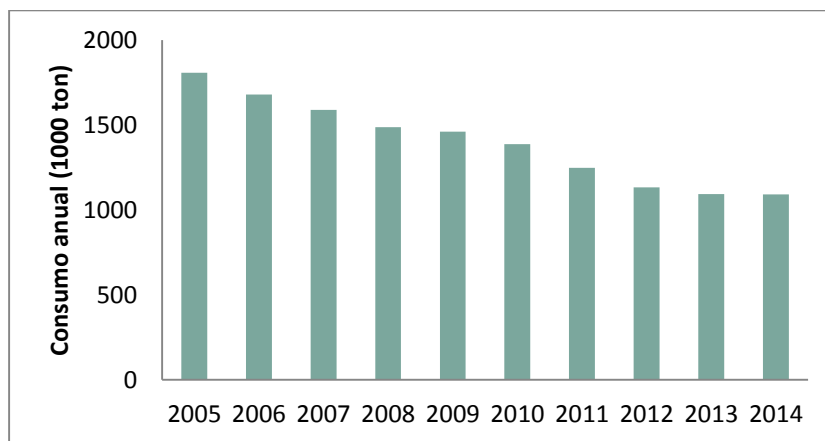


Figura 15 - Consumo de gasolina em Portugal de 2005 a 2014, a partir de dados da DGEG <sup>[53]</sup>.

Ao longo do período referido constatou-se uma diminuição do consumo de gasolina. Atingindo o seu máximo em 2005 com 1808,13 Mton e o mínimo de 1091,95 Mton em 2014.

Este decréscimo estará relacionado com a redução de veículos movidos a gasolina, pois dominam em grande percentagem os a gásóleo. Contudo como já se verificou, o objetivo será em aumentar o volume a adicionar na gasolina e diminuindo assim esta última por volume total de combustível.

Com os dados da produção de gasolina é possível obter uma estimativa do etanol a incorporar na mesma. Assumindo a introdução de 3,76% de etanol por m<sup>3</sup>de gasolina torna-se possível estimar e avaliar a procura deste álcool para este fim e de uma forma global.

Note-se que tem vindo a decrescer ao longo dos anos, mas com tendência para estabilizar a partir de 2013. Atingindo assim um consumo anual de cerca de 52 Mton, em que cerca de 42 Mton foram usadas na incorporação na gasolina. Em 2005 o etanol atingiu o seu máximo de adição ao combustível fóssil, registando-se 70,67 Mton nesse ano. O valor de End mais o de Ede foi alto (25,57 Mton), embora não tenha sido superior a outros como em 2006 e 2007. Todos estes valores podem ser observados na figura 16, através do tratamento estatísticos dos dados fornecidos pelo Eurostat.

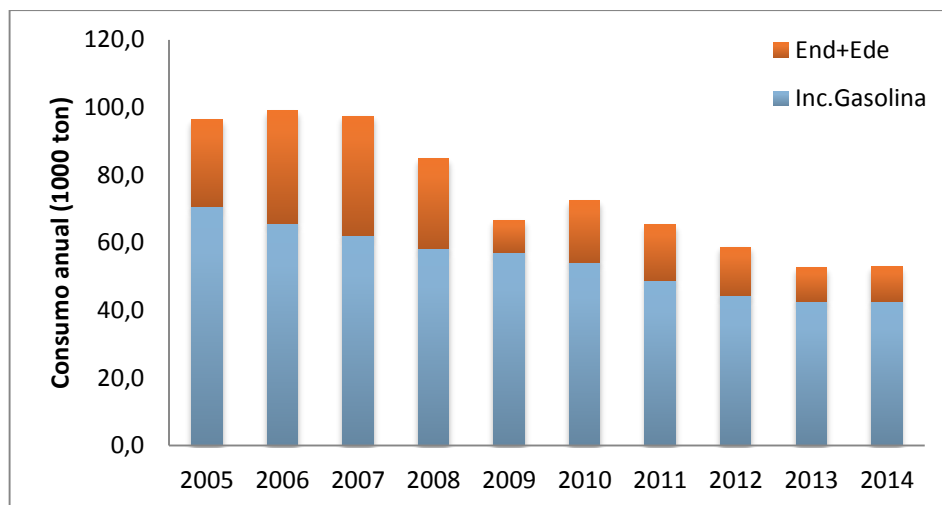


Figura 16 - Estimativa da evolução da procura de etanol, considerando a incorporação na gasolina, e o saldo deduzida a produção <sup>[53]</sup>.

### 2.2.3. Estudo realizado pela Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis – ENMC

De acordo com um estudo realizado pela ENMC em Abril do presente ano concluiu-se que o consumo mensal de combustível, considerando gásóleo e gasolina, teve um aumento

de 4,6% face ao mês homólogo de 2015. Desta forma o consumo mensal de gásóleo foi de 403 362 toneladas, o que traduz um aumento de 4,8% face ao mês de março de 2015, enquanto que o consumo mensal de gasolina foi de 92 168 toneladas, ou seja, 3,8% superior ao mesmo período <sup>[61]</sup>.

Um problema que assombra a população consiste nas permanentes oscilações do preço do petróleo, conseqüentemente interferem de forma direta no preço dos combustíveis.

Somando este aos problemas já enunciados relativamente aos combustíveis fósseis, deve-se pensar seriamente em otimizar ao máximo os biocombustível ou mesmo substituí-los pelos primeiros. Pois pelo crescente consumo dos combustíveis verificados ao longo dos últimos anos e previsão para os próximos, haverá com certeza mercado para o bioetanol.

### 3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL

#### 3.1. Produção de Bioetanol

Nalguns países como o Brasil e os Estados Unidos da América a produção de bioetanol é comum, no entanto esta só é viável quando existem grandes quantidades de matéria-prima que contenham açúcares, como os sucos da cana-de-açúcar ou da beterraba, ou amidos, como no caso do milho. Porém, tem-se lutado para usar plantas não comestíveis para que não tenham de competir com a cadeia alimentar. Para que ocorra a fermentação o material celulósico deve possuir açúcar com seis átomos de carbono, exemplo de uma hexose, pois se tiver apenas cinco átomos não será fermentável <sup>[41]</sup>.

Algumas unidade à escala piloto iniciam o processo de produção de bioetanol com recurso à hidrólise por ação de ácido sulfúrico ou clorídrico, por ação de vapores ou com os dois em conjunto como se pode observar na figura 17, a fim de obter um combustível líquido renovável <sup>[41]</sup>.

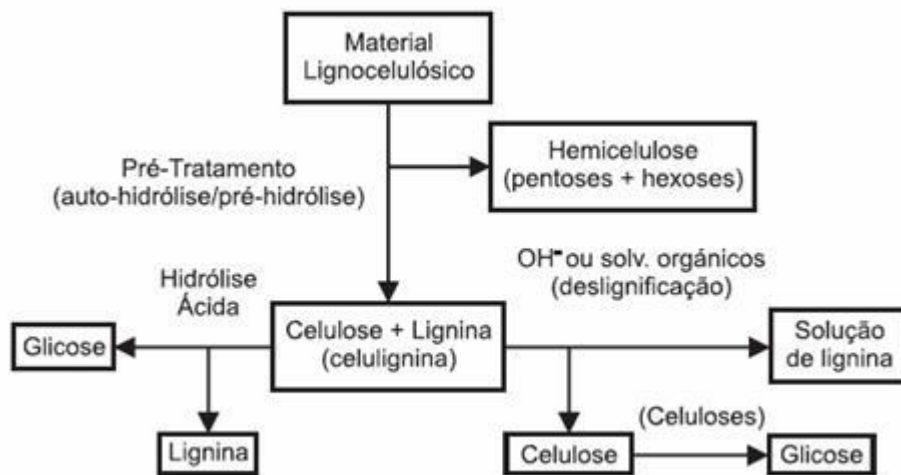


Figura 17 - Separação dos componentes lignocelulósicos da biomassa florestal <sup>[42]</sup>.

Outra opção é a utilização de enzimas com origem de bactérias geneticamente modificadas ou de fungos <sup>[41]</sup>.

Os processos catalíticos e o uso de leveduras específicas, também alteradas geneticamente, são outro recurso usado nalgumas indústrias <sup>[41]</sup>.

Noutras instalações apenas se quebram as moléculas de celulose e obtém-se um gás de síntese, ou seja, gás combustível que é composto por monóxido de carbono e hidrogénio e posteriormente, pelo processo de Fischer- Tropsch, obtém-se hidrocarbonetos e derivados, exemplo do etanol, derivados hidrocarbonetos líquidos e álcoois mais complexos. A matéria-prima exigida neste tipo de produção deverá ser detritos florestais, tais como ramos de árvores, lascas, cascas do tronco, pinhas, entre outros [41].

### 3.1.1. Petrobras no Brasil

A empresa PETROBRAS, localizada no Brasil, possui um projeto à escala piloto o qual pretende produzir bioetanol de lenho-celulósico com recurso a resíduos agroindustriais [42], resultantes da produção agrícola. Por analogia pode-se equiparar a matéria-prima utilizada por eles à biomassa florestal. Embora a resistência em termos de ligações químicas entre as matérias-primas não sejam iguais pode-se prever que sejam idênticas.

O diagrama da figura 18 foi utilizado pela Petrobras, e ilustra a rota tecnológica para a produção de bioetanol lenho-celulósico.

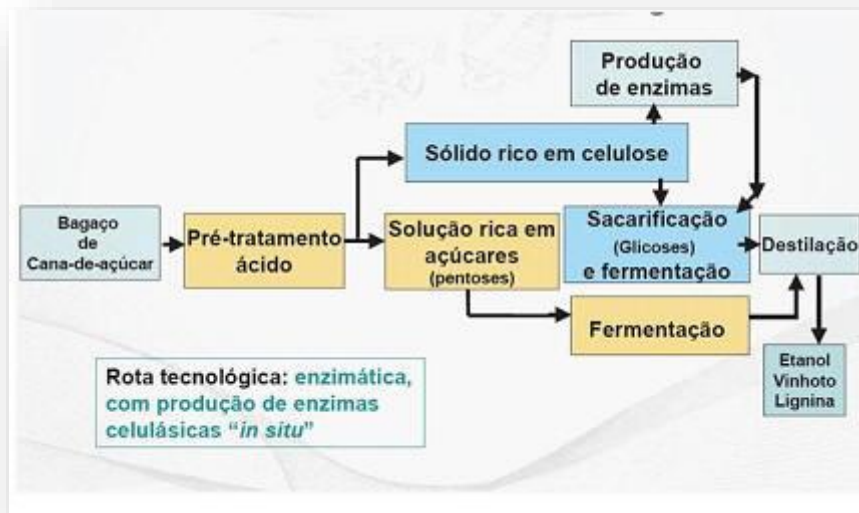


Figura 18 - Diagrama de blocos adotada pela PETROBRAS, no Brasil, para produção de bioetanol lignocelulósico [42].

Este processo foi dividido em quatro etapas principais em que a primeira consiste no pré-tratamento do bagaço da cana, no qual se utiliza um meio ácido não muito forte. Esta ocorre num reator, no qual o resíduo é submetido à ação ácida e como tal irá quebrar-se a estrutura cristalina das fibras do bagaço e a recuperação dos açúcares mas fáceis de hidrolisar [42].

Do pré-tratamento saem duas correntes, a principal, referida anteriormente e uma secundária, de onde resultam os sólidos ricos em celulose. Nesta etapa (segunda) será extraída a lignina pois inibe o processo fermentativo, embora protege-se a celulose da ação dos microrganismos e a qual se dá o nome de deslinhificação [42].

A terceira etapa consiste na fermentação do líquido proveniente da etapa do pré-tratamento ácido, rico em açúcares, através da levedura *Pichia stipitis* [42].

Os sólidos resultantes do processo de extração de lenhina, sofrem sacarificação, isto é transformação em açúcares por ação das enzimas e sofre fermentação por intervenção da levedura *Sacharomyces cerevisiae*. Contudo esta empresa continua os seus estudos, a fim de melhorar o processo ao nível das enzimas e das leveduras a utilizar [42].

Na última etapa ambos os açúcares das duas correntes anteriores sofrem destilação com o objetivo de obter como produto o etanol [42].

### **3.1.2. Biocombustíveis de segunda geração**

Os biocombustíveis de segunda geração distinguem-se das outras gerações, pela origem da matéria-prima. Assim em sistemas digestivos torna-se possível quebrar amidos complexos para transforma-los em biocombustíveis, partindo de arbustos, gramíneas e árvores.

Como tem vindo a referir ao longo deste trabalho a produção de bioetanol é o objetivo final deste projeto. Porém até lá chegar são necessárias quatro principais operações unitárias, sendo elas: Pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação. Em cada uma delas as condições de trabalho serão muito bem escolhidas sendo as mais adequadas para o processo em causa, tendo em conta o tipo e as características e propriedades da matéria-prima.

Existem quatro tipos de pré-tratamento, ou seja, físicos, físico-químicos, químicos e biológicos, sendo estes subdivididos em outros passos: fragmentação, extrusão e irradiação; explosão a vapor, água líquida sobreaquecida, explosão de fibras com amoníaco; ácido, alcalino, líquidos iónicos; microrganismos, respetivamente [43].

A hidrólise pode ser efetuada por dois processos diferentes sendo eles, químicos ou enzimáticos. Os primeiros por ação ácida e o segundo através da ação de celulasas e hemicelulasas [43].

Por sua vez na fermentação pode dar-se por intervenção de leveduras como a tão conhecida e usada *Saccharomyces cerevisiae*, a *Pichia stipitis* e *Candida shehatae* ou de bactérias como *Zymomonas mobilis*, *Escherichia coli* e *Klebsiella oxytoca*, específicas para os constituintes existentes no processo [43].

### **3.2. Pré-tratamentos físicos**

O pré-tratamento para ser realizado com eficácia deve seguir alguns requisitos como: evitar a degradação ou perda de açúcares; melhorar a formação de glúcidos ou facilitar a sua formação através da hidrólise subsequente; evitar a formação de sub-produtos que interfiram negativamente nas etapas seguintes à hidrólise e fermentação, não inibindo assim os processos e por fim apresentar uma relação custo-benefício vantajosa [45].

#### **3.2.1. Fragmentação mecânica**

Neste tipo de processos o mais comum é a moagem pois permite o aumento da suscetibilidade da celulose à hidrólise enzimática devido à redução do tamanho das partículas da matéria-prima, assim com a redução da cristalinidade dos constituintes [44].

Sabe-se que a hidrólise enzimática, sem qualquer pré-tratamento químico ou térmico, torna-se muito mais difícil de realizar com partículas de tamanho de 425-710 µm comparativamente com 53-57 µm. Tornando assim a sacarificação enzimática mais produtiva 1,5 vezes para o caso da forragem de milho [44].

A combinação de estilhamento, moagem ou trituração pode ser considerada de acordo com as dimensões requeridas no processo. Contudo este poderá não ser o método a seguir uma vez que é necessária energia elétrica e para se obter partículas mais reduzidas será necessário, mais tempo de moagem, maior velocidade de rotação, se for o caso, e consequentemente aumento contínuo do custo de energia. Uma outra desvantagem a este processo é a dificuldade em separar a lenhina da restante matéria, e como já foi referido poderá interferir no processo, caso não seja eliminada pois inibem as celulasas [45].

### **3.2.2. Extrusão**

A extrusão é um processo de pré-tratamento novo e promissor. Neste processo a matéria-prima é submetida a aquecimento, mistura, cisalhamento e compressão simultâneos, passando pelo canal de extrusão ocorrem alterações físicas e químicas <sup>[45]</sup>. Este processo aparenta ser o mais indicado para os pré-tratamentos contínuos de biomassa, pois vários estudos comprovam melhorias significativas na recuperação de açúcares de diferentes matérias-primas. O facto deste processo ser contínuo torna-o possível de alargar à escala real e de grandes dimensões. Uma outra vantagem deste método é que não há produção de fração líquida e como tal não será necessário descargas ou mesmo tratamento de efluentes <sup>[45]</sup>.

### **3.2.3. Irradiação**

A irradiação pode ser usada em conjunto com outros métodos. Caso da ação ácida, pois pode assim acelerar a hidrólise. Este método consiste na irradiação de raios gama, de feixe de eletrões ou de micro-ondas, através dos quais a hidrólise enzimática do material lenho-celulósico pode ser facilitada <sup>[45]</sup>.

A celulose deste material quando submetida a irradiação pode ser degradada, resultando fibras mais frágeis e oligossacarídeos de reduzido peso molecular, e ainda de celobiose. Contudo, este tipo de técnicas acarretam custos elevados e dificuldade na aplicação industrial <sup>[45]</sup>.

Em geral, os pré-tratamentos físicos não são adequados aos processos industriais pelas dificuldades de instalação e também pelos custos energéticos serem muito elevados <sup>[45]</sup>.

## **3.3. Pré-Tratamentos físico-químicos**

### **3.3.1. Explosão a vapor com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou SO<sub>2</sub>**

Antes de iniciar o pré-tratamento, pode haver adição ou impregnação da matéria-prima com ácido sulfúrico ou dióxido de enxofre, permitindo a diminuição da temperatura e o tempo do processo. Simultaneamente aumentará ainda a recuperação de açúcares, conduzirá a uma melhor hidrólise enzimática e reduzir a formação de compostos inibidores às etapas do processo <sup>[45]</sup>.

Por norma a adição de um catalisador ácido deverá ser tido como um pré-requisito para se atingir um rendimento elevado de açúcar. A presença ácida conduzirá a um aumento da recuperação de açúcares da hemicelulose e também será melhorada a hidrólise da fração sólida <sup>[45]</sup>.

O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem como desvantagem a produção de compostos inibitórios, mas por outro lado é um catalisador forte que melhora de forma significativa a remoção da hemicelulose. Por outro lado a impregnação de SO<sub>2</sub> gasoso tem como vantagem a capacidade de penetração rápida no material lenho-celulósico. Contudo trata-se de um catalisador menos agressivo, com menor formação de inibidores, mas induzindo a menor hidrólise da hemicelulose. Existem ainda problemas associados a corrosão, no entanto inferiores quando se utiliza o SO<sub>2</sub> em vez do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>[45]</sup>.

À primeira vista este seria um pré-tratamento aconselhado, no entanto a necessidade de aquisição de equipamentos robustos e com elevada resistência a ambientes fortemente ácidos, será uma desvantagem à escolha <sup>[45]</sup>.

### **3.3.2. Explosão a vapor**

A explosão a vapor trata-se de um pré-tratamento hidrotérmico no qual a biomassa é submetida a vapor pressurizado, por um período que pode variar de segundos a alguns minutos, e despressurizado repentinamente atingindo a pressão atmosférica <sup>[45]</sup>.

Devido à auto-hidrólise dos grupos acetil existentes na hemiceluloses resultam efeitos químicos e a combinação de forças mecânicas. A elevadas temperaturas ocorre a auto-hidrólise e conseqüentemente a formação de ácido acético a partir dos grupos acetil. Contudo, também a água pode comportar-se como um ácido. Os efeitos mecânicos ocorrem ao se reduzir de repente a pressão, e nesse momento ocorre a rutura das ligações das fibras e a sua separação. A lenhina é redistribuída, podendo também ser eliminada do processo, ao mesmo tempo que se dá a hidrólise e solubilização da hemicelulose <sup>[45]</sup>.

Comparando com outros pré-tratamentos este apresenta algumas potencialidades, pois são várias as características favoráveis que possui comparando com outras tecnologias de pré-tratamento. Alguns aspetos são os baixos custos de capital, os impactes ambientais são reduzidos de forma significativa, apresenta maior potencial de eficiência energética, as

condições de operação bem como os produtos químicos são menos perigosos e é possível uma completa recuperação de açúcares <sup>[45]</sup>.

O principal inconveniente desta técnica é a formação de produtos, potenciais inibidores à etapa fermentativa. A natureza destes inibidores pode ser furânica como o furfural e o 5- hidroximetilfurfural (HMF) oriundos da degradação das pentoses e das hexoses, respetivamente. Assim verifica-se que a toxicidade varia do tipo de matéria- prima a utilizar e também da severidade do pré-tratamento <sup>[45]</sup>.

Durante a explosão a vapor formam-se ácidos fracos, nomeadamente o ácido acético. Estes ácidos formam-se a partir dos grupos acetil que existem na fração da hemocelulose. Por outra lado também se formam o ácido levulínico e o fórmico que resultam da degradação do HMF e do furfural. Contudo para além destes ácidos são produzidos ainda, compostos fenólicos gerados a partir do quebraamento da lenhina <sup>[45]</sup>.

### **3.3.3. Explosão de fibras com amoníaco (AFEX)**

O pré-tratamento por explosão de fibras com amoníaco é também conhecido pela sua simbologia, ou seja “AFEX – Ammonia Fiber Explosion”. Neste processo a matéria- prima é submetida a elevada temperatura e pressão, na presença de amoníaco líquido e durante um período de tempo específico. Após este período, a pressão é libertada e como consequência surge uma expansão do gás de amoníaco, seguida da dilatação e rutura das fibras do material lenhocelulósico. O processo AFEX é equiparado ao de explosão de vapor <sup>[45]</sup>.

No processo AFEX os parâmetros a serem considerados são em primeiro lugar a quantidade de amoníaco, a quantidade de água, a temperatura, a descida repentina de pressão, o tempo necessário para o processo e o número de tratamentos. Uma das vantagens deste processo é que apenas produz matéria sólida, contrariamente aos outros processos. Por exemplo, a explosão com vapor produz uma lama, com fração líquida e uma sólida, que terá de sofrer outra operação <sup>[45]</sup>.

O processo AFEX é vantajoso pois pode-se remover ou modificar as frações de lenhina da matéria-prima e ao mesmo tempo ter as frações de hemicelulose e celulose intatas, podendo deste modo seguir para a próxima operação unitária sem que haja uma operação intermédia antes da hidrólise <sup>[45]</sup>.

Como a quantidade de hemiceluloses e as celuloses passaram em grande quantidade para a hidrólise será necessária a ação das hemicelulases e das celulases. Pois a digestibilidade da biomassa é aumentada neste pré-tratamento.

Segundo a bibliografia através de estudos realizados, usualmente no processo de AFEX a dosagem de amoníaco líquido é de 1-2 kg NH<sub>3</sub>/kg de biomassa seca, a uma temperatura de 90°C e com um tempo de residência de 30 minutos <sup>[45]</sup>.

Porém, o amoníaco é prejudicial ao ambiente e como tal deve ser reciclado ao invés de ser descartado. Assim o vapor do amoníaco sobreaquecido (resultante do processo de tratamento) a uma temperatura no máximo de 200°C é utilizado para vaporizar e retirar o amoníaco residual da biomassa pré-tratada. Por outro lado, o amoníaco vaporizado é retirado dos sistemas através de um controlador de pressão para conseguir a sua recuperação <sup>[45]</sup>.

O pré-tratamento AFEX tem como principais vantagens não produzir compostos inibidores para o processo fermentativo, evitando assim a lavagem com água e o seu tratamento consequente. O tamanho das partículas não é um requisito importante, podendo ser um pouco maior que nos processos anteriores. Contudo também tem desvantagens, nomeadamente a necessidade de recuperar o amoníaco no fim do processo AFEX. O facto de ser um tratamento mais adequado a materiais com menor quantidade de lenhina e de não permitir a solubilização das hemiceluloses, em comparação com outros tratamentos, torna-o não muito aconselhado a ser utilizado com pré-tratamento da biomassa florestal <sup>[45]</sup>.

#### **3.3.4. Água líquida sobreaquecida**

Este processo consiste no cozimento dos materiais lenho-celulósicos em Água Líquida Sobreaquecida (ALS). Trata-se de um dos pré-tratamentos hidrotérmicos utilizados há várias décadas pela indústria da celulose. Este permite a solubilização da hemicelulose, tornando a celulose mais acessível e ao mesmo tempo impedir a formação de compostos inibidores <sup>[45]</sup>.

O processo ALS dá-se a temperaturas cerca de 200-230°C durante 15 minutos, mas para esta variável se manter no estado líquido a elevadas temperaturas terá de ser sujeito a pressão controlada, havendo alterações na estrutura da matriz lenho-celulósica. Cerca de 40-60% da biomassa inicial ou total é dissolvida neste processo em que 4-22% da celulose é removida, 35-60% da lenhina e a toda a hemicelulose. Contudo, o pH deverá ser mantido e

controlado entre 4 e 7, a fim de se obter a degradação em monossacarídeos e evitar ao máximo a formação de compostos inibidores <sup>[45]</sup>.

Neste processo ocorre formação de lamas, as quais podem ser filtradas e obtém-se uma fração sólida – rica em celulose e uma fração líquida constituída por açúcares e hemiceluloses. A fim de otimizar a recuperação de açúcares da hemicelulose e ao mesmo tempo aumentar também o rendimento da hidrólise enzimática, pode ser incorporado um pré-tratamento. A lenhina será parcialmente despolimerizada e solubilizada. Contudo, devido à re-condensação de componentes solúveis provenientes da lenhina, esta não poderá ser removida apenas com água sobreaquecida <sup>[45]</sup>.

Este processo de pré-tratamento tem como vantagem não perturbar o meio ambiente pois não necessita da utilização de agentes químicos nem são necessários requisitos de materiais anti-corrosivos para os reatores. Também a biomassa não tem a necessidade de ser reduzida pequenas dimensões, o que permite reduzir os custos energético. Em comparação com a explosão com vapor apresenta elevada taxa de recuperação de pentoses e baixo valor de formação de inibidores. Contudo necessita de elevado consumo de água e de energia, sendo estas as desvantagens deste processo.

### **3.4. Pré – Tratamento Químico**

#### **3.4.1. Pré - Tratamento Alcalino**

Os pré-tratamentos químicos podem ser de natureza alcalina, mas o resultado irá depender do tipo de matéria-prima. Neste tipo de processo é removida a lenhina da biomassa para melhorar a reatividade dos polissacáridos remanescentes, os grupos urónicos e o grupo acetil da hemicelulose pois estes baixam a acessibilidade das enzimas à superfície da celulose e da hemicelulose <sup>[45]</sup>.

Este processo tem como vantagem a utilização de temperaturas e pressão baixas ou mesmo ser efetuado à temperatura ambiente. Contudo os tempos da operação podem ser muito variáveis, consoante as condições de trabalho escolhidas <sup>[45]</sup>.

Este processo tem a desvantagem de poder ocorrer a formação de compostos inibidores, capazes de interferir na ação dos açúcares fermentáveis.

Neste pré-tratamento as bases apropriada são o hidróxido de potássio (KOH), de sódio (NaOH), de amónio (NH<sub>4</sub>OH) e de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>). Destes o mais estudado para o

efeito é o NaOH tendo demonstrado eficiência do tratamento. Este composto alcalino é usado de forma diluída provocando a dilatação da biomassa, aumentando assim a área de superfície interna, bem como a diminuição da cristalinidade, separação das ligações estruturais entre os glúcidos e a lenhina e o rompimento da estrutura da lenhina [45].

Apesar de menos estudada cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) tem um menor custo do que o KOH e o NaOH, apresentando também menos requisitos a nível de segurança e pode ser recuperada do hidrolisado pela reação com  $\text{CO}_2$ , sendo o carbonato final convertido em cal [45].

### 3.4.2. Pré - Tratamento ácido

Os pré-tratamentos ácidos consistem na solubilização da fração de hemicelulose tornando a celulose mais acessível às enzimas. Se for realizado a temperaturas baixas e concentração ácida elevada trata-se de um pré-tratamento com ácido concentrado. Pelo contrário, se o processo for realizado a temperaturas elevadas e com baixa concentração ácida, será um pré-tratamento com ácido diluído [45].

Assim, o pré-tratamento com ácido concentrado operará a baixa temperatura, por exemplo a  $40^\circ\text{C}$ , sendo uma vantagem em relação ao tratamento com ácido diluído. Contudo, ao se trabalhar com concentrações elevadas na ordem de grandeza de 30 a 70% torna o processo perigoso e extremamente corrosivo. Esta é uma das desvantagens do processo e obriga à construção de equipamentos especializados para não sofrerem corrosão. Bem como o tratamento do ácido depois de ser usado, que exige consumos energéticos envolve elevados e envolve custos significativos. E, para neutralizar o ácido também são necessárias quantidades elevadas de gesso [45].

Tendo em conta os pontos negativos do uso do pré-tratamento com ácido forte, muitas vezes recorre-se ao método com ácido diluído que pode ser usado como um pré-tratamento do material lenho celulósico para a hidrólise enzimática ou ainda como um método de hidrólise para obter açúcares fermentáveis [45].

As vantagens deste método consistem na remoção e recuperação com eficiência da maior parte das hemiceluloses como açúcares dissolvidos, aumentando assim o rendimento da glicose a partir da hidrólise da celulose e removendo a hemicelulose em cerca de 100%.

Desta forma, dos dois tipos de pré-tratamentos, o uso do ácido diluído é o mais frequentemente utilizado. Este último, com baixa carga de sólidos, ou seja, peso do substrato/peso da mistura de reação de cerca de 5-10%, com temperaturas elevadas,

superiores a 160°C e em processo contínuo. O outro de alta carga de sólidos de 10 – 40%, a temperaturas mais baixa, inferiores a 160°C e em processo por lotes <sup>[45]</sup>.

Com temperaturas de pré- tratamento mais altas e com tempos de residência mais curtos observam-se taxas de recuperação de xilose mais alta e também uma maior digestibilidade enzimática da celulose. Outro ponto importante, no entanto dependente do tipo de substrato e das condições utilizadas, entre 80 – 90% dos açúcares da hemicelulose podem ser recuperados com este pré-tratamento. No entanto à que ter em conta que, consoante a temperatura, podem formar-se compostos que influenciam o metabolismo dos microrganismos que atuam no processo de fermentação <sup>[45]</sup>.

Neste processo ocorre remoção de cerca de 100% da hemicelulose, embora não seja eficaz para a dissolução da lenhina, porque pode quebrá-la e assim aumentar a suscetibilidade da celulose à hidrólise enzimática. Contudo torna-se desvantajoso em relação ao AFEX, pois a facto de ser necessário neutralizar o pH, para as etapas seguintes, é um inconveniente em termos de custos <sup>[45]</sup>.

### **3.4.3. Pré - Tratamento com líquidos iónicos**

Há alguns anos para cá tem sido notória a utilização mais frequente de Líquidos Iónicos (LI's) como solventes ambientalmente mais benignos. Estes são compostos por grandes catiões orgânicos e por pequenos aniões inorgânicos, que a temperaturas baixas encontram-se no estado líquido e por vezes à temperatura ambiente <sup>[45]</sup>.

As condições de trabalho deste processo passam pela estabilidade química e térmica, ausência de inflamabilidade, baixa pressão e uma tendência para se manterem no estado líquido perante uma vasta gama de temperatura. Os LI's são designados por solventes “verdes”. Contudo, é necessário ter em conta que se podem formar gases tóxicos ou explosivos <sup>[45]</sup>.

Este pré-tratamento encontra-se ainda sob investigação pois a maior parte dos dados que demonstram a sua eficácia têm sido obtidos utilizando celulose cristalina. Este processo acarreta ainda elevado custo nos métodos de recuperação e ainda não estão totalmente desenvolvidos e esclarecidos <sup>[45]</sup>.

### **3.5. Pré - Tratamentos biológicos**

Os pré-tratamentos biológicos têm como função melhorar a sacarificação da biomassa lenho-celulósica nos processos de produção de bioetanol. Para isso tem-se realizado diversos estudos com fungos. Sabe-se que muitos microrganismos têm a capacidade de degradar e utilizar a celulose e a hemicelulose como fontes de carbono e de energia. Porém, um grupo bem mais pequeno de fungos tem evoluído no sentido de quebrar a lenhina em CO<sub>2</sub>, designados por fungos de podridão branca. Também os fungos da podridão castanha têm a capacidade de degradar os compostos da biomassa, atuando de forma rápida na celulose ao mesmo tempo que apenas modificam a lenhina <sup>[45]</sup>.

Este tipo de processos tem como vantagens o facto de apresentar baixos custos de capital e de consumos energéticos, não é necessário o recurso a compostos químicos e de serem operados em condições moderadas. Contudo, a principal desvantagem dos métodos biológicos recai sobre a baixa taxa de hidrólise atingida no material lenho - celulósico <sup>[45]</sup>.

### **3.6. Hidrólise de Materiais Lenho-celulósicos**

A hidrólise consiste na solubilização e separação dos compostos da biomassa, nomeadamente a celulose, a hemicelulose, a lenhina e os extratos, a fim de tornar a biomassa sólida aos tratamentos químicos e biológicos que se seguem.

Antes do processo de fermentação é necessário ocorrer a conversão dos polímeros de glúcidos que existem na biomassa, por este motivo a hidrólise é fundamental. Também se pode designar por sacarificação, na qual ocorrem ruturas das ligações de hidrogénio, de ligações glicosídica, nas frações de hemicelulose e de celulose, reduzindo-se desta formados os seus açúcares a pentoses e hexoses. Depois, os referidos açúcares são fermentados para obter o bioetanol, e a lenhina resulta num sub-produto do processo <sup>[45]</sup>.

A hidrólise pode consistir na hidrólise química ou na hidrólise por via enzimática.

#### **3.6.1. Hidrólise química**

A hidrólise química baseia-se no uso de compostos químicos para ajudar a hidrolisar a biomassa, podendo ser com ácido concentrado ou então diluído, sendo o ácido mais usado industrialmente o ácido sulfúrico.

### **3.6.1.1. Hidrólise com ácido concentrado**

Neste tipo de processo normalmente usa-se o ácido sulfúrico, seguindo de uma diluição em água, a fim de dissolver e hidrolisar os açúcares. Esta conversão dá-se de forma rápida e completa da celulose em glicose e da hemicelulose em pentoses, verificando-se reduzida formação de produtos de degradação [45].

Neste tipo de hidrólise é necessário recorrer a um pré-tratamento ácido, que pode ser diluído ou concentrado, e dá-se em duas fases. Na primeira o resíduo sólido resultante do pré-tratamento ácido é escorrido e de seguida incorporado com uma solução de 30 – 40% de ácido sulfúrico, por um período de 1 a 4 horas, sendo que neste momento dá-se a pré-hidrólise da celulose. Depois segue-se a segunda fase, na qual a solução é de novo escorrida, seca e impregnada com uma concentração de ácido de cerca de 70%. Ocorrida a reação noutro reator por um período que varia de 1 a 4 horas, sujeito a baixas temperaturas, os conteúdos são separados para recuperar os açúcares e o ácido [45].

Neste processo é possível obter uma elevada eficiência de recuperação de açúcares e o facto de se trabalhar em condições de temperatura e de pressão baixas torna o processo mais vantajoso em termos de custos de produção, bem como permitir o uso de reatores e tubagens em fibra de vidro [45].

Contudo é um processo relativamente lento e é necessário um uso excessivo de cal para neutralizar o ácido quando este não for usado para recuperação, aumentando assim os custos de produção [45].

### **3.6.1.2. Hidrólise com ácido diluído**

Este tipo de hidrólise opera com ácido diluído e a elevadas temperaturas e pressões, no entanto o tempo de reação é muito reduzido, variando de segundos a minutos. A hidrólise é efetuada em solução ácida com concentração de cerca de 1%, num reator em fluxo contínuo e à temperaturas de 216°C. A eficiência de recuperação de açúcares é de aproximadamente 50 %, valor considerado baixo. O baixo rendimento, e a utilização de ácido a elevadas temperaturas e pressões torna o processo dispendioso, não só em custos energéticos mas também na necessidade de requerer materiais específicos e resistentes a estas condições [45].

Também este processo é efetuado em duas etapas, começam do por uma com condições menos agressivas para remover as pentoses, e uma segunda para recuperar as hexoses em condições mais agressivas.

### 3.6.2. Hidrólise enzimática

A hidrólise pode ser realizada com recurso a enzimas, no entanto é necessário que tenha ocorrido um pré-tratamento para retirar a lenhina, expondo as moléculas de celulose e hemicelulose, ao mesmo tempo quebrar a estrutura cristalina da celulose [45].

Trata-se de um processo lento. No entanto, os custos de equipamentos para este tipo de processo são inferiores aos dos processos de hidrólise química, pois são menos agressivos e o pH ronda os 4,8 e a temperatura varia de 46 a 51°C, e não apresentam problemas de corrosão [45].

As enzimas específicas da hidrólise da celulose são as celulasas. São produzidas por microrganismos como fungos ou bactérias, podem ser anaeróbios ou aeróbios, ou hemofílicos ou termofísicos no que toca à temperatura.

Existem vários géneros de bactérias que podem ser usadas neste tipo de hidrólise para produzir celulasas como *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Microbispora*, *Acetovibrio* e *Streptomyces*. No que toca aos fungos as espécies são *Sclerotium rolfsii* e *P. chrysosporium* e os géneros *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* *Penicilium*, são os utilizados para produzir celulasas. Mas existem também espécies mutantes de *Trichoderma sp.* que têm vindo a ser consideradas muito produtivas e capazes de destruir a estrutura cristalina da celulose [45].

Para que haja a rutura das ligações da celulose é necessário recorrer ao sistema tradicional de classificação, onde as enzimas celulósicas encontram-se divididas em três classes, ou seja, exo-1,4-β-D-glucanases ou celobiohidrolases (CBH), que ao se moverem ao longo da cadeia da celulose vão produzir nas suas terminações unidades de celobiose, dissacarídeo com duas moléculas de celulose; endo-1,4-β-D-glucanases (EG) que hidrolisam as ligações glicosídicas internas β-1.4, de forma aleatória na cadeia de celulose; 1,4-β-glucosidases, que são responsáveis por hidrolisarem a celobioses em glicose [45].

Todavia, a hidrólise enzimática pode ser afetada por diferentes fatores, como por exemplo a atividade das células, o tipo de substrato, o pH, a temperatura, entre outros. Também a estrutura da celulose afeta a sua taxa de hidrólise.

O xilano que se encontra presente nas hemiceluloses necessita de várias ações enzimáticas para ocorrer sua degradação, por tratar-se de um composto quimicamente muito complexo. As *Trichoderma spp.*, *Aspergillus spp.* e *Bacillus spp.*, são exemplos da variedade de fungos e bactérias que produzem as enzimas que são usadas neste tipo de hidrólise. Por sua vez, as multi-enzimas necessárias são exoxilanase, endoxilanase, acetil xilano esterase, ácido ferúlico esterase,  $\beta$ -xilosidade,  $\alpha$ -glucuronosidase e  $\alpha$ -arabinofuranosidade [45].

### **3.7. Fermentação**

A fermentação alcoólica trata-se de um processo bioquímico onde ocorre transformação dos açúcares em bioetanol e CO<sub>2</sub>, por ação de microrganismos. Estes utilizam normalmente os açúcares de 6 carbonos, como a glicose, sendo que em materiais que apresentem elevados níveis deste açúcar, ou precursores de glicose são convertidos em etanol com maior facilidade [45].

Nesta fase do processo é importante denotar que não devem existir vestígios de lenhina, para que o processo possa ter maior rendimento possível. A lenhina tem função inibidora na operação fermentativa. Assim é conveniente que na corrente de entrada do fermentador exista apenas celulose que produz glicose e hemicelulose produtora de hexoses e pentoses, como xilose, manose, galactose, arabinose e glicose. De referir que todos estes açúcares são fermentados pelas estirpes referidas anteriormente, sendo imprescindível a existência delas no fermentador.

De forma genérica, de acordo com as reações, sabe-se que a produção máxima teórica é de 0,51 kg de bioetanol e de 0,49 kg de dióxido de carbono, por cada quilograma de açúcar fermentado [45].

#### **3.7.1. Microrganismos envolvidos na fermentação do etanol**

Ao contrário da produção de bioetanol com fermentação de sacarose ou de amido, a produção de bioetanol com recurso a material lenho-celulósico consiste na fermentação de

uma mistura de açúcares que se dá na presença de componentes inibidores como por exemplo derivados de furanos, compostos fenólicos, ácidos orgânicos de baixo peso molecular e compostos inorgânicos. Estes compostos foram libertados ou formados durante as etapas anteriores de pré-tratamento e hidrólise. Assim, há que ter em conta a presença destes inibidores e que no fermentador não existe apenas celulose e hemicelulose.

Desta forma é necessário que os microrganismos que são usados nesta operação unitária devam seguir alguns requisitos que irão caracterizar a sua atividade como, gama de pH e de temperatura, produtividade, tolerância osmótica e ao álcool, estabilidade genética e tolerância a inibidores e especificidade enzimática [45]. Assim, devem ter a capacidade potencial de produzir bioetanol com um rendimento superior a 90%, a sua tolerância ao etanol deve ser não inferior a 40 g/l e a produtividade de bioetanol superior a 1 g/l h. Por outro lado a formulação de meios de cultura devem ser pouco dispendiosos, os microrganismos devem ter resistência a inibidores e ser resistentes a pH ácido ou temperaturas mais elevadas [45].

A *Sacharomyces cerevisiae*, é o microrganismo mais utilizado na fermentação de bioetanol devido à sua robustez significativa. Com capacidade de fermentar facilmente as hexoses, mas com o inconveniente de ser incapaz de fermentar a xilose em xilulose. Mas por sua vez, consegue fermentar esta última. Assim, para facilitar o processo recorre-se à engenharia genética: por exemplo, a *S. cerevisiae* recombinante, transportando genes da *P. stipitis*, tem a capacidade de converter a xilose em xilulose.

A *E. coli* tem vindo a ser usada na produção de bioetanol, como resultado dos avanços na área da engenharia genética. Estirpes modificadas desta bactéria têm a capacidade de fermentar uma grande quantidade de açúcares, e não apresentar requisitos complexos de crescimento. Contudo também tem desvantagens, como a gama reduzida de pH, de 6,0 a 8,0 e são menos robustas.

### **3.8. Destilação**

A destilação é uma operação unitária que consiste na separação de líquido/vapor. Assim ao se fornecer calor à mistura líquida promovendo a sua vaporização parcial, obtêm-se duas fases, uma no estado líquido constituída por água, resíduos e uma pequena

percentagem de etanol e outra no estado vapor rica em etanol e uma quantidade de água, inferior à primeira. Quanto mais diferente for o valor de volatilização das duas fases mais fácil será a separação

### **3.9. Descrição do Processo de Bioetanol**

O processo de produção de bioetanol com recurso à biomassa florestal escolhido a ser desenvolvido neste trabalho consiste em quatro grandes etapas e outras, não menos importantes para o processo. Assim de forma muito resumida, inicia-se com uma moagem física da matéria – prima, segue-se uma das principais operações, o Pré-tratamento da biomassa florestal, seguido de uma hidrólise, logo depois sofre fermentação e para terminar o processo uma destilação. É necessário ainda efetuar a operação de deslenhificação, e verificar a neutralidade depois do pré-tratamento na corrente que não foi conduzida a deslenhificação.

#### **3.9.1. Pré-Tratamento físico – Fragmentação Mecânica**

A biomassa florestal não é uniforme em termos de tamanho, podendo ser usados como matéria-prima ramos que caíram livremente das árvores, por intervenção da natureza, ou resultantes do abate de árvores. Também poderão ser usados pequenos arbustos, entre outros. Assim inicia-se o processo com uma moagem física, com recurso a um moinho de facas, onde ocorre fragmentação mecânica da matéria em pouco tempo. Com a realização desta operação a eficiência das etapas seguintes será maior, não havendo tanta perda de açúcares e menor formação de compostos inibidores à fermentação, pois a matéria- prima fica transformada em pedaços/estilhas, com dimensões entre 3 a 10 cm de comprimentos.

Desta forma evita-se ou minimiza-se os problemas de entupimento que podem ocorrer no reator do pré-tratamento químico bem como maior eficiência no contacto das enzimas com a matéria a hidrolisar. A figura 19 representa um exemplo de moinho a ser usado na etapa da moagem física.

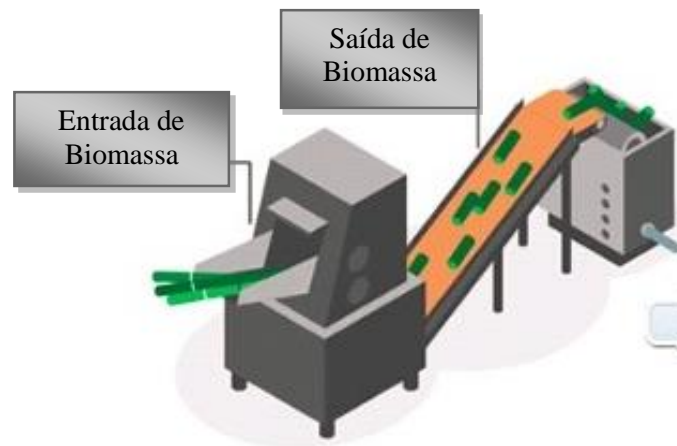


Figura 19 - Pré – tratamento físico – moagem <sup>[49]</sup>.

### 3.9.2. Pré-tratamento com ácido diluído

Perante uma larga gama de pré - tratamentos existentes foi escolhido o pré-tratamento em meio ácido diluído. Como todos os outros, tem vantagens e desvantagens. Assim sendo, o processo é realizado num reator CSTR, em meio contínuo, no qual receberá a matéria-prima, a biomassa florestal proveniente da operação de moagem, como mostra a figura 20.

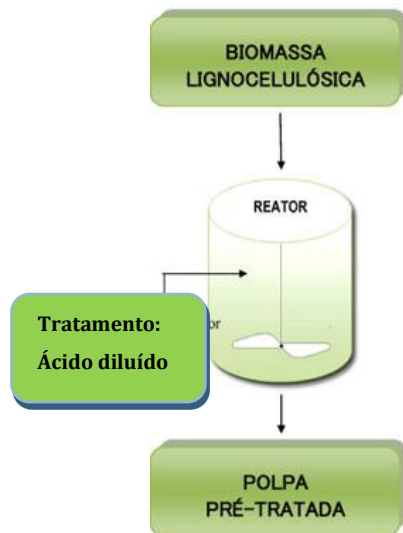


Figura 20 - Pré – tratamento químico em reator CSTR <sup>[21]</sup>.

Assumindo que a biomassa florestal será constituída por resíduos florestais essencialmente de pinheiro e de eucalipto, como ramos de árvores, folhas e sabendo que estes tipos de matérias possuem cerca de 30% de água e cerca de 70% de matéria orgânica. Neste projeto preliminar assume-se que a matéria-prima (biomassa) estará pouco tempo ao ar livre desde o corte até ser encaminhado para a corrente de alimentação do processo, assim admite-se que não haverá perdas significativas de água. Mantendo-se assim o valor de humidade, que será considerado na corrente de saída do moinho tratando-se da corrente de entrada do reator de pré-tratamento químico.

De notar que, num projeto mais avançado deve-se ter em conta o facto de haver um período em que a biomassa se encontra a secar, a fim de eliminar o máximo de água. Assim entrará na alimentação com um valor não superior a 10% de humidade.

A composição química da matéria que constitui a biomassa deste processo segue na tabela 5.

Tabela 5 - Aproximação da composição química dos componentes da biomassa florestal usada neste processo de obtenção de bioetanol <sup>[50]</sup>.

	<b>Lenhina</b>	<b>Celulose</b>	<b>Hemiceluloses</b>	<b>Extrativos</b>	<b>Cinzas</b>
<b>Biomassa</b>					
<b>%</b>	25	50	20	4	1

Esta é constituída essencialmente por matéria orgânica e em menor quantidade inorgânica. Ao entrar no reator é sujeita a um pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído a 1% (m/v), e a pressão e temperatura elevada (180°C) pois tem-se verificado uma maior redução da viscosidade a esta temperatura facilitando assim o processo num curto intervalo de tempo. Nestas condições serão suficientes cerca de 10 minutos serão suficientes para que ocorra a reação <sup>[45]</sup>.

De seguida saem do reator duas correntes, uma com hemiceluloses e outra com celulose e lenhina. A corrente rica em hemicelulose e água, corrente 4. Tratando-se da fração líquida com características ácidas, será encaminhada para filtro prensa (P1), com o objetivo de reter a hemicelulose na mesma e libertar do processo o excesso de água. Sendo que o ácido também sairá na mesma proporção na corrente 5. Estes dois últimos componentes poderão ser encaminhados numa fase posterior, que não será considerado neste projeto, para um evaporador para concentrar o ácido e assim proceder ao seu reaproveitamento. A água

retirada do evaporador, será encaminhada para um tanque de receção de condensados e posteriormente passará a constituir o caudal de águas recuperadas neste processo. Seguidamente à operação que decorre na P1, a corrente rica em hemicelulose e água segue para o tanque 1, equiparado a um CSTR, onde é sujeito à etapa de neutralização, ou próxima, pois o pH ótimo para as enzimas a utilizar na hidrólise enzimática é de 4,8, não sendo assim necessário fazer subir o pH para 7. Após esta etapa segue-se um segundo filtro prensa, P2. Neste o processo será idêntico ao da P1, pois ainda existirá uma quantidade muito reduzida de ácido sulfúrico, que poderá ser recuperada por passagem num evaporador e assim também a água será recuperada para poder juntar-se ao caudal de águas já existente resultante de P1.

Considera-se que os extratáveis, as cinzas e outros produtos que possam surgir vão acompanhando o processo até ao fim. Contudo, é necessário ter em conta que os resíduos funcionam como inibidores do processo fermentativo. Desta forma é necessário não utilizar por exemplo temperaturas muito elevadas para que não se formem compostos inibidores, como por exemplo o furfural. No entanto, a hemicelulose que não sofreu conversão irá seguir também até ao fim, na forma de resíduos mas de forma inalterada sem interferir no processo.

### **3.9.3. Deslenhificação da lenhina**

A corrente constituída por celulose e lenhina será submetida a uma operação intermédia designada por deslenhificação. O objetivo desta será provocar a rutura das ligações entre os dois constituintes de forma a poder eliminar ao máximo a lenhina, pois trata-se de um inibidor ao processo fermentativo.

Assim esta operação irá dar-se em meio alcalino com a adição de NaOH 1% (m/v), com uma temperatura de 100° C e por um período de 1 hora. Sabe-se que se poderia aumentar a temperatura, para que a deslenhificação seja mais rápida. No entanto poderiam formar-se compostos inibidores. Verificou-se que com estas condições de trabalho a eficiência será de aproximadamente 90%.

### **3.9.4. Hidrólise enzimática**

A hidrólise enzimática ocorre num reator contínuo perfeitamente agitado, representado na figura 21. Ao reator chegam duas correntes de entrada (hemiceluloses,

celulose e alguns vestígios de lenhina), também água e alguns resíduos que se desprezam por se estimar que sejam em quantidade reduzida, com o pH próximo de 4,8.

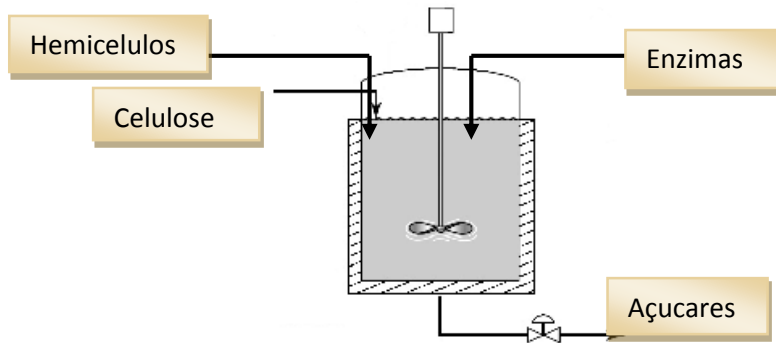


Figura 21 - Hidrólise Enzimática.

Nesta operação é imprescindível que o meio esteja próximo do valor indicado para que a entrada das enzimas específicas (Cellulast e  $\beta$ - glicosidase), no reator ocorra sem que haja perturbação das mesmas. Estas serão escolhidas por serem indicadas para este tipo de reação pois tem a capacidade de hidrolisar celulose e hemicelulose, em açúcares fermentáveis como ilustra a figura 22.

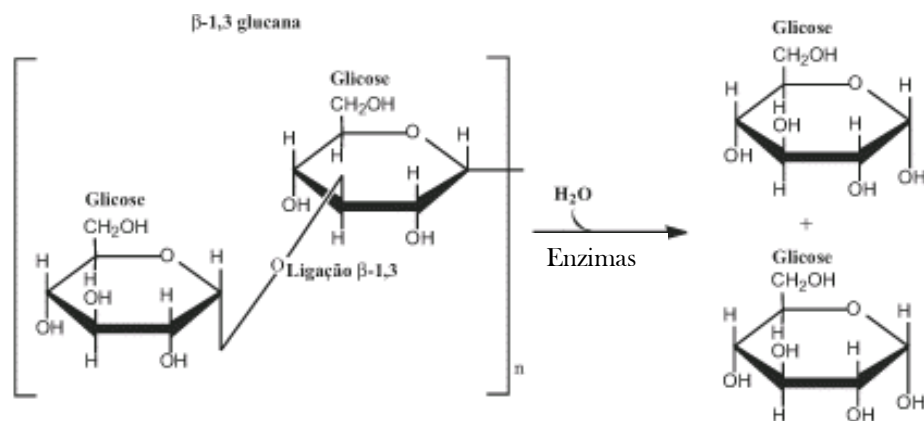


Figura 22 - Conversão da celulose em glicoses por ação das enzimas específicas na hidrólise <sup>[62]</sup>.

O facto de ter ocorrido anteriormente a operação de pré-tratamento, torna mais fácil a penetração das enzimas no centro ativo da biomassa. Sabe-se que nestas situações o

rendimento em açúcares é superior a 90%. Assim, o rendimento da hidrólise enzimática é da ordem de 0,85g glicose/g de celulose [52].

A gama de valores ótimos de pH para esta enzima varia de 4,0 a 8,0. A temperatura deverá ótima deverá ser de 46 – 51°C [45]. Assim, irá considerar-se que a hidrólise se dá a 48°C e o pH de 4,8.

### 3.9.5. Fermentação

Após a formação de açúcares (glicose, hexoses e pentoses) na operação anterior, o processo continua no reator fermentativo, representado pela figura 23.

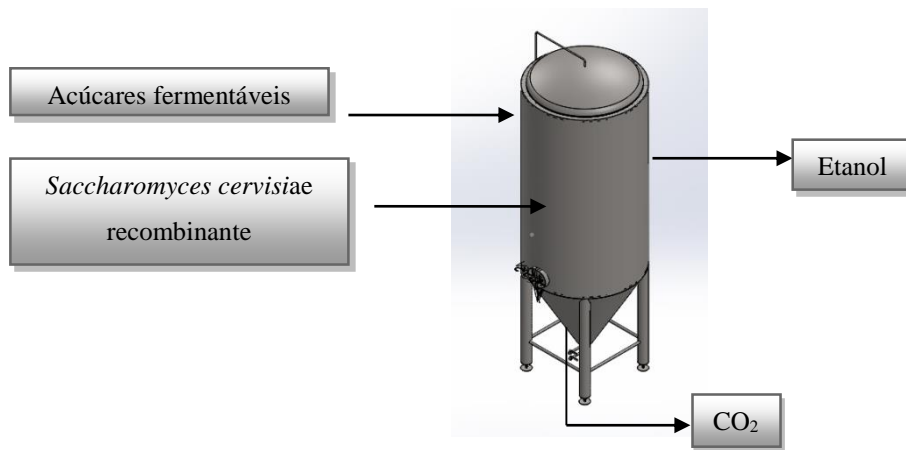


Figura 23 - Fermentação em reator fermentativo.

Nesta etapa é necessário ter a certeza de que a mistura (mosto) que se encontra no interior do fermentador contém todos os produtos necessários ao metabolismo das leveduras, como por exemplo azoto, sais minerais, vitaminas, oligoelementos e outros produtos necessários para ocorrer com eficiência o seu crescimento. No caso de não reunirem as quantidades necessárias deve ser adicionar sulfato de amónio, sulfato de magnésio e fósforo, assegurando assim a existência dos nutrientes necessários ao crescimento das leveduras. No entanto no processo a desenvolver neste trabalho, assume-se que estas quantidades são as adequadas, não sendo assim necessário qualquer adição.

Ao reator fermentativo chega uma corrente rica em açúcares que vão ser convertidos em bioetanol por ação das leveduras *Sacharomyces cerevisiae*. Este microrganismo é o mais utilizado na fermentação do bioetanol devido à sua robustez, resistência a temperaturas mais

elevadas e a meios ácidos. Contudo, terá de se usar a *Saccharomyces cerevisiae* recombinante, transportando genes da *P. stipitis*, para que todos os açúcares sejam convertidos com eficiência, bem como desfavorecer o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis. A temperatura nesta etapa deve ser da gama dos 20 aos 30°C e o pH ótimo ser entre 4,5 a 5,5. Considerou-se a temperatura igual a 30°C e pH de 4,8. Deve-se assegurar que a agitação será suficiente para manter o meio homogêneo sem favorecer o processo de respiração. Os produtos finais serão o etanol, dióxido de carbono, água e vestígios de inibidores. Há também produção de energia pela metabolização anaeróbia da glicose.

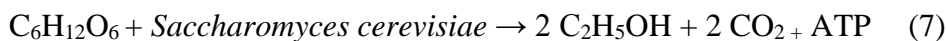
As reações químicas 6 e 7 traduzem as conversões da glicose e hexoses e de pentoses em etanol e dióxido de carbono durante o processo fermentativo.

- Fermentação de pentoses em etanol:



1 Kg    0,51 Kg        0,49 Kg

- Fermentação de hexoses (glicose) em etanol:



1 Kg    0,51 Kg        0,49 Kg

Finda a etapa de fermentação a suspensão segue para uma etapa de centrifugação, na qual serão separadas as leveduras, podendo desta forma serem reutilizadas por recuperação num novo processo de fermentação.

No final da fermentação verifica-se que a mistura alcoólica é usualmente constituída por 70 a 80% de água, 6 a 12% de etanol e também compostos de massa molecular mais elevadas como, ésteres, aldeídos, ácidos orgânicos <sup>[59]</sup>. Esta mistura costuma ser purificada e depois separada por destilação. Contudo neste trabalho não será considerada a etapa de purificação, seguindo para a destilação.

### 3.9.6. Centrifugação

Na etapa de centrifugação o objetivo é a recuperação das leveduras que resultam da fermentação. Neste tipo de reação é normal que se formem mais leveduras do que as que entraram e dessa forma será vantajoso em termos de custos do processo reutiliza-las noutro processo em vez de se utilizarem outras. Assim, na corrente 21 assume-se que sai toda a quantidade de leveduras.

### 3.9.7. Destilação

A destilação é efetuada numa coluna de destilação na qual se pretende a separação dos componentes da mistura líquida que a ela chegam, representada esquematicamente pela figura 24.

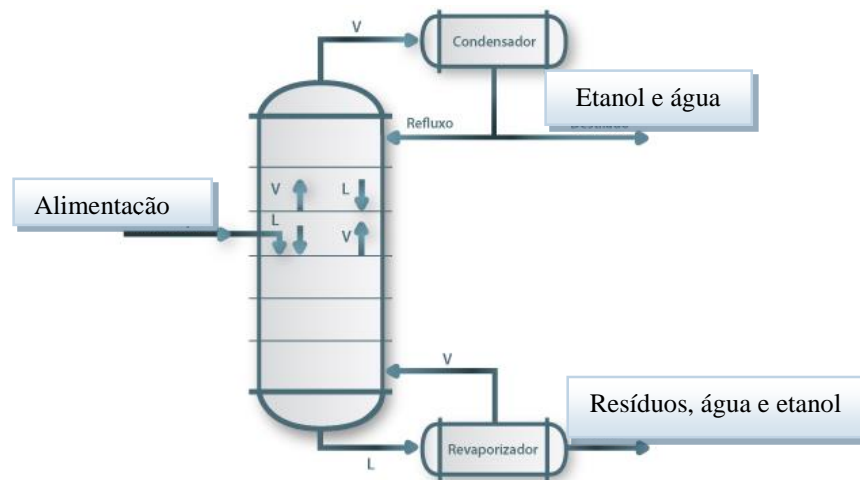


Figura 24 - Representação esquemática da coluna de destilação do processo.

Ao ser aquecido o líquido, no qual existam dois ou mais constituintes, até atingir o ponto de ebulição, a composição do vapor será usualmente diferente da composição do líquido. A destilação dá-se a partir da diferença de composições entre as duas fases em equilíbrio que constitui a base do processo de destilação, por este motivo é necessário conhecer o equilíbrio vapor- líquido para o tratamento analítico.

A escolha do tipo de coluna tem de ser relacionado com a natureza dos constituintes a separar. Assim para este processo escolheu-se uma coluna de fracionamento, esta consiste numa série de pratos perfurado, para que o fluxo de vapor ascenda ao longo da coluna, e por outro lado o líquido vai descendo ao longo da coluna de prato para prato <sup>[65]</sup>.

O vapor do topo da coluna é encaminhado para um condensador e o condensado resultante é dividido por um divisor de refluxo, sendo uma parte o produto (água e etanol) e a outra parte é enviada para a coluna de refluxo.

Contudo neste tipo de destilação torna-se difícil separar o etanol da água em apenas uma coluna de destilação. Normalmente recorre-se a mais de uma unidade, para se obter etanol mais puro possível e de preferência etanol anidro, isento de água. Muitas das vezes no final das etapas de destilação realiza-se uma purificação, obtendo assim etanol próximo dos 100%.

Neste trabalho irá usar-se apenas uma coluna de destilação, por tratar-se de um projeto preliminar. Embora se saiba da existência de um azeótropo do etanol, que irá interferir na destilação não possibilitando que se atinja etanol com uma concentração superior a 96% logo na primeira coluna. Considera-se que se obtém no destilado, no topo da coluna, numa razão de etanol/água de 96% para 4%, e 1% de impurezas <sup>[65]</sup>, passando assim a designar-se por etanol hidratado. A temperatura à entrada do condensador será de 78,5°C e depois do condensador baixará para 78,2°C <sup>[65]</sup> para se obter etanol líquido.

No fundo da coluna de destilação existe um revaporizador onde se obtém a restante água que não saiu no topo e uma quantidade reduzida de etanol, bem como todos os resíduos que foram acompanhando o processo.

Por sua vez, a lenhina irá precipitar à medida que a fase orgânica vai diminuindo o seu teor em etanol, sendo desta forma recolhido no fundo da coluna um licor de hidrólise com açúcares, lenhina, e outros compostos, designando-se assim a este conjunto – resíduos do processo. Estes podem vir a ser utilizados como suplementos proteicos a fim de melhorarem as características de alguns terrenos agrícolas. Outra forma de os utilizar é juntamente com a lenhina resultante do pré-tratamento, que foi eliminada do processo por deslenhificação, serem utilizados como combustíveis na produção de vapor e energia a utilizar no processo. As enzimas serão recuperadas.

A figura seguinte representa o diagrama de blocos do processo escolhido.



### 3.10. Diagrama de Blocos

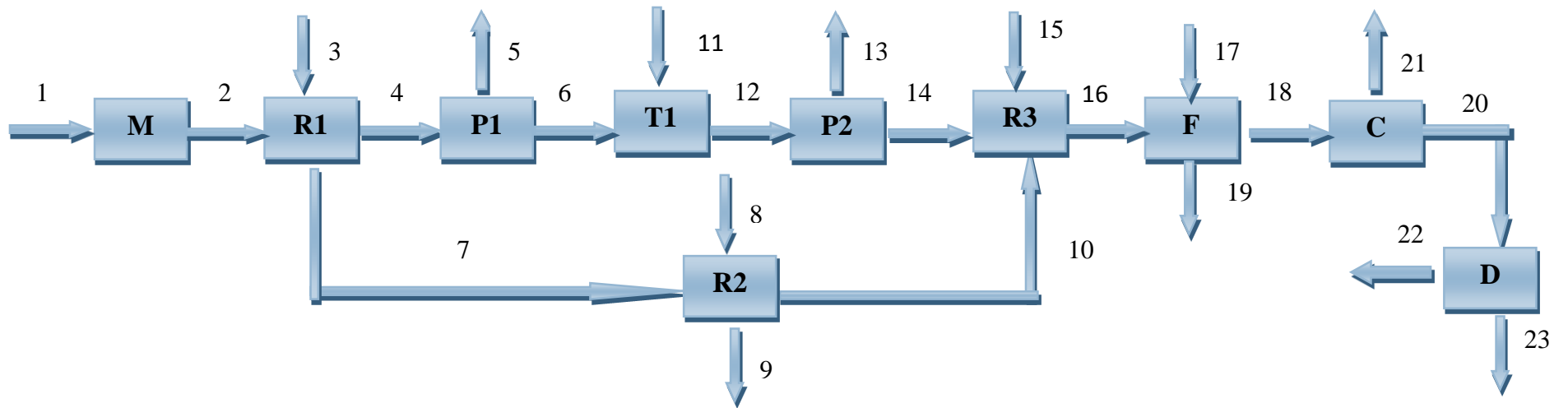


Figura 25 - Diagrama de blocos do processo de produção de bioetanol com recurso à biomassa florestal.

No diagrama de blocos apresentado na figura 25, as setas representam as correntes de entrada e de saída, ou por outras palavras o fluxo de passagem de componentes do processo. Por outro lado, os blocos representam os equipamentos usados neste processo:

- M corresponde ao moinho de facas;
- R1 diz respeito ao reator (CSTR) de pré-tratamento da biomassa;
- P1 consiste num filtro de prensa para eliminar o excesso de água;
- T1 representa o primeiro tanque com agitação (equiparado a um CSTR) para aumentar o pH do fluxo da corrente 6;
- R2 trata-se de um reator agitado, no qual ocorre a deslinhificação, havendo a separação da celulose da lenhina, eliminando a maior parte desta última, enquanto que a celulose segue pela corrente 10. Esta etapa dá-se devido à reação com o NaOH.
- P2 consiste num filtro de prensa para eliminar o excesso de água;
- R3 consiste num reator CSTR onde ocorre a hidrólise enzimática, ou seja, a transformação, por ação das enzimas adicionadas ao processo, *Cellulast* e  $\beta$  – *glucosidase*, transformam a celulose e hemicelulose em açúcares, mais precisamente em glicose e pentoses e hexoses;
- F diz respeito ao fermentador, onde ocorre a fermentação por ação da adição da *Sacharomyces cerevisiae* recombinante, transportando genes da *P. stipitis*. Desta etapa unitária resulta a formação de bioetanol e de dióxido de carbono;
- C diz respeito a uma centrifugadora onde ocorrerá a separação da fase líquida da sólida com reduzida humidade, ou seja, a separação da mistura leveduras - água. Estas serão assim recuperadas e enviadas para um fermentador noutra processo.
- D corresponde à coluna de destilação fracionada, onde ocorrerá a separação dos componentes da mistura que nela entra: o bioetanol, a água que não foi eliminada ao logo do processo, os resíduos formados e os componentes que não foram convertidos e por esse motivo mantiveram-se inalterados ao longo do mesmo

No diagrama de blocos apresentado para este processo neste trabalho, as setas representam o fluxo de passagem de componentes indicado numericamente de 1 a 23.

A corrente 1 corresponde à corrente de entrada da matéria – prima do processo, biomassa florestal, a qual será sujeita à fragmentação mecânica. Esta é constituída por

celulose, hemicelulose, lenhina, extrativos e outros, não esquecendo que a matéria não está completamente seca, existirá também água.

A corrente 2 sai do moinho de facas e conduz a biomassa em pedaços mais pequenos para o pré-tratamento químico. Os constituintes da corrente 2 serão iguais aos da corrente 1.

A corrente 3 corresponde à adição de ácido sulfúrico diluído. Este vai reagir com a celulose. E de forma alternada, o ácido liga-se ao monómero da celulose e há formação de uma molécula de água por cada monómero alterado. Com esta etapa os constituintes da madeira passam a estar separados, podendo assim cada um ser devidamente tratado.

Da corrente 4 saem hemicelulose e água (fração líquida) a qual vai seguir para a P1 e será filtrada e prensada de modo a eliminar o excesso de água juntamente com cerca de 95% do ácido sulfúrico.

Na corrente 7 flui um aglomerado de celulose e lenhina (fração sólida) com 10% de humidade que será encaminhada para o reator 2 onde por ação do NaOH será possível separar a lenhina da celulose.

A corrente 8 é a entrada de hidróxido de sódio e água para ajudar na etapa de deslinhificação.

A corrente 9 é constituída por grande parte da lenhina, cerca de 90%, 85% de água e 85% de ácido, sendo assim eliminados do processo.

Assim a corrente 10, consiste no fluxo de celulose e 15% de água e uma reduzida quantidade de lenhina (10%) que não foi possível dissociar da celulose, que entrará no reator onde ocorrerá a hidrólise enzimática. Continua a acompanhar o processo, 15% do ácido que não foi eliminado na corrente 9.

A corrente 11 trata-se da entrada de hidróxido de sódio e água para permitir subir o valor de pH da mistura proveniente da corrente 6.

A corrente 12 é a saída do fluxo do tanque de neutralização, no qual sai água e os respetivos constituintes, já com o valor de pH corrigido (4,8).

De P2 sai a corrente 14 constituída por hemicelulose com uma reduzida quantidade de água e a corrente 13 rica em água.

A corrente 15 consiste na entrada das enzimas Cellulast e  $\beta$ - glicosidase, escolhidas para catalisar a reação de hidrólise da celulose e da hemicelulose.

Da corrente 16 sai água, glicose, pentoses e hexoses e enzimas resultantes da hidrólise bem como a hemicelulose e celulose que não foram convertidas e vão acompanhar o processo até ao fim de forma inalterada, saindo no fundo da coluna de destilação.

A entrada 17 consiste na entrada de leveduras a usar na fermentação, *Sacharomyces cerevisiae* recombinante, transportando genes da *P. stipitis*. Esta vai ser fundamental na transformação dos açúcares em etanol, havendo produção de leveduras resultantes do seu metabolismo e dióxido de carbono.

A corrente 18 é constituída por uma mistura de bioetanol, água e resíduos (enzimas, lenhina, ácidos orgânicos, entre outros), e entrará na centrifugadora com o objetivo de separar e recuperar as leveduras resultantes da fermentação e serem utilizadas noutra processo saindo na corrente 21.

Na corrente 19 é eliminado do processo, dióxido de carbono formado na fermentação.

A corrente 20 é constituída pelos produtos finais do processo: água, bioetanol, e resíduos. Esta corrente entra na coluna de destilação, onde serão separados com o aumento da temperatura e pressão.

Na corrente 22 sairá água juntamente com os resíduos por arraste e uma reduzida quantidade de etanol.

E por fim na corrente 23 sairá bioetanol hidratado e água.

## **4. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA**

Com a realização deste capítulo pretende-se apresentar os balanços mássicos e energéticos que são necessários para o desenvolvimento da unidade de produção de bioetanol.

No que se refere aos balanços de massa o objetivo é determinar a produção anual de bioetanol com recurso à biomassa florestal tendo em conta a quantidade diária de matéria-prima disponível. Para tal é fundamental uma boa escolha das operações unitárias para se obter o máximo de conversão possível dos componentes, de modo a tornar o processo com maior rendimento. Os balanços de energia servirão para saber qual a energia sob a forma de calor necessária fornecer ao sistema a fim de aquecer ou arrefecer uma corrente de fluxo ou uma mistura existente num determinado equipamento de modo a que as etapas se realizem à temperatura necessário.

### **4.1. Balanços de Massa**

Neste ponto do trabalho, serão realizados os balanços de massa, no qual se pretende analisar o fluxo de matéria em todas as etapas produtivas, isto é em todas as correntes de fluxo do processo. Poder-se-á relacionar a produção em massa com a massa de matéria-prima necessária. Admitindo assim, a disponibilidade diária de 100 toneladas de biomassa florestal irá calcular-se o volume anual de bioetanol a produzir. Esta produção labora 330 dias por ano, uma vez que os restantes serão de paragem para manutenção, retificação e limpeza dos equipamentos.

A tarefa seguinte é a construção de uma tabela de dados, designada por tabela de entradas e saídas (TES), na qual se relaciona e determina a massa de cada constituinte em todas as correntes de fluxo do processo.

Depois de construída a tabela de entradas e saídas com todos os compostos intervenientes no processo e todas as correntes de fluxo, a primeira etapa é colocar zeros nos locais onde não existem os respetivos componentes.

Segue-se a segunda etapa que se traduz no preenchimento dos outros campos, para os quais foi necessária uma pesquisa bibliográfica a fim de se encontrar relações, conversões ou algumas indicações para se poder efetuar os cálculos que se seguem.

Assim, para iniciar os mesmos, foi necessário recorrer a uma base de cálculo para determinar a quantidade de cada componente existente na biomassa na corrente de entrada do moinho, corrente 1. Considerando 100 Kg de madeira verde, isto é, madeira com o teor de humidade em vida com cerca de 30%, sendo os outros 70% de matéria seca, calculou-se a massa de cada um dos constituintes da biomassa florestal.

Os cálculos foram realizados com os dados da tabela 5, perfazendo um total de 100 kg de massa de biomassa. Para determinar a água da madeira sabe-se que existe 30% de 100 kg, dada pela equação 8.

$$\text{massa}_{\text{água}} = (30\% / 70\%) \times 100 = 42,8571 \text{ kg} \quad (8)$$

Obtendo-se assim 142,857 Kg de massa total.

Partindo da base de cálculo de 100 000 kg de biomassa determina-se todos os constituintes que entram na corrente 1, representados na tabela 6.

Como não ocorre reação química na moagem, tratando-se apenas de uma etapa mecânica, então o fluxo de massa desta corrente é igual ao da corrente 2 que irá entrar no reator CSTR, onde se dá o pré-tratamento da biomassa. As correntes e respectivas massas estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 - TES referente ao balanço de massa no moinho.

<b>Componentes/Correntes</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>Celulose</b>	35000	35000
<b>Hemicelulose</b>	14000	14000
<b>Lenhina</b>	17500	17500
<b>Extrativos</b>	2800	2800
<b>Cinzas</b>	700	700
<b>Água</b>	30000	30000
<b>Ácido Sulfúrico</b>	0	0
<b>Hidróxido de sódio</b>	0	0
<b>Glicose</b>	0	0
<b>Pentose + Hexose</b>	0	0
<b>Cellulast</b>	0	0
<b>β- glicosidase</b>	0	0
<b>Levedura</b>	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	0
<b>Bioetanol</b>	0	0
<b>Resíduos</b>	0	0
<b>Total</b>	100000	100000

#### 4.1.1. Balanço de massa ao reator 1

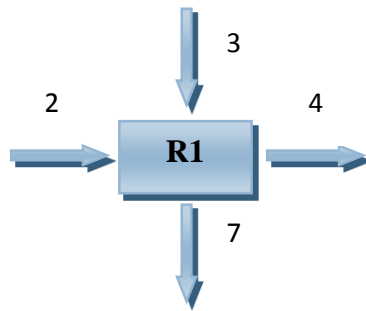


Figura 26 - Representação esquemática do reator 1: Pré-tratamento

O reator 1 trata-se de um reator contínuo perfeitamente agitado e nele entram as correntes 2 e 3 e saem as correntes 4 e 7, como ilustra a figura 26.

A corrente 3 consiste na entrada de ácido sulfúrico diluído a 1% (m/v), o qual foi preparado tendo em conta uma relação referida na literatura: utilizam-se 10 g de ácido sulfúrico por cada 1000 g de biomassa <sup>[55]</sup>. Assim, partindo da massa total de biomassa, de 100000 Kg e relacionando com a informação referida sobre o ácido, determina-se a quantidade de ácido sulfúrico necessária a introduzir no reator, sendo ela de 100 Kg.

Sabendo a massa necessária de ácido sulfúrico a 1% (m/v) e relacionando com a sua densidade (1,0038 a 25°C) então calcula-se a quantidade de água a entrar na corrente 3, sendo esta 9938 Kg.

A corrente 4 é constituída por aproximadamente 93% de hemicelulose <sup>[45]</sup> proveniente da corrente 2 e água. Assim solubilizou-se 13 020 Kg de hemicelulose e os restantes 980 Kg continuam no processo até ao final na forma de resíduos, mantendo-se inalterados sem intervirem no processo. Por sua vez, a quantidade de água será a soma da água das correntes 2 e 3, ou seja, 35944,2 Kg.

Os extrativos e as cinzas irão acompanhar todo o processo e só serão eliminados no final do processo na forma de resíduos, na coluna de destilação.

A corrente 7 é constituída pela fase sólida, da saída do reator 1, sendo transportada para o reator 2, onde se dá a etapa de deslenhificação. Segundo a bibliografia há uma conversão de 31% de celulose, pois neste tipo de pré-tratamento obtém-se maior quantidade de açúcares fermentáveis na forma de pentoses, 74 % de lenhina e apenas 10% de humidade <sup>[45]</sup>. Obtendo-se assim 10 850 Kg de celulose, 12 950 Kg de lenhina e 3 993,8 Kg de água.

Nesta corrente a massa de resíduos aumenta significativamente, pois a ela juntam-se a quantidades de celulose e lenhina que não foram convertidas, perfazendo um total de 28 700 Kg. Todas as massas intervenientes nesta operação estão representadas na tabela 7.

Tabela 7 - TES referente do balanço de massa ao reator 1.

Componentes/ Correntes	2	3	4	7
<b>Celulose</b>	35000	0	0	10850
<b>Hemicelulose</b>	14000	0	13020	0
<b>Lenhina</b>	17500	0	0	12950
<b>Extrativos</b>	2800	0	2800	0
<b>Cinzas</b>	700	0	700	0
<b>Água</b>	30000	9938	35944,20	3993,80
<b>Ácido Sulfúrico</b>	0	100	100	0
<b>Hidróxido de sódio</b>	0	0	0	0
<b>Glicose</b>	0	0	0	0
<b>Pentose + Hexose</b>	0	0	0	0
<b>Cellulast</b>	0	0	0	0
<b>β- glicosidase</b>	0	0	0	0
<b>Saccharomyces c.</b>	0	0	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	0	0	0
<b>Bioetanol</b>	0	0	0	0
<b>Resíduos</b>	0	0	980	28700
<b>Total</b>	100000	10038	53544,20	56493,80

Neste caso, temos um reator no qual se deve ter em conta as equações 9 e 10:

$$\{\text{caudal de entrada}\} + \{\text{caudal de sada}\} + \{\text{taxa de produção por reação homogénea}\} = \{\text{taxa de acumulação}\} \quad (9)$$

$$\{\text{Corrente 2} + \text{Corrente 3}\} = \{\text{Corrente 4} + \text{Corrente 7}\} \quad (10)$$

$$\{1101000\} = \{1101000\} \quad (11)$$

Assim pela equação 11 confirma-se que o balanço mássico efetuado ao reator verifica a reação de conservação de matéria.

#### 4.1.2. Balanço ao Reator 2 – Deslenhificação

Ao reator 2, CSTR, chega a corrente 7 rica em celulose e lenhina com 10% de humidade, constituindo a fração sólida e a corrente 8 que corresponde á entrada de hidróxido de sódio a 1% (m/v) <sup>[45]</sup>, utilizado para quebrar as ligações químicas entre a celulose e a lenhina. As correntes 9 e 10 correspondem às saídas do reator. A primeira consiste na saída de cerca de 90 % de lenhina, de água e hidróxido de sódio <sup>[45]</sup> e a segunda na massa de celulose e 10% de lenhina que não foi possível retirar do processo e que irá acompanhar o

mesmo até ao fim, saindo no fundo da coluna de destilação. A lenhina por pouca quantidade que seja atua como um inibidor do processo na etapa de hidrólise e fermentação. A figura 27 ilustra a etapa de deslenhificação.

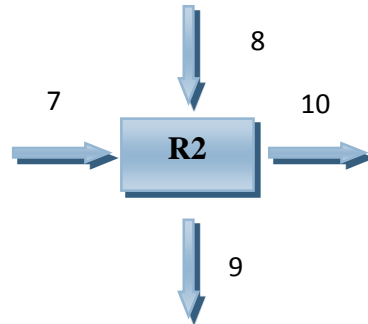


Figura 27 - Representação da etapa de deslenhificação e respetivas correntes.

Assim as massas dos respetivos constituintes da corrente 8 são determinadas com a ajuda da informação bibliográfica.

$$10 \text{ g de (Celulose + Lenhina)} = 100 \text{ ml de Solução} \times 1 \text{ g de NaOH}^{[45]}$$

Para calcular a massa de NaOH, sabe-se que será necessária 1g de NaOH por cada 10 g de biomassa relativamente à matéria sólida da corrente 7. Logo a massa da base será 2380 Kg.

A fim de determinar a água necessária para esta corrente, terá de se calcular o volume da solução e conseqüentemente a sua massa. Deduzindo-se depois a água desta corrente.

A partir da massa de NaOH por cada grama da base e por 0,1 litros de solução obtém-se 238 000 L de volume da solução a usar nesta etapa e 237 286 Kg, usando 0,997 de densidade a 25°C. Assim por subtração da massa de NaOH à massa da solução obtém-se a quantidade de água, 234 906 Kg, que entra nesta no reator 2 através desta corrente.

A corrente 9 será constituída por 90% de lenhina e cerca de 85% de água e NaOH. Assume-se porém, que não haverá perda de celulose nesta fase, embora se saiba que poderá existir uma perda relativamente baixa devido à baixa acessibilidade dos iões OH<sup>+</sup> nas regiões cristalinas da celulose. Desta forma saem na corrente 9, 11655 Kg de lenhina, 203 064,83 Kg de água e 2 023 Kg de NaOH. A quantidade de resíduos será 287 00 Kg, serão os da corrente 7. Então na corrente 10 não haverá formação de resíduos. A massa de celulose assumiu-se como sendo a mesma relativamente à corrente de entrada deste componente no

reator. A lenhina será determinada por diferença da massa de entrada, em 7 e pela saída em 9, sendo assim de 1 295 kg na corrente 10. O mesmo se aplica à base, entrada de 8 e saída de 9, obtendo-se 357 Kg. A água calcula-se através da soma das quantidades que entram neste reator pela corrente de saída e obtém-se 35 834,97 Kg. A tabela 8 indica todas as massas desta operação unitária.

Tabela 8 - TES do balanço de massa ao reator 2.

<b>Componentes/ Correntes</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Celulose</b>	10850	0	0	10850
<b>Hemicelulose</b>	0	0	0	0
<b>Lenhina</b>	12950	0	11655	1295
<b>Extrativos</b>	0	0	0	0
<b>Cinzas</b>	0	0	0	0
<b>Água</b>	3993,80	234906	203064,83	35834,97
<b>Ácido Sulfúrico</b>	0	0	0	0
<b>Hidróxido de sódio</b>	0	2380	2023	357
<b>Glicose</b>	0	0	0	0
<b>Pentose + Hexose</b>	0	0	0	0
<b>Cellulast</b>	0	0	0	0
<b>β- glicosidase</b>	0	0	0	0
<b>Saccharomyces c.</b>	0	0	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	0	0	0
<b>Bioetanol</b>	0	0	0	0
<b>Resíduos</b>	28700	0	28700	0
<b>Total</b>	56493,80	237286	245442,83	48336,97

No reator de deslinhificação, R2, existem duas correntes de entrada, a 7 e a 8, e duas de saídas mais precisamente a 9 e a 10, descrita pelas equações 13 e 14.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (13)$$

$$\{\text{Corrente 7} + \text{Corrente 8}\} = \{\text{Corrente 9} + \text{Corrente 10}\} \quad (14)$$

$$\{293779,8\} = \{293779,8\} \quad (15)$$

Com esta igualdade entre caudais, dada pela equação 15, conclui-se que está adequada para este tipo de equipamento.

#### 4.1.3. Balanço de massa à Prensa 1

A corrente 4, rica em hemicelulose e água, portanto fração líquida, irá ser submetida a um filtro prensa, com o objetivo de extrair o excesso de água na corrente 5 como pode ser observada na figura 28. Esta é um recurso que cada vez mais se deve preservar e tentar reutilizar pois utilizam-se grandes quantidades de água. Sendo esta, uma vantagem em termos de custo do processo. Sabe-se pela bibliografia <sup>[55]</sup> que na corrente 5 sai cerca de 90% da água, ou seja, 32 349,78 Kg da que entrou neste filtro de prensa e também a mesma proporção de ácido sulfúrico, 90 Kg. Contudo, é necessário ter em conta que esta trata-se de uma corrente ácida, rica em ácido sulfúrico diluído, que se apresenta dissolvido. Assim ao ser eliminado do processo poderá vir a ser separado da água e recuperado para outro ser utilizado noutro processo.

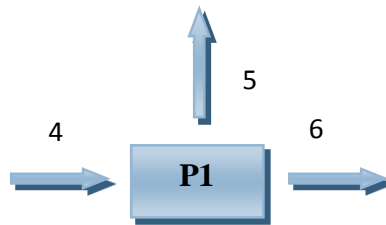


Figura 28 - Representação esquemática do filtro de prensa 1 e respetivas correntes.

Por sua vez na corrente 6 sairá hemicelulose ácida, com 10 % em ácido. Assumindo que não ocorreram perdas de hemicelulose nesta operação, a sua massa é igual à da corrente 4. Saem 10 Kg de ácido e 3 594,42 Kg de água. Valores estes representados na tabela 9.

Tabela 9 - TES do balanço de massa ao Filtro de Prensa 1

Componentes/ Correntes	4	5	6
<b>Celulose</b>	0	0	0
<b>Hemicelulose</b>	13020	0	13020
<b>Lenhina</b>	0	0	0
<b>Extrativos</b>	2800	0	2800
<b>Cinzas</b>	700	0	700
<b>Água</b>	35944,20	32349,78	3594,42
<b>Ácido Sulfúrico</b>	100	90	10
<b>Hidróxido de sódio</b>	0	0	0
<b>Glicose</b>	0	0	0
<b>Pentose + Hexose</b>	0	0	0
<b>Cellulast</b>	0	0	0
<b>β- glicosidase</b>	0	0	0
<b>Saccharomyces c.</b>	0	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	0	0
<b>Bioetanol</b>	0	0	0
<b>Resíduos</b>	980	0	980
<b>Total</b>	53544,20	32439,78	21104,42

Neste filtro de prensa não ocorre reação química, assim o caudal de entrada (corrente 4) será igual à soma dos de saída (correntes 5 e 6) dada pelas equações 16 e 17.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (16)$$

$$\{\text{Corrente 4}\} = \{\text{Corrente 5} + \text{Corrente 6}\} \quad (17)$$

$$\{53544,2\} = \{53544,2\} \quad (18)$$

Perante a igualdade da equação 18 verifica-se correção dos cálculos neste filtro de prensa.

#### 4.1.4. Balanço de Massa ao Tanque 1 - Neutralização

Neste tanque irá ocorrer a neutralização da corrente de entrada, com a adição de NaOH a 1% (m/v) pela corrente 11. Não esquecendo que a corrente 6 chega ao tanque 1 rica em hemicelulose, água e uma quantidade reduzida de ácido sulfúrico (10 kg). A figura 29 representa a etapa de neutralização.

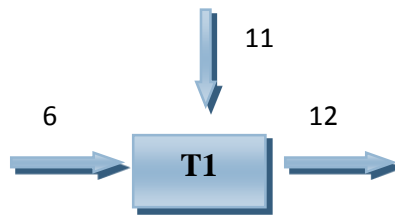


Figura 29 - Representação esquemática do Tanque de Neutralização 1 e respectivas correntes.

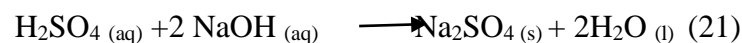
No tanque T1, equiparado a um reator CSTR, ocorrerá a correção do pH do fluxo da corrente 6. Através do cálculo da concentração da fração ácida da corrente 6, pode-se determinar o valor de pH da mesma (1,24). Como o valor é inferior ao pH ótimo das enzimas da hidrólise (4,8), então é necessário calcular a massa de NaOH e de água para atingir o valor de pH pretendido nesta etapa do processo. A partir da diferença destas concentrações será possível calcular a massa de NaOH necessária a entrar em 11 para neutralizar a solução presente no tanque 1, ou seja, 8,16 kg. Com este valor torna-se possível determinar a massa da solução através das equações 19 e 20.

$$\text{massa}_{\text{solução T1}} = \frac{m \text{ NaOH}}{(1\% \div 100) \times \text{densidade NaOH}} \quad (19)$$

$$\text{massa}_{\text{solução T1}} = \frac{8,16}{(1\% \div 100) \times 0,997} = 813,65 \text{ Kg} \quad (20)$$

A massa da corrente 11 obtém-se da diferença entre a massa da solução e a massa de NaOH que entram no reator, sendo ela 805,48 Kg.

Tendo em conta que se está na presença de uma reação de neutralização é necessário determinar os produtos da mesma que estarão presentes na corrente 12 com o apoio da equação 21.



Sabendo o número de moles inicial de NaOH, 204 mol, e que a estequiometria da reação diz que são necessárias 2 moles de NaOH por cada mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para se dar a reação

e tendo em conta o valor da densidade da base, calcula-se a partir da equação 22, a massa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que se forma.

$$\text{massa}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{204}{2 \times 0,997} = 14,48 \text{ Kg} \quad (22)$$

A massa do sal junta-se à massa de resíduos já existentes originando 994,49 Kg.

A água que será produzida será 3,67 Kg e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remanescente será um valor muito reduzido, ou seja, 0,006 Kg. Porém, a água de 12 será a soma da água das correntes 6 e 11 mais a produção, perfazendo um total de 4403,58 Kg. Todas estas massas encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 - TES do balanço de massa ao tanque 1 na etapa de neutralização.

Componentes/ Correntes	6	11	12
Celulose	0	0	0
Hemicelulose	13020	0	13020
Lenhina	0	0	0
Extrativos	2800	0	2800
Cinzas	700	0	700
Água	3594,42	805,49	4403,58
Ácido Sulfúrico	10	0	0,006
Hidróxido de sódio	0	8,16	0
Glicose	0	0	0
Pentose + Hexose	0	0	0
Enzima	0	0	0
Cellulast	0	0	0
$\beta$ - glicosidase	0	0	0
$\text{CO}_2$	0	0	0
Bioetanol	0	0	0
Resíduos	980	0	994,49
<b>Total</b>	<b>21104,42</b>	<b>813,65</b>	<b>21918,07</b>

Neste equipamento T1, entram duas correntes de fluxo, a corrente 6 e a 11 e por sua vez tem apenas uma de saída, a corrente 12 demonstradas pelas equações 23 e 24.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (23)$$

$$\{\text{Corrente 6} + \text{Corrente 11}\} = \{\text{Corrente 12}\} \quad (24)$$

$$\{21918\} = \{21918,07\} \quad (25)$$

Com a verificação da aproximação da igualdade dada pela equação 25 para o balanço mássico global a esta etapa, confirma-se uma adequada resolução dos cálculos para este equipamento.

#### 4.1.5. Balanço de massa ao Filtro de Prensa 2

Segue-se um segundo filtro prensa (P2), figura 30, com o objetivo de eliminar o excesso de água e parte do ácido sulfúrico para serem recuperados e reutilizados noutro processo. Assim, pela bibliografia sabe-se que se elimina cerca de 40% de água (1 761,43 Kg) e ácido (0,00223 Kg) através da corrente 13, seguindo a corrente 14 com 60% da água (2642,19 Kg) e também de ácido (0,00335 Kg) da corrente 12 <sup>[55]</sup>.

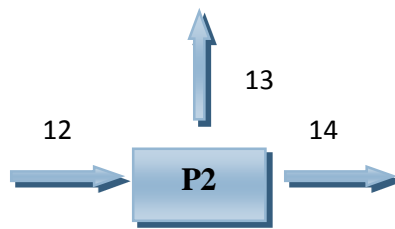


Figura 30 - Representação esquemática do filtro de prensa 2.

Os componentes que constituem a corrente 14 são os mesmos da corrente 12, com a diferença na massa de água, como se pode verificar na tabela 11.

Tabela 11 - TES do balanço de massa ao Filtro de Prensa 2.

Componentes/ Correntes	12	13	14
Celulose	0	0	0
Hemicelulose	13020	0	13020
Lenhina	0	0	0
Extrativos	2800	0	2800
Cinzas	700	0	700
Água	4403,58	1761,43	2642,15
Ácido Sulfúrico	0,006	0,00223	0,00335
Hidróxido de sódio	0	0	0
Glicose	0	0	0
Pentose + Hexose	0	0	0
Cellulast	0	0	0
β- glicosidase	0	0	0
Saccharomyces c.	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0
Bioetanol	0	0	0
Resíduos	994,49	0	994,49
<b>Total</b>	<b>21918,07</b>	<b>1761,43</b>	<b>20156,64</b>

No filtro de prensa existem três correntes. A corrente 12 de entrada e as correntes 13 e 14 de saída de fluxo de matéria, dadas pelas equações 26 e 27.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (26)$$

$$\{\text{Corrente 12}\} = \{\text{Corrente 13} + \text{Corrente 14}\} \quad (27)$$

$$\{21918,073\} = \{21918,073\} \quad (28)$$

Com a igualdade, obtida pela equação 28, considera-se como verdadeira, tendo sido os cálculos bem realizados.

#### 4.1.6. Balanço de massa ao Reator 3 – Hidrólise Enzimática

Segue-se o processo com a hidrólise enzimática, a qual ocorre num reator CSTR, onde entram as correntes 14, 15 e 10 e tem apenas uma corrente de saída, a 16, representado pela figura 31.

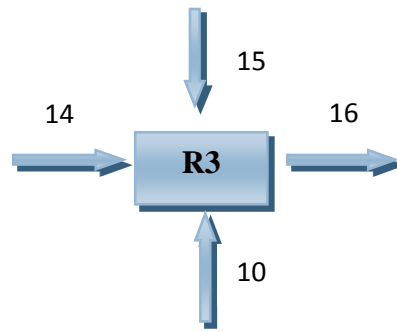


Figura 31 - Representação esquemática do reator 3 onde ocorre a hidrólise enzimática.

A corrente 15 é constituída por uma entrada de enzimas e água, sendo elas, Cellulast (10 FPU/ g) e carga 20 UI de  $\beta$ - glicosidase <sup>[54]</sup>. A primeira com especialidade em converter celulose em glicose e a segunda em converter holocelulose (hemicelulose e celulose).

Segundo estudos efetuados com esta enzimas a material deve-se usar cerca de 20 g de proteína (Cellulast)/ 1000 g de celulose e 40 g de proteína ( $\beta$ - glicosidase)/1000 g de holocelulose <sup>[54]</sup>. Ou então 20 Kg de proteína (Cellulast)/ 1000 Kg de celulose e 40 Kg de proteína ( $\beta$ - glicosidase)/1000 Kg de holocelulose. A equação 29 relaciona a informação recolhida com a massa de celulose proveniente da corrente 10.

$$m_{(\text{Cellulast}) 15} = \frac{10850 \times 20}{1000} = 217 \text{ Kg} \quad (29)$$

Da mesma forma calcula-se, através da equação 30, a massa de  $\beta$ - glicosidase. Neste caso é necessário ter em conta que a designação, holocelulose, quer dizer o conjunto da celulose mais hemicelulose. Utiliza-se esta última para que converter a hemicelulose mas também para assegurar que será convertida o máximo de celulose, querendo sempre atingir o total de conversão dos dois constituintes.

$$m_{\beta\text{- glicosidase } 15} = \frac{(13020+10850)}{1000} \times 40 = 954,8 \text{ Kg} \quad (30)$$

Assumindo que as enzimas entram com 70% de água na corrente de entrada 15, calcula-se a partir da equação 31 a massa de água nesta corrente.

$$\text{massa } \text{água } 15 = (217 + 954,8) \times \frac{70\%}{30\%} = 2734,2 \text{ Kg} \quad (31)$$

A corrente 16 corresponde aos constituintes de saída do reator. No que toca à redução de celulose em glicose e hemicelulose em hexoses mais pentoses recorreu-se à informação existente na bibliografia. Na qual indica, para um processo com algumas semelhança que o grau de conversão nesta etapa seria de 90% dos constituintes <sup>[45]</sup>. Desta forma a partir do rendimento pode determinar-se, com o auxílio da equação 32, a massa total que se converte e também a massa de glicose e de hexoses e pentoses.

$$0,90 = \frac{\textit{massa total que se converte}}{10850 + 13020} = 21483 \text{ Kg} \quad (32)$$

Considerando que a conversão dá-se na mesma proporção estequiométrica, obtém-se 9765 Kg de glicose e 11 718 Kg de pentoses mais hexoses. A água desta corrente corresponde à soma da água que entrou em 15 juntamente com a que já vinha no fluxo de 14 e de 10, perfazendo 41 211,32 Kg. Nesta corrente tem de se considerar a massa de celulose e hemicelulose que não se converteu em glicose e pentoses ao longo do processo sendo assim arrastada até ao final juntamente com os resíduos, mantendo-se inalterada sem interferir no processo. A massa de NaOH continuará também no processo até ao final. A tabela 12 é constituída por todas as quantidades que entram e saem nesta etapa do processo.

Tabela 12 - TES do balanço de massa ao reator 3 na etapa de hidrólise enzimática.

Componentes/ Correntes	10	14	15	16
Celulose	10850	0	0	1085
Hemicelulose	0	13020	0	1302
Lenhina	1295	0	0	1295
Extrativos	0	2800	0	2800
Cinzas	0	700	0	700
Água	35834,97	2642,15	2734,20	41211,32
Ácido Sulfúrico	0	0,00335	0	0,00335
Hidróxido de sódio	357	0	0	357
Glicose	0	0	0	9765
Pentose + Hexose	0	0	0	11718
Cellulast	0	0	217,00	217
β- glicosidase	0	0	954,80	954,80
Levedura	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0
Bioetanol	0	0	0	0
Resíduos	0	994,49	0	994,49
<b>Total</b>	<b>48336,97</b>	<b>20156,64</b>	<b>3906,00</b>	<b>72399,60</b>

Neste equipamento entraram três correntes, 10, 14 e 15 e saiu apenas uma corrente a 16, sendo necessário não esquecer que ocorreu consumo de hidróxido de sódio como se pode constatar através das equações 33 e 34.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (33)$$

$$\{\text{Corrente 10} + \text{Corrente 14} + \text{Corrente 15}\} = \{\text{Corrente 16}\} \quad (34)$$

$$\{272042,608\} = \{272042,608\} \quad (35)$$

Após a realização do balanço de massa ao reator (equação 35) onde ocorreu a hidrólise enzimática foi possível concluir que o fluxo de entrada foi igual ao fluxo de saída, havendo coerência nos cálculos.

#### 4.1.7. Balanço de massa ao Fermentador

Após ocorrer a hidrólise enzimática, ilustrada na figura 32, segue-se a fermentação num fermentador, equiparado a um reator CSTR. Nele entram as correntes 16, saída da hidrólise e a corrente 17, constituída por leveduras, mais precisamente *Saccharomyces cerevisiae* recombinante e água. As duas de saídas são a corrente 19 rica em dióxido de

carbono formado na fermentação e a corrente 18, na qual saem os restantes produtos, nomeadamente, etanol, água, leveduras e os restantes constituintes já existentes na corrente 16 (água, enzimas, resíduos constituídos por hemicelulose e celulose, cinzas, extrativos, levedura).

Na corrente 17 entra a levedura *Saccharomyces cerevisiae* recombinante com 70% de humidade. Assim pela relação encontrada na bibliografia supõe-se que seja necessário 100 Kg de levedura para uma tonelada de açucares fermentáveis <sup>[55]</sup>, assim conclui-se que,

$$m_{\text{Saccharomyces c. 17}} = \frac{21483 \times 100}{1000} = 2148,3 \text{ Kg} \quad (36)$$

A água da desta corrente será 5012,7 Kg.

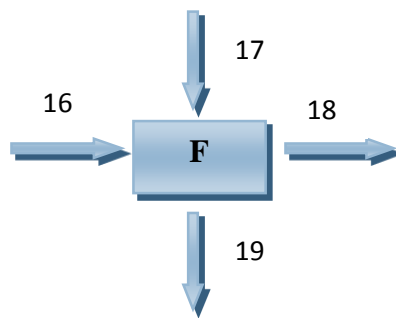


Figura 32 - Representação esquemática da operação unitária fermentação e das respetivas correntes.

No que toca à corrente 18 sairão todos os constituintes que entraram na corrente 16 mais os da corrente 17. A quantidade de água será 46 224,01Kg. Como na fermentação as leveduras têm tendência em se multiplica/dividir, então assume-se que se formam 5% da quantidade que entrou no fermentador, atingindo 2 255,715 Kg na sua totalidade. Para determinar a produção de etanol utilizou-se a percentagem de conversão recolhida da bibliografia, isto é, forma-se 0,4702 g etanol por cada grama glicose e 0,4344 g etanol por cada grama de holoceluloses <sup>[55]</sup>. Assim neste processo formam-se 9681,80 Kg de bioetanol.

A corrente 19 corresponde à saída do CO<sub>2</sub> formado na reação de fermentação. Sabe-se pela bibliografia <sup>[55]</sup> que de 1 Kg de glicose forma-se 0,4702 Kg de etanol e 0,5298 Kg de CO<sub>2</sub>. Por sua vez de 1 Kg de pentoses forma-se 0,4344 Kg de etanol e

consequentemente 0,5656 Kg de CO<sub>2</sub>. Obtendo-se assim 5311,65 Kg de CO<sub>2</sub>. Como se pode observar na tabela 13.

Tabela 13 - TES do balanço de massa ao Fermentador na etapa de fermentação.

Componentes/ Correntes	16	17	18	19
Celulose	1085	0	1085	0
Hemicelulose	1302	0	1302	0
Lenhina	1295	0	1295	0
Extrativos	2800	0	2800	0
Cinzas	700	0	700	0
Água	41211,32	5012,7	46224,02	0
Ácido Sulfúrico	0,00335	0	0,00335	0
Hidróxido de sódio	357	0	0	0
Glicose	9765	0	2705,11	0
Pentose + Hexose	11718	0	3677,01	0
Cellulast	217	0	217	0
β- glicosidase	954,8	0	954,8	0
Sacharomyces c.	0	2148,3	2255,72	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0	5311,65
Bioetanol	0	0	9681,80	0
Resíduos	994,48	0	994,48	0
<b>Total</b>	<b>72399,60</b>	<b>7161</b>	<b>74248,95</b>	<b>5311,65</b>

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (37)$$

$$\{\text{Corrente 16} + \text{Corrente 17}\} = \{\text{Corrente 18} + \text{Corrente 19}\} \quad (38)$$

$$\{79560,61\} = \{79560,61\} \quad (39)$$

Confirmando-se então a correta resolução dos balanços de massa realizados com o auxílio das equações 37,38 e 39 neste equipamento.

#### 4.1.8. Balanço de massa à Centrifugadora - Centrifugação

A centrifugação, figura 33, é a etapa unitária que se segue e nela faz-se a separação das leveduras e alguma água para serem utilizadas numa nova etapa de fermentação. Bem se sabe que em termos de custos de aquisição, são elevados, assim será uma mais valia em termos de custos do processo. Assumindo que se formam 5% das leveduras na fermentação, então na corrente 21 sairá a totalidade da corrente 18, ou seja, 2255,72 Kg.

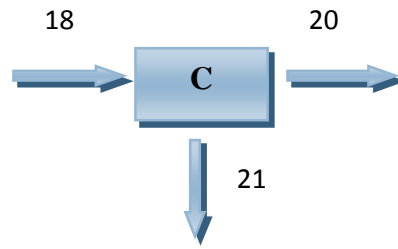


Figura 33 - Representação esquemática da centrifugação e respectivas correntes.

Da informação bibliográfica retirou-se que a corrente 21 é constituída por leveduras com 80% de humidade <sup>[55]</sup>. Logo a água que sai nessa corrente será 36 979,22 Kg, logo a água de 20 será 9 244,80 Kg. Com estes cálculos foi possível construir a tabela 14.

Tabela 14 - TES do balanço de massa à Centrífugadora na etapa de centrifugação.

Componentes/ Correntes	18	20	21
<b>Celulose</b>	1085	1085	0
<b>Hemicelulose</b>	1302	1302	0
<b>Lenhina</b>	1295	1295	0
<b>Extrativos</b>	2800	2800	0
<b>Cinzas</b>	700	700	0
<b>Água</b>	46224,02	9244,80	36979,22
<b>Ácido Sulfúrico</b>	0,00335	0,00335	0
<b>Hidróxido de sódio</b>	357	357	0
<b>Glicose</b>	2705,11	2705,11	0
<b>Pentose + Hexose</b>	3677,01	3677,01	0
<b>Cellulast</b>	217	217	0
<b>β- glicosidase</b>	954,8	954,8	0
<b>Sacharomyces c.</b>	2255,72	0	2255,72
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	0	0
<b>Bioetanol</b>	9681,80	9681,80	0
<b>Resíduos</b>	3381,48	3381,48	0
<b>Total</b>	74248,95	35014,02	39234,93

Na etapa de centrifugação entrou a corrente 18 e saíram da centrífugadora as correntes 20 e 21, equações 40 e 41.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (40)$$

$$\{\text{Corrente 18}\} = \{\text{Corrente 20} + \text{Corrente 21}\} \quad (41)$$

$$\{74248,95\} = \{74248,95\} \quad (42)$$

Com a realização deste balanço descrito anteriormente conclui-se que não ocorreu reação não havendo assim produção e que o fluxo da corrente de entrada é igual à soma das duas correntes de saída, verificada pela equação 42.

#### 4.1.9. Balanço de massa à coluna de destilação – Destilação

À coluna de destilação, representada na figura 34, chega a corrente 20, com as massas dos respectivos constituintes já calculados.

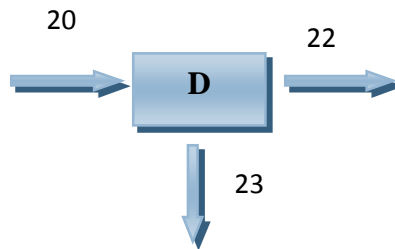


Figura 34 - Representação esquemática da destilação e suas correntes.

A corrente 20 constitui a alimentação da coluna de destilação. Esta será rica em etanol e água. Não esquecer a presença de resíduos, os quais não serão contabilizados, neste processo preliminar. No entanto à que ter em conta que num projeto mais profundo em termos de conhecimento e pormenor seriam considerados. Neste tipo de mistura é difícil separar na totalidade o etanol da água, pois a diferença de temperaturas de ebulição que os separa é diminuta, pois o etanol passa a vapor, quando puro a 78,5°C e a água a 100°C. Contudo neste projeto irá assumir-se que com apenas uma coluna de destilação será possível obter etanol a 96% (9294,53 Kg), sendo 4% de água (387,27 Kg) na corrente 23 e que o etanol terá 1% de resíduos, 97,79 Kg. Para tal usa-se uma temperatura um pouco inferior ao ponto de ebulição do etanol puro, 78,2°C, e também inferior à da água. Este também será um motivo para não ser possível obter o álcool anidro.

Na corrente 22, obtém-se 8857,53Kg de água e 387,27 Kg de etanol. Os restantes constituintes serão considerados resíduos com um total de 15989,62 Kg. Todas estas novas massas encontram na tabela 15.

Tabela 15 - TES do balanço de massa à Coluna de destilação na etapa de destilação.

Componentes/ Correntes	20	22	23
Celulose	1085	0	0
Hemicelulose	1302	0	0
Lenhina	1295	0	0
Extrativos	2800	0	0
Cinzas	700	0	0
Água	9244,80	8857,53	387,27
Ácido Sulfúrico	0,00335	0	0
Hidróxido de sódio	357	0	0
Glicose	2705,11	0	0
Pentose + Hexose	3677,01	0	0
Cellulast	217	0	0
β- glicosidase	954,8	0	0
Sacharomyces c.	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0	0
Bioetanol	9681,80	387,27	9294,53
Resíduos	994,48	15989,62	97,79
<b>Total</b>	<b>35014,02</b>	<b>25234,42</b>	<b>9779,59</b>

Por fim calcula-se o balanço mássico à coluna de destilação pelas equações 43 e 44, na qual entrou a corrente 20 e saíram as correntes 22 e 23.

$$\{\text{caudal de entrada}\} = \{\text{caudal de saída}\} \quad (43)$$

$$\{\text{Corrente 20}\} = \{\text{Corrente 22} + \text{Corrente 23}\} \quad (44)$$

$$\{40076,092\} = \{40076,092\} \quad (45)$$

Com a realização deste balanço, equação 45, tornou-se possível concluir que também estes cálculos foram realizados corretamente.

#### 4.1.10. Balanço Mássico Global ao Processo

O balanço mássico global ao processo, dado pelas equações 46 e 47, consiste na validação dos cálculos realizados para a totalidade das correntes por onde fluiu a matéria.

Assim sendo recorre-se normalmente a uma igualdade entre o somatório do valor de todas as correntes de entrada e o somatório do valor de todas as correntes de saída.

$$\begin{aligned} \{\text{massa de entrada}\} - \{\text{massa de saída}\} + \{\text{taxa de produção por reação homogénea}\} = \\ = \{\text{taxa de acumulação}\} \quad (46) \end{aligned}$$

Passando para o contexto do processo vem,

$$\begin{aligned} & \{ \text{Corrente 1} + \text{Corrente 3} + \text{Corrente 8} + \text{Corrente 11} + \text{Corrente 15} + \text{Corrente 17} \} = \\ & = \{ \text{Corrente 5} + \text{Corrente 9} + \text{Corrente 13} + \text{Corrente 19} + \text{Corrente 21} + \text{Corrente 22} + \\ & \text{Corrente 23} \} + \{ \text{Produção de CO}_2 \text{ (Corrente 19)} + \text{Produção de Enzimas (Corrente 18)} \} \\ & \qquad \qquad \qquad (47) \end{aligned}$$

Simplificando vem,

$$\{359204,65\} = \{359204,65\} \quad (48)$$

Conclui-se então por verificação da igualdade, equação 48, que ocorre conservação de matéria. De notar que ao longo dos cálculos realizados para o processo de fabrico referenciado neste trabalho foram feitas alguma aproximações, recorreu-se ao uso de conversões utilizadas noutros processos com alguma semelhança, foram assumidos alguns valores que poderão ter de ser ajustados, nomeadamente percentagens de humidade e correntes de saída ou mesmo de entrada. É aconselhável, deste modo que numa fase posterior, o processo seja mais estudado, iniciando com experimentação laboratorial passando depois à construção de uma unidade piloto passando assim para uma escala mais real.

## 4.2. Balanços de Energia

Neste capítulo realizam-se os balanços de energia, os quais só são realizados nas operações onde ocorram diferenças significativas de temperatura. Num fase mais avançada deste projeto seria necessário quantificar energeticamente todas as operações, incluindo os serviços auxiliares e áreas administrativas, a fim de se poder proceder à otimização de consumos e análise de possíveis possibilidades de integração energética.

Ao longo deste processo são algumas as operações onde se verifica diferenças significativas de temperatura e dessa forma é necessário fazer os balanços energéticos ao reator 1 (Pré-tratamento), ao reator 2 (Deslenhificação), a Tanque 1 (Neutralização), ao

reator 3 (Hidrólise enzimática) e à coluna de Destilação (destilação) e de três permutadores de calor colocados em locais estratégicos.

A fim de determinar o calor envolvido na corrente em todas as correntes, será preciso recorrer a algumas simplificações. Partindo da equação (49) de conservação de energia:

$$E_{\text{envolvida no processo}} = E_p + E_c + U \quad (49)$$

Assumindo o estado estacionário torna-se desprezável a contribuição de energia potencial e da energia cinética, obtendo-se a igualdade dada pela equação 50:

$$E_{\text{envolvida no processo}} = U \quad (50)$$

Tendo em conta que a variação de energia interna admite as contribuições de calor e de trabalho (equação 51) e sabendo que o trabalho possui as componentes trabalho mecânico e trabalho de transporte dos componentes do reator, vem:

$$\Delta U = Q + W \quad (51)$$

Pela expressão do trabalho dada pela equação 52;

$$W = W_s - \Delta(PV) \quad (52)$$

Substituindo a equação 52 na equação anterior (51) obtém-se a equação 53,

$$\Delta U = Q + W_s - \Delta(PV) \quad (53)$$

Pela equação (54) da entalpia,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (54)$$

Assim substituindo a equação 53 na equação 54 resulta a equação 55:

$$\Delta H = Q + W_s - \Delta(PV) + \Delta(PV) \quad (55)$$

Tendo em conta que se assumiu estado estacionário e processo contínuo, que não ocorrem variações de volume ou de pressão e que a componente do trabalho mecânico na forma de potencia de agitação é desprezável pois está-se perante um processo contínuo, então simplifica-se a equação 55, obtendo-se a equação 56,

$$\Delta H = Q \quad (56)$$

A variação da entalpia apresenta a componente da reação bem como a componente associada ao processo sendo daqui em diante referenciada de variação de entalpia sensível, enunciada pela equação 57:

$$\Delta_r H + \Delta_{sens} H = Q \quad (57)$$

Desta forma e partindo da equação 57 determina-se em primeiro lugar a variação de entalpia sensível para as várias correntes dos vários equipamentos já citados.

#### **4.2.1. Reator 1**

Fixando a temperatura de referência de 25° C e como as duas de entrada encontram-se à mesma temperatura, como se pode observar na figura 35, então para estas duas situações a respetiva energia de entalpia será 0 KJ.

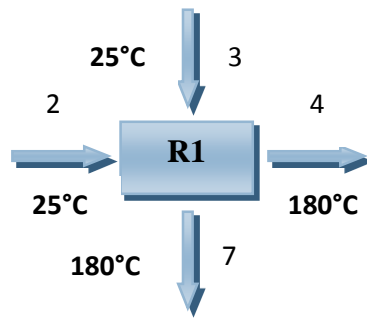


Figura 35 - Representação dos valores de temperatura no reator 1.

Segue-se depois com o cálculo da entalpia da corrente 4. Esta é constituída por hemicelulose, água e ácido sulfúrico. Os extrativos e as cinzas desprezam-se por serem quantidades muito reduzidas em comparação com os restantes componentes, assumindo-se que não irão interferir de forma significativa nos resultados dos cálculos. Os resíduos constituídos por hemiceluloses também não se irá contabilizar para os cálculos, de forma a simplificar os mesmos.

A hemicelulose é um polímero, e como tal a sua fórmula química varia consoante o valor de n, então não foi possível encontrar na bibliografia um valor exato de calor específico para a mesma. Assim sendo é necessário recorrer à regra de Kopp a fim de estimar o calor de Cp da hemicelulose. Considerando que a fórmula química é  $[C_6H_{10}O_5]_n$  e a partir do Cp específico de cada um dos elementos presentes na sua constituição<sup>[63]</sup>, à temperatura de 298 K pode determinar-se o Cp da hemicelulose através da equação 58.

$$\begin{aligned} C_{p, \text{hemicelulose}} &= n \times C + m \times H + z \times O = \\ &= 6 \times 7,5 + 10 \times 9,6 + 5 \times 16,7 = \\ &= 224,5 \text{ J/mol.K} \quad (58) \end{aligned}$$

A entalpia desta corrente é dada pela equações 59 e 60.

$$H_4 = H_4 (\text{Água}) + H_4 (\text{ácido sulfúrico}) + H_4 (\text{hemicelulose}) \quad (59)$$

$$H_4 = n_{\text{água}} \int_{298}^{453} C_p dT + n_{\text{ácido sulfúrico}} \int_{298}^{453} C_p dT + n_{\text{hemicelulose}} \int_{298}^{453} C_p dT \quad (60)$$

Assim, com o valor de cp obtido na equação 58, obtém-se 2768772,04 KJ para a hemicelulose. Sabendo que o cp do ácido sulfúrico é 12,39 J/mol.K, então a sua entalpia na corrente 4 será 1958,74 KJ.

Como a temperatura no interior do reator atinge os 453 K (180°C) e que a água a essa temperatura estará no estado de vapor, haverá mudança de estado da mesma aos 373 K, de líquido a vapor como se verifica na equação 61.

$$H_{4 \text{ água}} = \int_{273}^{373} C_p(l) dT + \Delta H_{\text{vap}} + \int_{373}^{453} C_p(g) dT \quad (61)$$

$$\begin{aligned} C_{p(g)} &= [(33,460 (453) + (4,80E^{-3} \times (453)^2/2) + (8,58E^{-6} \times (453)^3/3) + (-3,59E^{-9} \times \\ &\quad (453)^4/4)] - \\ - [(33,460 (373) + (4,80E^{-3} \times (373)^2/2) + (8,58E^{-6} \times (373)^3/3) + (-3,59E^{-9} \times (373)^4/4)] &= \\ &= 2932,39 \text{ J/mol.K} \quad (62) \end{aligned}$$

Sabendo que o cp<sub>(l)</sub> é 75,4 J/mol.K e que a entalpia de vaporização da água é 40 600 J/mol e com o valor do cp<sub>(g)</sub> determinado pela equação 62, por substituição destes na equação 61 e multiplicando pela quantidade em moles, então H<sub>4</sub> água será 1 8026 299,88 KJ.

Desta forma a entalpia da corrente 4 será obtida pela equação 59, sendo atingindo o valor de 20 797 030,67 KJ.

Na corrente 7 será necessário determinar o cp da celulose e da lenhina efetua-se o mesmo raciocínio que se usou anteriormente para a hemicelulose usando a regra de Kopp, por analogia da equação 58. Assim as entalpias da celulose e lenhina serão 2 330 573,30 KJ e 2 404 567,93 KJ, respetivamente. A entalpia da água será 2 768 772,05 KJ. Assim a entalpia de 7 será dada pela equação 63,

$$H_7 = H_7(\text{Água}) + H(\text{celulose}) + H_7(\text{lenhina}) \quad (63)$$

Obtendo-se assim, um total de 6 738 062,93 KJ. Por determina-se o balanço de energia global a este equipamento, sendo ele de 27 535 093,61 KJ.

#### 4.2.2. Reator 2

A entalpia da corrente 8 será zero pois a temperatura de referência escolhida é 25°C e a entalpia de 7 foi dada pela equação 63, 6738062,93 KJ. Para determinar a entalpia de 9 será necessário utilizar o cp da celulose e da lenhina determinado no reator 1. Assim para a temperatura referida na figura 36 vem,

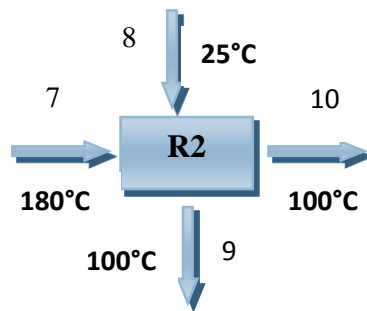


Figura 36 - Representação esquemática do reator 2 com as respectivas temperaturas.

$$H_{10} = n_{\text{água}} \int_{273}^{373} C_p dT + n_{\text{celulose}} \int_{273}^{373} C_p dT + n_{\text{lenhina}} \int_{273}^{373} C_p dT \quad (64)$$

Assim, a partir da equação 64 determina-se a entalpia de 10 sendo ela, 2 369 862,10 KJ. A entalpia de 9 será 63 917 251,34 KJ. Assim do balanço energético global a este reator conclui-se que a entalpia envolvida nas reações será de 59 549 050,5 KJ.

#### 4.2.3. Permutador de calor 1

Segue-se o balanço de energia ao permutador 1. Opta-se por colocar um permutador de calor na corrente 4 a fim de a arrefecer para que esta ao entrar no tanque de neutralização vá a uma temperatura mais baixa como se pode observar na figura 37.

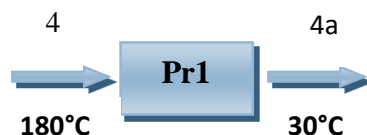


Figura 37 - Representação esquemática do permutador de calor colocado na corrente 4.

Como se verifica uma mudança de estado será necessário determinar o cp da água no estado gasoso pois no estado líquido será 4188,88 J/Kg.K. Contudo o valor do cp da água para a temperatura necessária já foi determinada anteriormente através da equação 62, então substitui-se na equação 65 e também as restantes variáveis.

$$Q = \dot{m} \times c_p \times (T_s - T_e) \quad (65)$$

Como o valor do calor obtido é - 1,75 KW então significa que se trata de uma reação exotérmica da qual resulta energia sob a forma de calor libertado para o exterior. Assim, toda a energia do sistema aumentará, sendo a entalpia dos produtos inferior à dos reagentes, confirmada pelo sinal negativo.

Efetua-se o mesmo raciocínio para a água no estado líquido para esta corrente e resulta - 121,98 KW. Assim o calor libertado será -123,74 KW .

Tendo em conta que também existe hemicelulose na corrente 4, então realiza-se o mesmo tipo de cálculos para este componente resultando assim energia libertada sob a forma de calor de - 31,01 KW. Desta forma o calor total necessário para arrefecer a corrente 4 até de 180° a 30°C será de - 154,75 KW.

#### 4.2.4. Permutador 2

A corrente 10 também tem de ser arrefecida para entrar etapa de deslenhificação, como mostra a figura 38.

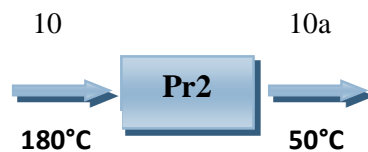


Figura 38 - Representação esquemática do permutador de calor colocado na corrente 10.

Partindo da equação 65 determina-se o calor necessário fornecer ao processo de forma a arrefecer o fluido do processo de 180 a 50°C. Assim obtém-se - 86,86 KW para a água, - 8,72 KW para a celulose e - 0,90 KW para a lenhina. Perfazendo assim um total de energia a fornecer de -96,46 KW.

### 4.2.5. Reator 3

A entalpia será zero nas correntes 14 e 15, como se pode observar na figura 39.

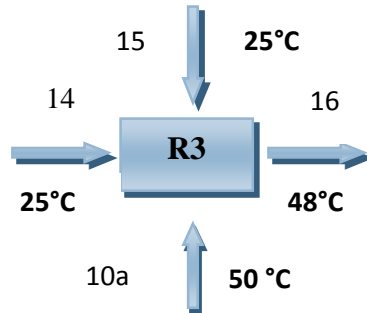


Figura 39 - Representação esquemática do reator 1 com as respectivas temperaturas.

Na corrente 10 será necessário determinar a entalpia da água, da celulose e da lenhina como se pode observar na equação 66.

$$H_{10a} = n_{\text{água}} \int_{273}^{323} C_p dT + n_{\text{celulose}} \int_{273}^{323} C_p dT + n_{\text{lenhina}} \int_{273}^{323} C_p dT \quad (66)$$

Partindo do valor de  $c_p$  da água no estado líquido e da respectiva quantidade de água em moles, considerando a temperatura de referência 25°C, então sua entalpia será 3752717,69 KJ. Para a celulose usando o  $c_p$  já determinado no reator 1e para a respectiva quantidade em moles vem 303230,70 KJ de entalpia. No caso da lenhina a entalpia será 4094731,747 KJ. Assim a entalpia da corrente 10a será 4094731,747 KJ.

Relativamente à corrente 16 determina-se a entalpia através da equação 67.

$$H_{16} = n_{\text{água}} \int_{273}^{321} C_p dT + n_{\text{glicose}} \int_{273}^{321} C_p dT + n_{\text{hexoses+pentoses}} \int_{273}^{321} C_p dT \quad (67)$$

A entalpia da água será 3970481,64 KJ nesta corrente. Para determinara entalpia de glicose é necessário determinar o seu  $c_p$ . Como se não foi possível encontrar o seu valor na bibliografia, recorreu-se a uma estimativa. Assim a partir da regra de Kopp<sup>[63]</sup> para líquidos, chegou-se ao valor do  $c_p$  para a glicose a partir da equação 68.

$$\begin{aligned} C_{p, \text{glicose}} &= n \times (-\text{CH}) + m \times (-\text{OH}) = \\ &= 6 \times 22,59 + 6 \times 46,02 = \\ &= 411,70 \text{ J/mol.K} \quad (68) \end{aligned}$$

Assim a entalpia para a glicose será de 513705,66 KJ.

Para determinar o cp das hexoses + pentoses aplica-se o mesmo raciocínio, assim assume-se que se encontram na mesma proporção estequiométrica (1:1) e que o cp das hexoses será igual ao calculado para a glicose. Desta forma a entalpia das hexoses, provenientes da hemicelulose, será 308223,39 KJ. Contudo para determinar o cp das pentoses, também se utiliza a regra de Kopp, para líquidos mas as contribuições serão diferentes como se pode verificar na equação 69.

$$\begin{aligned} C_{p, \text{ glicose}} &= n \times (-\text{OH}) + m \times (-\text{O}) + z \times (-\text{CH}_2) + y \times (-\text{CH}) = \\ &= 4 \times 46,02 + 1 \times 8,4 + 1 \times 26,35 + 4 \times 22,59 = \\ &= 335,97 \text{ J/mol.K} \quad (69) \end{aligned}$$

Assim a entalpia será de 610056,79 KJ para as hexoses + pentoses. Concluindo então que a entalpia de 16 será 5094244,10 KJ.

Com a realização do balanço energético global ao reator 3 conclui-se que será necessário fornecer ao sistema 999512 KJ de energia para que ocorram todas as reações nas condições desejadas.

#### 4.2.6. Permutador 3

O permutador 3 será colocado na corrente 16 para a arrefecer de modo a não provocar efeitos negativos na fermentação. Os cálculos serão realizados de acordo com a gama de temperaturas referidas na figura 40.



Figura 40 - Representação esquemática do permutador de calor 3e respetivas temperaturas.

Da mesma forma que no permutador 2 determina-se o calor trocado para arrefecer a corrente. Assim será determinado a entalpia da água pela equação 65 e vem – 35,96 KW.

Partindo do valor de cp determinado na equação 59 e com auxílio da equação 65 determina-se o calor da glicose, sendo ele de – 4,65 KW.

Assumindo que o conjunto hexoses+pentoses se encontram na mesma proporção estequiométrica então o calor para o conjunto será – 5,52 KW.

Obtendo-se assim o calor necessário para arrefecer esta corrente, ou seja, - 46,14 KW.

#### 4.2.7. Coluna de destilação

Por fim segue-se os balanços de energia para a coluna de destilação. Nesta será necessário determinar a entalpia da coluna propriamente dita, do condensador e do revaporizador, como se pode observar na figura 41.

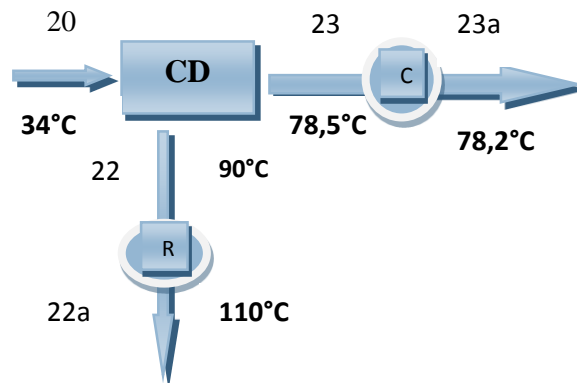


Figura 41 - Representação esquemática da coluna de destilação com condensador e revaporizador e respectivas temperaturas.

Do balanço à coluna conclui-se que a entalpia da água será de 348429,10 KJ e que do etanol será 210814,0451 KJ. Assim a entalpia da corrente 20 será 559343,15 KJ.

Para o condensador sabe-se que a entalpia de vaporização do etanol é – 38,7 KJ/mol e da água é - 40,6 KJ/mol. Assim a entalpia de 23 será dada pela soma da multiplicação de cada entalpia com a respetiva quantidade em moles. Sendo ela de -8681161,10 KJ.

Efetua-se o mesmo raciocínio para o revaporizador donde vem 36390804,79 KJ de entalpia em 22. Concluindo assim que o balanço global à coluna será de -27150300,54 KJ.

## **5. DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS**

O dimensionamento dos equipamentos e de tubagens é uma das etapas mais importantes de um projeto de uma unidade industrial. Para tal é necessário recorrer-se aos cálculos efetuados nos balanços de massa e partindo dos fluxos de entrada ou saída dos equipamentos é que são utilizados neste passo. É nesta fase do projeto que se verifica se os dados usados nos cálculos são reais ou não. Caso sejam duvidosos deve-se recorrer às técnicas laboratoriais para testar o processo e confirmar a veracidade dos valores determinados anteriormente. Depois segue-se então para o dimensionamento dos equipamentos a utilizar na unidade industrial.

Neste projeto, bem como noutros projetos preliminares recorre-se a aproximações e por vezes serão assumidos alguns valores de forma a ser possível o desenvolvimento do mesmo. Nem sempre é possível obter valores reais para os equipamentos, até porque o processo a ser desenvolvido neste projeto ainda é pouco estudado e como consequência há pouca informação disponível. Por vezes neste projeto foram feitas algumas analogias a outros processos que utilizavam diferente matéria-prima, mas com semelhanças na sua constituição.

### **5.1. Moinho de facas**

O moinho escolhido para este processo trata-se de um moinho de facas equipado com sistema de corte a tambor, com 4 facas, em que o posicionamento das lâminas permite um resultado de moagem rápido e eficiente, de modelo moinho florestal Lippel, modelo – PFL 400 \* 700 4TT. É utilizado na redução do tamanho da matéria-prima do processo com a finalidade de obter biomassa em pequenos pedaços com cerca de 2 cm a 7 cm de comprimento <sup>[66]</sup>, como se pode verificar na figura 42.



Figura 42 - Moinho florestal Lippel, modelo – PFL 400 \* 700 4TT <sup>[66]</sup>.

O recurso a este tipo de equipamento é imprescindível para melhorar a eficiência de todo o processo. Existem vários modelos mas a finalidade é sempre a mesma. Para este processo escolheu-se um moinho móvel para poder deslocar para uma determinada zona na área industrial, para a o incorporar diretamente no processo ou mesmo levá-lo para a floresta. O duto de descarga da matéria apresenta um direcionamento de 360° e encontra-se a 4,7 metros do solo <sup>[66]</sup>.

Este tipo de moinho é indicado para a biomassa florestal e também para toros de madeira desde que não ultrapassem os 40 cm de diâmetro. Funciona por intermédio do motor de um trator ou de uma máquina florestal ou se for o caso também se pode ligar a um gerador de energia. Possui um sistema que permite a obtenção de vários tamanhos dos cavacos. A zona de alimentação é em aço o conduz a elevada durabilidade bem como resistência ao embate da biomassa quando nela caia. Verifica-se homogeneidade no tamanho dos pedaços de biomassa, ideais em todas a hidrólise enzimática <sup>[66]</sup>.

Tem uma produção considerada média, pois produz até 65 m<sup>3</sup> de cavacos <sup>[66]</sup> (pequenos pedaços de biomassa) numa hora. Como a massa da alimentação é de 100 000Kg, perfaz um volume de cerca de 222,22 m<sup>3</sup>, logo demora a ser moída 3 horas e 41 minutos, aproximadamente 4 horas. Assim se se fizer dois ciclos de moagem num período de 8 horas obtém-se 520 m<sup>3</sup> de matéria-prima.

## 5.2. Reator 1 – Pré-Tratamento

Optou por escolher um reator construído pela ACME Process systems, pois constroem os equipamentos de acordo com as necessidades do cliente. A figura 43 representa um CSTR possível para este processo.



Figura 43 - Reator CSTR a utilizar neste processo <sup>[70]</sup>.

Assim, tem de se ter em conta que se trata de um CSTR e que tem de ter capacidade para receber as correntes de entrada e haver uma área de segurança, ou seja, uma área livre. Estes são altamente eficientes, resistentes a prova de vazamento, apresentam uma longa durabilidade e não necessitam de grande nível de manutenção e ainda são em aço inoxidável.

Assumindo a densidade da madeira (mais propriamente o pinho) e da água para as massas das correntes de entrada do reator, calcula-se o volume do fluxo que entra no reator para assumir um volume para o mesmo, sendo ele de aproximadamente  $93,62 \text{ m}^3$ . Caso se considere um fator de segurança o volume será maior. Contudo nesta fase do projeto não se considera esse mesmo fator. Com o volume determinado calcula-se o diâmetro, sabendo que a altura será 1,5 vezes superior que o diâmetro. Assim o diâmetro será cerca de 3,8 metros e consequentemente 5,72 metros de altura. A área determinada para estas dimensões corresponde a  $91,46 \text{ m}^2$ .

## 5.3. Reator 2 – Deslenhificação

Também o reator 2 será um CSTR construído pela ACME Process systems que será utilizado na etapa de deslenhificação. A figura 44 representa um possível equipamento para esta fase do processo.



Figura 44 - Reator CSTR para a etapa de deslinhificação do processo <sup>[70]</sup>.

Iniciou-se os cálculos de dimensionamento para este equipamento partindo de um suposto volume do reator. Para isso calculou-se os volumes a partir das diferentes massas que entraram no reator e das respectivas densidades. Assim obteve-se um volume total de aproximadamente 316,15 m<sup>3</sup>. Depois determinou-se o diâmetro do mesmo a através da relação da altura ser 1,5 vezes superior ao diâmetro. O diâmetro passará a ser cerca de 6,29 metro e a sua altura de 9,44 metros. Assim torna-se possível determinar a área do equipamento, sendo 248,62 m<sup>2</sup>.

Estes valores parecem enquadrar-se nos valores esperados e reais para este tipo de projeto.

#### **5.4. Permutador de calor 1**

A corrente de fluxo que sairá do reator 1 terá de ser arrefecida para poder ser prensada na etapa que se segue. Assim escolheu-se um permutador tubular da marca Vortex Hot Filme, com origem de Shanghai representado na figura 45. Este é constituído por tubos e chicanas no seu interior para possibilitar as trocas térmicas entre o fluxo do processo e o fluido que circula no interior desses tubos. Apresenta elevada resistência à corrosão, a altas temperaturas e a elevada pressão. Verifica-se por estudos realizados que este permutador apresenta eficiência térmica até 1000 W/m<sup>2</sup> °C <sup>[68]</sup>.

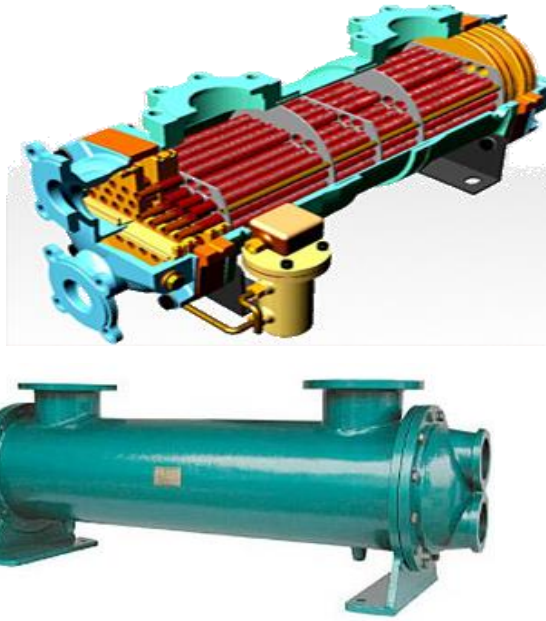


Figura 45 - Permutador de calor da marca Vortex Hot Filme a ser usado neste projeto <sup>[68]</sup>.

A partir da equação 70 pode-se determinar uma estimativa para a área do permutador.

$$q = A \times U \times \Delta T \times F \quad (70)$$

Tendo em conta que se calculou o calor libertado (- 250,59 KW) nos balanços energéticos necessário nesta etapa do processo e assumindo que o coeficiente global da água, neste processo, será de 1000 W/ m<sup>2</sup>.K <sup>[69]</sup>. Note-se que a corrente do processo a arrefecer (180°C a 30°C) não é constituída apenas por água, contudo assume-se esse erro e numa fase posterior deve-se ter esse facto em conta. Por outro lado será necessário estabelecer as temperaturas do fluido (água) que circula no interior dos tubos. Assim, assume-se que a temperatura inicial é de 25°C e a final de 120°C. Depois faz-se a média aritmética de cada um dos pares de temperatura e seguindo-se a diferença dessas médias, a qual se obteve 32,5°C. De seguida com recurso à bibliografia determinou-se pelo método gráfico o fator de correção, de 0,80 <sup>[69]</sup>, sendo assim possível obter pela equação 70, 9,64 m<sup>2</sup> de área.

Para calcular o número de tubos do permutador foi necessário recorrer à bibliografia e assumir que os tubos eram feitos de aço, a fim de evitar corrosão e que o seu diâmetro (D) era de 16 mm e foi possível obter a área da superfície por unidade de comprimento (A<sub>s</sub>) dos respetivos, através de valores tabelados na bibliografia <sup>[69]</sup>, sendo ela de 0,0503 m<sup>2</sup>. A partir da equação 61 calcula-se o número de tubos (n) deste permutador.

$$n = \frac{4 \times As}{\pi \times D^2} \quad (71)$$

Obtém-se então 250 tubos.

## 5.5. Filtros de Prensa 1

Após a corrente proveniente do reator 1 (corrente 4) ser arrefecida no permutador de calor, esta será sujeita à passagem no filtro de prensa 1. Escolheu-se o modelo representado na figura 46, por ser semi-automático e ter capacidade para dar resposta às necessidades do processo em causa. Trata-se de um filtro de prensa de modelo manual motorizado da marca Prensamax <sup>[67]</sup>.



Figura 46 - Filtro de prensa 1 semi-automático da marca Prensamax <sup>[67]</sup>.

Trata-se de um equipamento robusto que permite a separação de sólidos de líquidos a partir da passagem forçada de soluções com resíduos sólidos, por elementos filtrantes permeáveis <sup>[67]</sup>.

O volume total das câmaras será até 458 litros. As suas placas de filtragem são em polipropileno infetado e fazem um conjunto de 50 unidades. A estrutura deste equipamento é forte, não fosse ela de aço carbono com pintura em epóxi. As placas têm as seguintes dimensões: 630 × 630 mm. Este equipamento vem incorporado com uma bomba Maxpneumatic e que não necessita do uso de tanques de acumulação de pressão e tem válvulas de segurança. Apresenta injeção de ar para secar a matéria sólida, designadas por “tortas”. A temperatura máxima que suporta será de 90°C <sup>[67]</sup>, para o processo em estudo não será um problema a corrente entra a cerca de 30°C.

Depois de se calcular uma estimativa para o volume que entra na prensa 1 foi necessário recorrer a aproximações no caso da densidade dos constituintes da madeira, assumindo-se com 0,450 Kg/L. assim determinou-se o volume total, 72 754,62 L ou cerca de 72,75 m<sup>3</sup>. Tendo em conta que a capacidade do vaso da prensa é muito inferior, 458 L, então se o efluente resultante da prensagem não for sendo conduzido a um depósito, ter-se-á de despejar cerca de 159 vezes este tanque. Este será um equipamento indicado para este tipo de operação.

## 5.6. Permutador de calor 2

Os princípios para o dimensionamento serão os mesmos que para o permutador 1 descrito em 5.4. Neste passo do processo é necessário arrefecer água de 100 a 50°C, para que a corrente (10) do processo possa entrar no reator 3 onde ocorrerá a hidrólise, sem que haja interferência negativa por causa da temperatura elevada. Assim assume-se que o coeficiente de transferência de calor será 1000 W/ m<sup>2</sup>.K <sup>[69]</sup>, o calor necessário determinado nos balanços energéticos é -96467,6 W, a temperatura inicial do processo é de 100°C e a final de 50°C, a temperatura inicial do fluido será 25°C e a final de 80°C. Assim a média das diferenças de temperaturas será de 22,5°C. Com estes valores calcula-se a área do permutador de calor pela equação 70 sendo ela, 5,36 m<sup>2</sup>. Para determinar o número de tubos, assumiu-se que teria de diâmetro 25mm e que a área da superfície dos tubos seria de 0,0785 m <sup>[69]</sup>. Assim recorrendo à equação 71 obteve-se 160 tubos. A figura 47 representa a vista transversal de um permutador de calor constituído por tubos no seu interior.



Figura 47 - Vista transversal de um permutador de calor de tubos no seu interior <sup>[68]</sup>.

## 5.7. Tanque 1 – Neutralização

O tanque 1 será também adquirido pela ACME Process systems <sup>[70]</sup> pelo motivo de construírem os equipamentos de acordo com as necessidades do cliente. Na figura 48 apresenta-se um possível reator para usar neste processo de produção de bioetanol.



Figura 48 - Reator CSTR a utilizar na etapa de neutralização do processo <sup>[70]</sup>.

Neste irá dar-se a neutralização da corrente 6, proveniente da P1. Sendo assim determina-se o volume de água que nele entra, ou seja,  $4,39 \text{ m}^3$ . Depois assume-se o erro no cálculo da matéria sólida com a utilização da densidade da madeira de pinho e calcula-se o volume desta, sendo  $18,69 \text{ m}^3$ ,  $10,23 \text{ L}$  de ácido e para concluir o volume de NaOH, de  $7,62 \text{ L}$ . Perfazendo um volume total de  $23,11 \text{ m}^3$ . Não se pode esquecer que deve haver um fator de segurança, contudo assume-se que este seria o volume do reator. Por analogia nos cálculos nos reatores 1 e 2 determina-se o diâmetro, sendo ele de  $2,69$  metros e a sua altura de  $4,035$  metros. Podendo depois determinar a sua área, dando  $45,44 \text{ m}^2$ .

## 5.8. Filtro de Prensa 2

O filtro de prensa 2 é semelhante ao filtro de prensa 1, referido em 5.5, logo a forma de a dimensionar será a mesma. Assim assumindo pela bibliografia que será constituída por 50 unidades de placas para reter a matéria sólida, como se pode observar na figura 49, e que terá as mesmas dimensões, então a capacidade máxima do depósito da prensa será de  $458 \text{ L}$ .

Assim para o volume total, 43 3324,66 L da corrente a filtrar será necessário despejar cerca de 95 vezes o deposito caso não haja encaminhamento do efluente durante a prensagem.



Figura 49 - Placas de filtro de prensa [67].

Numa fase mas avançada deste projeto deveria dimensionar-se as placas de acordo com o espaçamento de cada orifício podendo assim determinar a massa de sólidos a reter por litro de solução. Bem como determinar a velocidade de passagem do fluido. Desta forma seria possível determinar a capacidade de retenção por hora e avaliar o período necessário para a etapa. Por falta de dados não se efetua estes últimos cálculos.

### **5.9. Reator 3 – Hidrólise Enzimática**

O reator utilizado da hidrólise enzimática poderá ser adquirido à empresa ACME Process systems, para se poder ter as dimensões necessárias para o processo. Assim determinou –se o volume total e assumiu-se uma margem de segurança de 5% pois não se contabilizou o volume das enzimas e desse modo assume-se o erro e aumenta-se mais um pouco o volume do reator, ou seja, 112,861 m<sup>3</sup>. O diâmetro será 4,58 m e a altura 6,87 m. Por sua vez a área total de 131,73 m<sup>2</sup>. Verifique-se que o volume do reator é elevado, mas o valor total da massa presente no mesmo será de 72 042,60 Kg, portanto elevado.

### **5.10. Permutador de calor 3**

No dimensionamento deste permutador de calor segue-se a analogia usada em 5.4 e 5.6. nele entrará a corrente proveniente da hidrólise enzimática, a qual será arrefecida de 48

a 30°C para que esta possa entrar no fermentador sem perturbar o sistema. Assim o permutador será idênticos aos já referidos, ou seja, em que o calor passa uma única vez no invólucro, sendo possível arrefecer o fluido do processo. Assume-se que a temperatura inicial do fluido, água, será 25°C e a final 40°C. Desta forma a média das temperaturas será 6,5°C. Os tubos terão de diâmetro 0,02 metros e a respetiva área 0,068 metros <sup>[69]</sup>. Com estes valores calcula-se o número de tubos, dando 200 tubos.

### 5.11. Fermentador – Fermentação

A figura 50 ilustra um exemplo de fermentador a usar neste processo.



Figura 50 - Fermentador industrial <sup>[73]</sup>.

Determinou-se assim o volume de água que nele estrar, bem como o volume de madeira (hemicelulose e lenhina), da glicose e do dióxido de carbono. Para o caso do gás foi necessário recorrer à equação dos gases perfeitos, de onde se obtém um volume total de 87939,3 L. Este volume será uma estimativa pois considerou-se que seria 10% superior ao volume dos componentes referidos anteriormente, devido à existência de resíduos ou compostos que não interferem no processo mas que ocupam volume.

Com a relação  $H = 1,5 D$ , determina-se o diâmetro, sendo ele 4,21 m e consequentemente a sua altura, ou seja, 6,31 m. A área do fermentador será 11,37 m<sup>2</sup>.

## 5.12. Centrifugadora – Centrifugação

A etapa de centrifugação tem uma importância elevada neste tipo de processo pois graças à sua tecnologia avançada será possível separar e recuperar as leveduras utilizadas na etapa de fermentação para serem utilizadas posteriormente noutro processo.

A centrifugadora que se apresenta na figura 51 trata-se de uma centrifugadora com rosca transportadora e tambor maciço, de modelo Decanter Flottweg SE.



Figura 51 - Centrifuga com rosca transportadora e tambor maciço a utilizar neste processo <sup>[71]</sup>.

A figura 52 descreve o mecanismo de funcionamento deste equipamento tendo em conta a alimentação e obtenção de duas fases após a separação da matéria sólida (leveduras) da água.

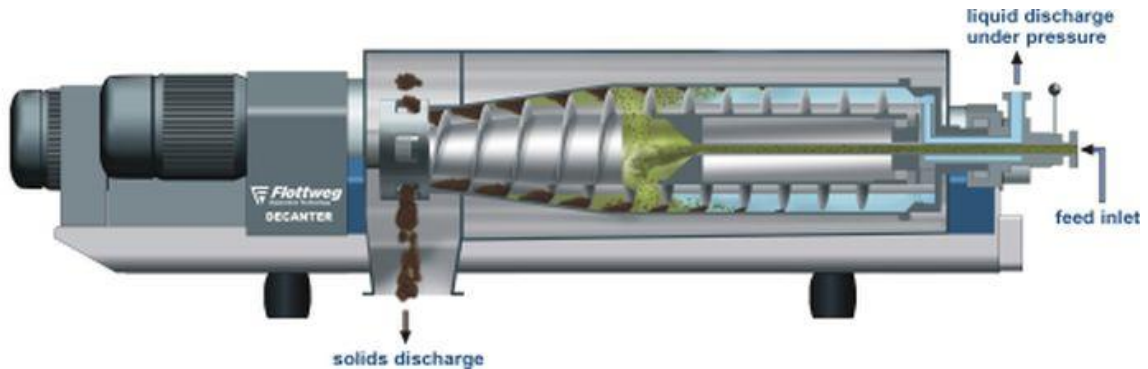


Figura 52 - Mecanismo de uma possível centrifugadora a utilizar neste processo <sup>[71]</sup>.

A alimentação do equipamento é feita a partir de um tubo estacionário na zona de alimentação, situado na zona centro da rosca transportadora, como se pode observar na figura 51. A solução sofre aceleração circunferencialmente e entregue através de portas de

distribuição dentro do próprio tambor. Este de forma cilíndrica/ cônica ao girar apresenta uma velocidade constante e que tem de ser devidamente ajustada ao processo. Assim, os sólidos são pressionados contra a parede do tambor através de força centrífuga. O comprimento do reator bem como o ângulo do cone devem ser selecionados de acordo com as necessidades específicas de cada processo <sup>[71]</sup>.

A rosca transportadora permite a condução dos sólidos, no nosso caso, seriam as leveduras, a saírem pela extremidade cônica do tambor, a partir de um movimento giratório e com uma velocidade constante. Este equipamento é feito de aço inoxidável para apresentar alta resistência <sup>[71]</sup>.

Para dimensionar este equipamento seria necessário conhecer as propriedades físicas da solução e o tamanho das partículas a separar pode ser elaborado um design diferente de rolagem ou modificando-se a rosca transportadora existente.

A descarga de sólidos sedimentados é feita através da descarga de portas na extremidade cônica do recipiente para o interior de um tanque de sólidos. Enquanto o material líquido flui para a extremidade cilíndrica do tambor e saem a partir das placas de ajuste. Quando há excesso de água esta é eliminada por gravimetria através de uma câmara centrada.

No que toca ao dimensionamento não foi possível efetuar para este equipamento, pois o fabricante constrói um a centrifugadora de acordo com as necessidades do cliente. Assim será necessário indicar o caudal volumétrico que a ela chega, a temperatura e a natureza das partículas solidas. Depois calculam a velocidade com que se dá a separação, a temperatura final, a pressão a exercer, as dimensões do próprio equipamento e o tempo necessário para se dar a separação da fração sólida da líquida.

### **5.13. Coluna de destilação – Destilação**

A última etapa do processo consiste na separação do etanol dos restantes constituintes numa coluna de destilação fracionada, representada na figura 53.



Figura 53 - Coluna de destilação fracionada, vista exterior e interior [74], [77].

Será necessário calcular o número de pratos teóricos desta coluna. Para tal recorreu-se à equação de Fenske [75].

$$N = \frac{\log\left[\frac{x_D(1-x_B)}{x_B(1-x_D)}\right]}{\log \alpha} \quad (72)$$

Segundo a lei de Antoine, pode-se determinar a pressão de vapor da água e do etanol, ou seja, 0,0518 atm e 0,1276 atm, respetivamente. Assim determina-se o  $\alpha$ , sabendo que se trata do quociente da pressão de vapor do composto mais volátil pelo menos volátil. Então o valor de  $\alpha$  será 2,411. Sabendo que  $x_D$  é 0,96 e que  $x_B$  será 0,01, então através da equação 72 obtém-se o número de pratos teóricos, ou seja, 4 pratos.

A altura global da coluna estará diretamente relacionada com os espaçamentos entre os pratos. Normalmente esse mesmo espaçamento varia de 0,15 a 1 metro. Contudo o espaço entre pratos deve ser de acordo com o diâmetro da coluna e também das condições operatórias.

Quando a coluna é instalada no interior da instalação da fábrica, os espaçamentos serão apertados no caso de coluna de pequeno diâmetro e quando o pé direito será limitado. Porém quando a coluna tem mais de um metro de diâmetro, os espaçamentos devem variar de 0,3 a 0,6 m.

Para este processo assume-se que será de 0,5 metros. No entanto deve-se ter em conta que nalguns espaçamentos será necessário maior distância devido a visitas de operário.

O passo que se segue será para obter o valor do diâmetro da coluna a partir da equação 73.

$$D_c = ((4 \times V_n)/(\pi \times \rho_v \times u_v))^{0,5} \quad (73)$$

O  $V_n$  será o caudal máximo de vapor em Kg/s e será determinado pela equação 74

$$V_{n+1} = V_n = L_n + D \quad (74)$$

Donde se obtém 0,008964 Kg/s.

O  $u_v$  será a velocidade de vapor máxima permissível, baseada na área bruta da secção transversal em m/s. Esta poderá ser obtida pela equação 75, sendo o  $l_t$  o espaçamento entre pratos em metros.

$$u_v = (-0,171 l_t^2 + 0,27 l_t - 0,047) [(\rho_L - \rho_v)/\rho_v]^{0,5} \quad (75)$$

Assim o  $u_v$  será 0,0234 m/s. Substituindo as respetivas variáveis na equação, obtém-se 0,786 metros de diâmetro da coluna.

Para determinar a altura real da coluna é necessário ter-se em conta o espaçamento entre o prato 4 e a base bem como a distância entre o prato 1 e o topo da mesma. Assume-se assim que a base terá 1,22 m e o topo 3,05 m. Os pratos escolhidos para este processo terão uma espessura de 3 mm, uma altura de represa de 50 mm e o diâmetro dos furos mais usual é 5 mm.

Desta forma determina-se a altura da coluna através da equação 76.

$$h_{coluna} = h_{base} + h_{topo} + N_{pratos} (\text{espaçamento de pratos} + \text{espessura do prato} + \text{altura da represa}) \quad (76)$$

A altura da coluna será 6,482 metros. Logo a área da coluna será 0,456 m<sup>2</sup> o volume 3,147m<sup>3</sup>.

### 5.13.1. Condensador

A figura 54 representa um condensador possível de aplicar no topo da coluna de destilação.



Figura 54 - Condensador para colocar no topo da coluna de destilação [76].

Para se proceder ao seu dimensionamento foi necessário determinar o calor a do sistema em J/s para se obter a área de transferência de calor, ou seja,  $0,225 \text{ m}^2$ . Depois através dos respectivos volumes dos componentes que entraram no condensador determinou-se o caudal volumétrico,  $0,141 \text{ m}^3/\text{s}$ . Admitido que o volume se obterá a partir do produto deste com o  $\theta$  (sendo este 1 segundo), então o volume será  $0,141 \text{ m}^3$ . Por sua assumindo que a altura será tripla do diâmetro então por substituição na equação do volume do cilindro, vem  $0,391 \text{ m}$  de diâmetro e conseqüentemente  $1,175 \text{ metros}$  de altura.

### 5.13.2. Revaporizador

No caso do revaporizador efetuou-se o mesmo calculo e obteve-se  $0,992 \text{ m}^2$  de área de transferência de calor. Na figura 55 pode-se observar um exemplo de revaporizador.



Figura 55 - Revaporizador a usar nas colunas de destilação [77].

Também se determinou o volume de etanol e água que entra neste equipamento e obteve-se um caudal volumétrico de  $0,108 \text{ m}^3/\text{s}$ . Admitindo que o  $\theta$  será 1 segundo, então o volume do revaporizador será  $0,108 \text{ m}^3$ . Os restantes cálculos foram realizados com o mesmo raciocínio do condensador, assim obtém-se  $0,358$  metros de diâmetro e  $1,074$  metro de altura.

## 6. ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÓMICA DO PROJETO

A análise da viabilidade económica permite apurar se a unidade industrial projetada permitiria criar valor para os investidores, e para a região onde se implemente. Tratando-se este trabalho de apenas um projeto preliminar, não é possível proceder a essa análise. E, por outro lado, também não se dispõe de elementos suficientes para se avaliar a contribuição económica do projeto. Tentou-se, em todo o caso, proceder a uma análise financeira, mesmo que muito superficial e, certamente, passível de grande incerteza.

Para a realização da análise financeira optou-se por recorrer ao Método de Lang, por ser o mais simples, e exigir pouca informação. Este método permite obter uma estimativa das necessidades de investimento a partir do total do custo de aquisição dos equipamentos principais a utilizar no processo. Da bibliografia foi possível obter estimativas através de equipamentos novos ou já usados, com dimensões semelhantes às referidas no capítulo de dimensionamento. Efetuou-se a recolha de informação desta forma uma vez que não foi possível obter cotações reais para os equipamentos principais, ou seja, reator 1, filtro de prensa 1 e 2, reator 2, tanque, reator 3, fermentador e coluna de destilação.

O custo de aquisição dos equipamentos principais, ou de base, do processo consta na tabela 16, sendo o valor total de cerca de 1 665 000,00 €.

Tabela 16 - Listagem dos principais equipamentos e respetivas estimativas de preços.

<b>Equipamento</b>	<b>Preço (€)</b>
<b>Reator 1</b>	250 000,00 <sup>[79]</sup>
<b>Filtro de Prensa 1 e 2</b>	150 000,00 <sup>[80]</sup>
<b>Reator 2</b>	250 000,00 <sup>[81]</sup>
<b>Tanque</b>	150 000,00 <sup>[82]</sup>
<b>Reator 3</b>	65 000,00 <sup>[81]</sup>
<b>Fermentador</b>	200 000,00 <sup>[83]</sup>
<b>Coluna de Destilação</b>	600 000,00 <sup>[84]</sup>
<b>Total</b>	<b>1 665 000,00</b>

De acordo com o método de Lang o investimento global divide-se em duas componentes, uma fixa e uma circulante. Por este método o valor do investimento total é

aproximadamente o quántuplo do custo dos equipamentos, para o caso de indústrias que operem com fluidos e sólidos. O valor resultante é de cerca de 8 325 000,00 €.

Segundo um estudo realizado por Biomassas de Portalegre, o preço da biomassa encontra-se a rondar os 8 €/ton <sup>[78]</sup>. E como esta é a principal matéria-prima deste trabalho, então assume-se que tem um custo de 800 €/dia, pois utilizam-se 100 ton por dia. Assim o custo anual de matéria-prima será 264 000 €/ano, com laboração anual de 330 dias. Sabe-se que o custo da matéria-prima varia entre 10 a 80 % do custo total de produção. Tendo em conta que se utilizam mais materiais além da matéria – prima florestal, mas pelo facto de tratar-se de um processo preliminar e não ser possível obter valores reais, assumiu-se que a biomassa representa cerca de 60 % para determinar o custo médio de produção.

De acordo com a equação 77 vem,

$$\text{Custo médio de produção} = \frac{100 \%}{60 \%} \times \text{Custo anual de biomassa (77)}$$

Obtém-se desta forma o valor do custo de produção de 440 000 €/ano.

A partir da bibliografia, mais propriamente, de dados fornecidos pela União de Bioprodutores de Energia do Brasil, foi possível recolher dados sobre o preço do etanol hidratado combustível a ser praticado do dia 21 a 25 de novembro de 2016, sendo ele de 0,92 €/Litro <sup>[79]</sup>. De acordo com o processo, sabe-se que se produz por dia 9294,55 Kg. Assim obtém-se o valor de 6 746,71 €/dia e conseqüentemente cerca de 2 300 000 €/ano com a venda de todo o etanol produzido.

A partir dos valores obtidos para o custo médio de produção e pelo preço de comercialização do etanol torna-se possível calcular a margem bruta anual, de acordo com a equação 78.

$$\text{Margem bruta anual} = \text{Preço de comercialização Etanol} - \text{Custo médio de Produção} \quad (78)$$

Resulta então, como margem bruta anual de 1 800 000 €.

Se se fixar uma percentagem de 20 % de margem bruta anual para despesas gerais conduz-se a um custo adicional de cerca de 360 000 €/ano. Por sua vez, considerou-se que o valor de amortizações é de 10 % do investimento inicial, ou seja, 830 000 €/ano.

Os resultados antes de impostos são obtidos deduzindo às vendas todos os custos, o que resulta 610 000 €/ano. Considerando a taxa de 25 % referente ao IRC, acrescida de

derrama de 10 % deste valor, o resultado líquido anual após impostos é de cerca de 442 000 €.

O passo que se segue é calcular o *Cash Flow* anual que está expresso na equação 79.

$$\begin{aligned} \text{Cash Flow anual} &= \text{Resultado líquido} + \text{amortizações} = \\ 442\,000\,€ + 830\,000\,€ &= 1\,272\,000\,€/ano. \quad (79) \end{aligned}$$

O período de retorno pode ser estimado pela equação 80:

$$\text{Período de Retorno} = \frac{8\,300\,000}{1\,272\,000} \approx 7 \text{ anos} \quad (80)$$

Verificando-se assim que para o período de retorno se encontra nos 7 anos. Contudo há que ter em conta poderá haver uma margem de erro pois o investimento inicial, bem como os custos de operação devem ser superiores aos apresentados nesta análise económica.

É ainda possível estimar a taxa interna de rentabilidade (TIR). Para o efeito utilizou-se o Excel, versão 2016, considerando-se 15 anos de vida útil da fábrica, tendo-se obtido cerca de 13 %.

Tanto o período de retorno como a TIR são valores aceitáveis para investimentos industriais na área da tecnologia dos processos químicos.



## CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho consistiu na elaboração de um projeto de uma unidade industrial de produção de bioetanol a partir da biomassa florestal. A escolha deste tema surgiu pelo facto da importância que a floresta tem para o território Nacional. Dela extraem-se várias matérias-primas essenciais para algumas indústrias, nomeadamente, pasta de papel, resina, madeira, entre outros compostos. Da fileira florestal portuguesa é possível extrair quantidades avultadas de biomassa e por esse motivo entendeu-se que se devia rentabilizá-la surgindo assim o tema deste trabalho.

Numa pesquisa inicial recorreu-se a informação sobre o processo que é executado na Petrobras, situada no Brasil, no qual existem algumas semelhanças em termos de unidades unitárias, mas uma grande diferença será com certeza a matéria-prima, pois produzem etanol de primeira geração.

A escolha das operações unitárias não foi fácil, contudo a maior dificuldade foi em escolher o tipo de pré-tratamento a usar. Recorreu-se ao pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído a fim de verificar menores custos de aquisição de equipamentos, de fornecimento de energia e por se utilizar um ácido diluído o que não conduz a riscos elevados para os técnicos e operários. Contudo, sabe-se que em comparação com outros métodos a redução da celulose será bem melhor. Foi necessário realizar a etapa de deslenhificação para que se eliminasse a maior quantidade possível de lenhina para que, esta não interferisse no processo de fermentação pois trata-se de um inibidor a este processo. O facto de ter havido a operação de moagem no início do mesmo possibilitou uma melhor atuação das enzimas no centro ativo da celulose e hemiceluloses.

Na hidrólise enzimática foi necessária a utilização de duas espécies de enzimas para se ter a certeza que tanto as moléculas de celulose como as de hemicelulose eram convertidas em moléculas mais pequenas e mais simples (açúcares), pois a Cellulast apenas converte as primeiras.

Seguiu-se depois a etapa de fermentação na qual se recorreu ao uso da levedura *Saccharomyces cerevisiae* recombinante com uma estirpe da espécie *P. stipitis*. Como há formação de xilose em grande quantidade, esta levedura desde que geneticamente modificada poderá tornar o processo com maior rendimento.

A última etapa principal foi a destilação da mistura resultante do processo fermentativo. Conseguiu-se obter etanol com concentração de 96 % e cerca de 9295 litros

de etanol por dia, partido de uma base diária de 100 toneladas de biomassa florestal. Trabalhando a esta escala esta unidade industrial produz cerca de 3067 toneladas de etanol por ano, laborando 330 dias. Segundo os dados adquiridos da análise de mercado, capítulo 2, conclui-se que será o correspondente a cerca de 6% da procura nacional em 2014.

Não esquecer que ao longo deste trabalho foram feitas várias aproximações e algumas estimativas tendo em conta outros processos. Contudo em nenhum deles a matéria-prima era a biomassa florestal. E como tal todo o trabalho deverá ser desenvolvido laboratorialmente a fim de confirmar os valores obtidos em todas as etapas ou mesmo tentar melhora-los.

Calculou-se os balanços de energias para os equipamentos onde se verificou variação considerada de temperatura sendo necessária a introdução de três permutadores de calor para arrefecer algumas correntes. Donde se concluiu que se tratavam de reações exotérmicas, havendo libertação de energia (- 154,75 KW) sob a forma de calor, sendo a maior no permutador 1. Seria de esperar este resultado pois tratou-se da maior variação de temperatura do processo, ou seja, de 180° C para 30°C.

Com exceção da reação que ocorre no reator 1 todas as restantes reações químicas dão-se a temperaturas mais baixas. No caso da hidrólise e da fermentação o material de construção dos reatores não necessitará de ser tao forte como no reator 1, tendo assim uma construção mais económica.

Em relação ao dimensionamento foi também necessário recorrer a algumas aproximações, contudo os volumes dos reatores, embora elevados, enquadram-se em valores possíveis e reais. No caso do fermentador o volume determinado foi de 88 m<sup>3</sup> e como se trata de um volume elevado talvez uma em opção poderia ter-se dois ou três equipamentos iguais em vez de apenas uma unidade e possivelmente até seria mais vantajoso em termos de custos energéticos e de aquisição do próprio equipamento e ser mais facilitado os serviços de manutenção. Porém uma das indicações da bibliografia é que não se resume o processo fermentativo em apenas um reator.

O mesmo acontece na deslenhificação. Numa próxima etapa deve-se utilizar dois reatores, o primeiro a operar cerca de uma hora a temperatura referida neste trabalho, passado esse tempo todo o fluxo passará para um outro reator o qual será sujeita a uma aumento de temperatura, podendo chegar aos 200°C e assim eliminar cerca de 98 % da lenhina.

Depois de se obter o etanol a 96 % deverá haver uma nova destilação e depois uma purificação para se obter etanol próximo dos 99%. O facto da existência de um azeótropo impede que a concentração do álcool não seja superior a 96 % em apenas uma destilação. Contudo, neste projeto optou-se por parar o processo nesta última etapa referida.

O último capítulo deste trabalho incidiu sobre a análise económica. Embora se tenha utilizado o Método de Lang, um pouco simples, mais com as componentes essenciais concluiu-se que o investimento inicial deste projeto será cerca de 8325000,00 €. Este valor é relativamente baixo devido ao facto de se ter feito algumas aproximações no que toca ao custo dos equipamentos. Após determinação do Cash Flow associado ao processo e atendendo ao investimento inicial foi possível determinar um período de retorno de cerca de 7 anos com uma taxa interna de rentabilidade de cerca de 13 %.

Pode concluir-se que se fosse construída uma unidade industrial com esta produção anual em Portugal, segundo os dados adquiridos no Eurostat (capítulo 2), esta seria suficiente para fazer face à procura pois pode considerar-se que entre 2005 e 2015 a média de produção por unidade industrial foi de 2000 toneladas por ano e tem vindo a decrescer.

Contudo o mercado europeu ou internacional será sempre uma mais valia para exportar o etanol, devido a existirem países como o Brasil e os Estados Unidos da América, entre outros que utilizam quantidades elevadas de etanol, nomeadamente na incorporação da gasolina ou apenas bioetanol na forma de combustível.

Um dia, talvez este ou outro projeto, venha a tornar-se realidade e nesse momento nós como humanos que somos mas também como cidadãos, a floresta e até os animais todos beneficiarão da intervenção na fileira florestal, tornando o território Nacional mais limpo, cuidado e muito mais Rico!



## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] - <https://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol>. Etanol. 05-04-2016
- [2] - <https://www.novacana.com/etanol/>. Etanol (Álcool): Tudo sobre esse combustível. 05-04-2016
- [3] - <http://www.h2brasil.com/parte-2/2-3-2>. A história política e o uso de etanol como combustível. 07-04-2016
- [4] - <http://www.pensamentoverde.com.br/economia-verde/origem-etanol-e-seu-importante-papel-brasil/>. A origem do etanol e seu importante papel no Brasil. 10-04-2016
- [5] - <http://www.significados.com.br/etanol/>. O que é o etanol. 26-04-2016
- [6] - <http://www.fcencias.com/2012/11/22/6257/>. Molécula da semana. 05-05-2016
- [7] - <http://alunosonline.uol.com.br/quimica/propriedades-dos-alcoois.html>. Propriedades dos álcoois. 11-05-2016
- [8] - <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgnBYAC/relatorio-polaridade-solubilidade-das-substancias>. Relatório - Polaridade e solubilidade das substâncias. 11-05-2016
- [9] - <http://esqverde.blogspot.pt/2009/09/propriedades-fisico-quimicas.html>. Propriedades físico-químicas. 12-05-2016
- [10] - [http://www.suapesquisa.com/o\\_que\\_e/biocombustiveis.htm](http://www.suapesquisa.com/o_que_e/biocombustiveis.htm). Biocombustíveis. 15 - 06- 2016
- [11] - <https://ecoworkambiental.wordpress.com/2012/05/30/o-que-e-biocombustivel/>. O que são biocombustíveis? 03-07-2016
- [12] - <http://www.educacao.cc/ambiental/tipos-de-biocombustiveis-biodiesel-etanol-biogas-e-outros/>. Tipos de combustíveis: biodiesel, etanol, biogás e outros. 03-07-2016
- [13] - <https://pt.wikipedia.org/wiki/Biog%C3%A1s>. Biogás. 03-07-2016
- [14] - <http://www.prioenergy.com/a-prio-energy/fabrica-biodiesel/>. Fábrica de Biodiesel. 03-07-2016

- [15] - <http://www.saoleopoldodiesel.com.br/entrega-de-oleo-diesel/etanol-combustivel-sustentavel/>. Etanol: Combustível sustentável. 04-07-2016
- [16] - <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/explicador/biocombustiveis--vantagens-e-desvantagens-2/>. Biocombustíveis: Vantagens e desvantagens. 04-07-2016
- [17] - <http://promobio221.blogspot.pt/2012/11/vantagens-e-desvantagens-dos.html>. Vantagens e desvantagens de biocombustíveis. 09-07-2016
- [18] - <http://www.lippel.com.br/br/sustentabilidade/o-que-e-biomassa#.V4CmGrgrLIU>. o que é a biomassa? 09-07-2016
- [19] - <http://www.pefc.pt/certificacao-gfs/introducao/floresta-portuguesa>. Floresta Portuguesa. 14-07-2016
- [20] - <http://ambiente.maiadigital.pt/ambiente/floresta-1/mais-informacao-1/sobre-as-florestas-em-portugal>. Sobre as Florestas em Portugal. 15-07-2016
- [21] – Fernando A. Santos; José H. de Queiróz; Jorge L. Colodette; Sérgio A. Fernandes; Valéria M. Guimarães; Sebastião T. Rezende. Química Nova. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Volume 35. São Paulo 2012. ISSN 0100-4042
- [22] - <http://www.dn.pt/portugal/interior/fase-bravo-de-combate-aos-incendios-florestais-arranca-3220227.html>. Incêndios. 19-07-2016
- [23] – <http://www.painelflorestal.com.br/noticias/eventos/biomassa-e-alternativa-na-geracao-de-energia-limpa>. Biomassa é alternativa na geração de energia limpa. 20-07-2016
- [24] - <http://www.silvaplus.com/pt/biomassa-florestal-primaria/>. Biomassa florestal primária. 20-07-2016
- [25] - <http://www.pensamentoverde.com.br/sustentabilidade/conheca-alguns-tipos-de-biomassa-usados-na-geracao-de-energia/>. Conheça alguns tipos de biomassa usados na geração de energia. 23-08-2016
- [26] - <http://energiasalternativas.webnode.com.pt/energias-renovaveis/biomassa/>. Energias renováveis. 25-08-2016

- [27] - <http://www.ecycle.com.br/component/content/article/37/2970-o-que-e-biomassa-energia-cana-de-acucar-materia-organica-producao-co-geracao-combustivel-eficiencia-aquecimento-calor-oleo-bagaco-buriti-andiroba-casca-desvantagens-vantagens-brasil.html>.  
Matérias. 27-08-2016
- [28] - [http://www.altri.pt/renewable-energy/biomass.aspx?sc\\_lang=pt-PT](http://www.altri.pt/renewable-energy/biomass.aspx?sc_lang=pt-PT). Biomassa. 28-08-2016
- [29] - <http://eletrowiki.espbs.net/tiki-index.php?page=Centrais+de+biomassa>. Centrais de Biomassa. 28-08-2016
- [30] - [http://energiasrenovaveis.com/DetailheNoticias.asp?ID\\_conteudo=66&ID\\_area=15](http://energiasrenovaveis.com/DetailheNoticias.asp?ID_conteudo=66&ID_area=15).  
Dossier: Os biocombustíveis em Portugal. 01-09-2016
- [31] - [http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Estrutura\\_dos\\_Caules](http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Estrutura_dos_Caules).  
Estruturas dos Caules. 02-09-2016
- [32] - [http://www.cifap.utad.pt/Composicao\\_quimica\\_madeira.pdf](http://www.cifap.utad.pt/Composicao_quimica_madeira.pdf). Composição química da madeira. 02-09-2016
- [33] - <http://ebah-web-586602798.us-east-1.elb.amazonaws.com/content/ABAAAelOcAI/quimica-madeira>. Química da madeira. 05-09-2016
- [34] - [http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html#cellulose\\_and\\_lignin](http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html#cellulose_and_lignin). Plant Structure & Function. 06-09-2016
- [35] - [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300010).  
Aplicações de fibras legnocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. 06-09-2016
- [36] - [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-67622005000300014](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622005000300014).  
*On-line version* ISSN 1806-9088
- [37] - <http://www.estgv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm>. Caracterização química da madeira. 07-09-2016

- [38] - [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000300007](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300007). Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. 07-09-2016
- [39] - [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782001000500031](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782001000500031). Legninas – Métodos de obtenção e caracterização Química. 07-09-2016
- [40] - <https://carlosdionata.wordpress.com/tag/cutina/>. A célula vegetal. 07-09-2016
- [41] - <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/biocombustiveis>. Biocombustíveis. 09-09-2016
- [42] - <http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm>. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. 10-09-2016
- [43] - [https://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/172238/mod\\_resource/content/0/Apresentacoes\\_PowerPoint\\_do\\_MEBE/2009\\_2011/Apresentacao\\_Luis\\_Quilho.pdf](https://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/172238/mod_resource/content/0/Apresentacoes_PowerPoint_do_MEBE/2009_2011/Apresentacao_Luis_Quilho.pdf). Produção de Bioetanol a partir de materiais-lenho-celulósicos de sopro sacarina. 18-09-2016
- [44] - <file:///C:/Users/User/Downloads/BID11005.pdf>. Pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído em reator piloto aquecido por vapor direto. 20-09-2016
- [45] - [https://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/172237/mod\\_resource/content/0/Versoes\\_finais\\_das\\_dissertacoes/2009\\_2011/Dissertacao\\_Luis\\_Quilho\\_versao\\_final.pdf](https://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/172237/mod_resource/content/0/Versoes_finais_das_dissertacoes/2009_2011/Dissertacao_Luis_Quilho_versao_final.pdf) Produção de Bioetanol a partir de materiais-lenho-celulósicos de sopro sacarina. 20-09-2016
- [46] - [http://www.spbt.pt/downloads/bulletins/Boletim\\_2-3.pdf](http://www.spbt.pt/downloads/bulletins/Boletim_2-3.pdf). Biotecnologia - Sociedade Portuguesa de Biotecnologia. Biorrefinarias e biotecnologias da indústria.
- [47] - <http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>. Química da Madeira. 05-10-2016
- [48] - <http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>. Bioetanol. 05-10-2016

- [49] - <http://www.fiamfaam.br/momento/?pg=leitura&id=4453&cat=0>. Geração de Bioetanol. 09-10-2016
- [50] - [http://portaldamadeira.blogspot.pt/2009\\_10\\_01\\_archive.htm](http://portaldamadeira.blogspot.pt/2009_10_01_archive.htm). Portal da madeira. 09-10-2016
- [51]-  
<http://diariodigitalcastelobranco.pt/detalhe.php?c=12&id=39760www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000946335&opt=1>. Cinética, estudo e avaliação do processo de deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído. 10-10-2016
- [52] - [http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2425/1/DM\\_SaraVieira\\_2009\\_MEQ.pdf](http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2425/1/DM_SaraVieira_2009_MEQ.pdf) Produção de Bioetanol. 12-10-2016
- [53] – <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/newxtweb/>. Eurostat. 10-11-2016
- [54] – <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-27092012-112400/pt-br.php>. Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana. 3-10-2016
- [55] - <https://run.unl.pt/handle/10362/1895>. Produção de álcool etílico utilizando como matérias-primas resíduos florestais e agrícolas. 12-10-2016
- [56] - [https://pt.wikipedia.org/wiki/Capacidade\\_t%C3%A9rmica](https://pt.wikipedia.org/wiki/Capacidade_t%C3%A9rmica) Capacidade Térmica. 01-11-2016
- [57] – Atkins P., Paula de J. 1978. ATKINS FÍSICO – QUÍMICA. 2003. Volume 1, 7ª Edição. LTC Editora. Rio de Janeiro
- [58] - <http://www.gazzoni.eng.br/pagina30.htm> Biorrefinarias agregando valor na cadeia do biodiesel. 07-11-2016
- [59]  
[https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpu](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpu)

b\_boui=224786085&PUBLICACOESstema=55535&PUBLICACOESmodo=2 Instituto Nacional de Estatística. 08-11-2016

[60] - <http://slideplayer.com.br/slide/3676466/>. Biocombustíveis na Petrobras. 09-11-2016

[61] -

[http://www.enmc.pt/static-img/2016-04/2016-04-22171546\\_f7664ca7-3a1a-4b25-9f46-2056eef44c33\\$\\$72f445d4-8e31-416a-bd01-d7b980134d0f\\$\\$e2011120-49cd-4ac8-960e-de55a8107f0c\\$\\$File\\$\\$pt\\$\\$1.pdf](http://www.enmc.pt/static-img/2016-04/2016-04-22171546_f7664ca7-3a1a-4b25-9f46-2056eef44c33$$72f445d4-8e31-416a-bd01-d7b980134d0f$$e2011120-49cd-4ac8-960e-de55a8107f0c$$File$$pt$$1.pdf) .ENMC – Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis. 10-11-2016

[62] - <https://sites.google.com/site/nutricaoanimaluesc/home/extra/primeiro-credito/digestao-dos-carbdratos>. Nutrição animal. 10-10-2016

[63]

[https://books.google.pt/books?id=Kz8CbpvS1CoC&pg=PA130&lpg=PA130&dq=regra+d e+kopp&source=bl&ots=w\\_50\\_AJdzo&sig=MnuHed0E03SoWjyPWzSQ4HEKXUY&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwiD2PWLgajQAhVLCBoKHUdXCbkQ6AEINTAE#v=onepage&q=regra%20de%20kopp&f=false](https://books.google.pt/books?id=Kz8CbpvS1CoC&pg=PA130&lpg=PA130&dq=regra+d e+kopp&source=bl&ots=w_50_AJdzo&sig=MnuHed0E03SoWjyPWzSQ4HEKXUY&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwiD2PWLgajQAhVLCBoKHUdXCbkQ6AEINTAE#v=onepage&q=regra%20de%20kopp&f=false). Termodinâmica e propriedades termofísicas. 13-11-2016

[64] - <http://www.fq.pt/tabelas/301-entalpias-de-formacao> Entalpias de formação. 14-11-2016

[65]

[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=70&Itemid=146#3](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=70&Itemid=146#3). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. 14-11-2013

[66] - <http://www.lippel.com.br/br>. LIPPEL. 18-11-2016

[67] - <http://www.bomax.com.br/pdfs/Prensamax.pdf>. Filtros -prensas Prensamax. 19-11-2016

[68] - <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/mini-refilled-industrial-air-cooler-heat-exchanger-for-sale-60348761549.html>. Heat Exchanger. 19-11-2016

[69] – Backhurst J. R. e Harker J.H. 1999. Tecnologia Química – Fluxo de Fluidos, Transferência de Calor e Transferência de Massa. 2004, 1º Volume, 4ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. ISBN 972-31-1068-7.

[70] - <http://www.acmeprocess.net/#panel-5>. ACME – Process Systems. 19-11-2016

[71] - <https://www.flottweg.com/pt/linha-de-produtos/decanter/>. Decanter Flottweg SE. 20-11-2016

[72] - [https://www.flottweg.com/fileadmin/user\\_upload/data/pdf-downloads/Zentrifugen\\_Technik\\_PT.B.PDF](https://www.flottweg.com/fileadmin/user_upload/data/pdf-downloads/Zentrifugen_Technik_PT.B.PDF) Tecnologias inovadoras das centrífugas decanter com tambor maciço. 20-11-2016

[73] - [https://www.google.pt/search?q=coluna+de+destila%C3%A7%C3%A3o+para+separar+etanol+de+agua&rlz=1C1CAFA\\_enPT635PT635&espv=2&biw=1031&bih=610&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjH8IHxMfQAhUHRoKHU-YAwkQ\\_AUIBigB#tbm=isch&q=coluna+de+destila%C3%A7%C3%A3o+industrial+&img=Ygip5YW-8ni9KM%3A](https://www.google.pt/search?q=coluna+de+destila%C3%A7%C3%A3o+para+separar+etanol+de+agua&rlz=1C1CAFA_enPT635PT635&espv=2&biw=1031&bih=610&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjH8IHxMfQAhUHRoKHU-YAwkQ_AUIBigB#tbm=isch&q=coluna+de+destila%C3%A7%C3%A3o+industrial+&img=Ygip5YW-8ni9KM%3A). Equipamentos industriais. 25-11-2016

[74] - <http://www.fluinox.com/fermentador/>. Fluinox- Processos. 18-11-2016

[75] – Armando J. Latourrette O. Pombeiro. 2003. Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial. 4ª edição. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. ISBN 972-31-0366-4.

[76] - <http://www.equirepsa.com/productos/eyectores/condensadores-de-mezcla-y-superficie/>. Equirepsa. 27-11-2016

[77] - <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAYH8AA/torre-destilacao>. Torre de destilação. 27-11-2016

[78] - [http://www.areanatejo.pt/AREANATEjo\\_Workshop\\_Apresentacoes/AREANATEjo\\_Enerwood.pdf](http://www.areanatejo.pt/AREANATEjo_Workshop_Apresentacoes/AREANATEjo_Enerwood.pdf). Biomassa de Portalegre. 28-11-2016

[79] – <http://www.mfrural.com.br/busca.aspx?palavras=reator+quimico>. MFRural. 28-11-2016

[80] – <http://www.mfrural.com.br/busca.aspx?palavras=filtros+prensa>. MFRural. 28-11-2016

[81] – <http://www.mfrural.com.br/busca.aspx?palavras=reator>. MFRural. 28-11-2016

[82] – <http://www.mfrural.com.br/busca.aspx?palavras=fermentadores>. MFRural. 28-11-2016

[83] – <http://www.mfrural.com.br/busca.aspx?palavras=reator+hidrolise>. MFRural.  
28-11-2016

[84] - <http://www.mfrural.com.br/detalhe/coluna-de-destilacao-de-glycol-em-aco-inoxidavel-316l-165742.aspx>. MFRural. 28-11-2016