



UNIFACS
UNIVERSIDADE SALVADOR
LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

**UNIFACS UNIVERSIDADE SALVADOR
LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES
MESTRADO EM REGULAÇÃO DA INDÚSTRIA DE ENERGIA**

MÁRCIO COSTA PINTO DA SILVA

**DISPONIBILIDADE, PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA PRIMA E PROJETO DE
REATOR A EXPLOÇÃO A VAPOR PARA PRODUÇÃO DE E2G**

Salvador
2015

MÁRCIO COSTA PINTO DA SILVA

DISPONIBILIDADE, PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA PRIMA E PROJETO DE REATOR A EXPLOSÃO A VAPOR PARA PRODUÇÃO DE E2G

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia da UNIFACS Universidade Salvador, Laureate Internacional Universities, como requisito parcial, para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Salvador
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

(Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da Universidade Salvador - UNIFACS)

Silva, Márcio Costa Pinto

Disponibilidade, pré-tratamento de matéria prima e projeto de reator a explosão a vapor para produção de E2G/ Márcio Costa Pinto Silva. – Salvador, 2015.

83 f.: il.;

Dissertação (mestrado) - UNIFACS Universidade Salvador, Laureate Internacional Universities, Mestrado em Energia, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

1. Etanol. 2. Cana-de-açúcar. 2. Energia - fontes alternativas.
I. Pontes, José Luiz Antônio Magalhães, orient. II. Título.

CDD: 660.2

MÁRCIO COSTA PINTO DA SILVA

DISPONIBILIDADE, PRÉ-TRATAMENTO DE MATÉRIA PRIMA e PROJETO DE
REATOR A EXPLOSÃO A VAPOR PARA PRODUÇÃO DE E2G

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Energia,
UNIFACS Universidade Salvador, Laureate Internacional Universities pela seguinte banca
examinadora:

Luiz Antônio Magalhães Pontes - Orientador _____
Doutor em Engenharia Química, Universidade de Campinas (UNICAMP)
UNIFACS Universidade Salvador, Laureate Internacional Universities

Paulo Sérgio Rodrigues de Araújo _____
Doutor em Agronomia – Área: Fitotecnia, Universidade de São Paulo (ESALQ - USP)
UNIFACS Universidade Salvador, Laureate Internacional Universities

Paulo Victor Fleming _____
Doutor em Tecnologia Industrial, Universidade de Bradford (Grã-Bretanha)
CAPACIT - Consultor em Engenharia de Confiabilidade

Salvador, 18 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado a todas as pessoas que tornaram esse trabalho possível: ao meu Orientador Prof. Dr. Luiz Antônio de Magalhães Pontes, pelo incentivo e orientação a este trabalho; à minha família, em especial, meu filho, Ivan Moraes Costa Pinto, aluno de Engenharia Química que me deu uma contribuição com seu trabalho de iniciação científica; ao graduado em Engenharia Mecânica, Hugo Homci, pelo apoio no projeto mecânico do reator; aos colegas da turma de Mestrado de Energia do ano de 2013 da UNIFACS, em especial, José Allankardek, pelas dicas e incentivos à publicação dos artigos; aos mestres, com aulas inspiradoras para o alcance do resultado desejado; ao Prof. Dr. Paulo Araújo, pelo apoio e disponibilidade; à Mestra em Química, Professora Leila Aguilera, mesmo com todo o assobramento do seu Doutorado, sempre disponível para trocar ideias do projeto. Aos alunos de bacharelado de Engenharia Química: Lucas Souza, Simone Stangherlin e Camila Chémnes pelas contribuições práticas do laboratório.

À DEUS por todos os momentos vividos e por ter alcançado mais esta etapa da vida!

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso.

Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades.

Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

Dalai-Lama

RESUMO

O Brasil apresentou em 2014 uma oferta interna de energia, por Produto Interno Bruto (PIB) menor que em 1970. Para atender a crescente demanda brasileira de energia, tendo como base um crescimento anual do PIB de 4,0%, o país precisará, em 15 anos, dobrar a capacidade instalada de seu parque gerador. Por outro lado, o Brasil tem o maior percentual de uso de energia renovável do mundo, com participação de 41% na matriz. A biomassa da cana-de-açúcar tem a maior representatividade dentre as renováveis, com 16,1% da energia total produzida. A energia advinda da biomassa da cana-de-açúcar cresceu 16,5% entre os anos 2012 e 2013, mas ainda não foi explorada em toda sua potencialidade. Há disponibilidade de espaço cultivável e, principalmente, de aproveitamento da biomassa, na sua totalidade, que hoje é considerada um resíduo agrícola. Na cana-de-açúcar, o bagaço e a palha concentram cerca de 30% da energia da planta. A tecnologia para produção de etanol de segunda geração (E2G), já é realidade. Por outro lado, pesquisas são necessárias para o melhor aproveitamento destes resíduos, particularmente, na melhoria das técnicas de pré-tratamento e hidrólise. Este trabalho focou a etapa de pré-tratamento utilizando a explosão à vapor para liberação da celulose e posterior produção do E2G. O objetivo foi a análise da disponibilidade de resíduo da cana-de-açúcar, até 2020 e o dimensionamento de um reator de laboratório para otimizar a etapa de pré-tratamento, utilizando vapor de alta pressão, com baixo tempo de residência, de forma a minimizar a geração de subprodutos que irá interferir no rendimento das etapas seguintes. Devido à severidade da operação, realizou-se uma análise de risco, de forma a garantir a integridade das instalações e operador. A análise de risco mostrou que o principal desvio foi o aumento de pressão do reator. Este parâmetro foi tabulado, juntamente com a lista das principais causas diretas e indiretas deste desvio e resultou na instalação de um intertravamento duplo de segurança. A metodologia se baseou em revisão bibliográfica e utilização de “software” para cálculo das tensões na parede do reator.

Palavras chaves: Cana-de-açúcar. Etanol. Energia. Pré-Tratamento. Reator. Análise de risco.

ABSTRACT

Brazil presented in 2014 an internal supply of energy, for Gross National Product (GDP), less than in 1970. To meet growing Brazilian demand for energy, based on an annual GDP growth of 4.0%, the country will need in 15 years, duplicate the capacity of its generating facilities. On the other hand, Brazil has the highest percentage of renewable energy use in the world, accounting for 41% in the matrix. Biomass from sugarcane has the largest representation from renewables, with 16.1% of the total energy produced. The arising energy biomass sugarcane grew 16.5% between 2012 and 2013, but has not been explored in the full. There is availability of arable space, and especially the use of biomass in its entirety, which is currently considered an agricultural waste. In sugarcane, bagasse and straw concentrate about 30% of the plant's energy. The technology for second generation ethanol production (E2G), is already a reality. Moreover, research is needed to make the best use of these residues, particularly in improving techniques for pre-treatment and hydrolysis. This work focused on the step of pre-treatment using the explosion steam to release the cellulose and subsequent production of E2G. The objective was to analyze the availability of the residue sugarcane until 2020 and designing a laboratory reactor to optimize the step of pre-treatment using high pressure steam, low residence time so as to minimizing the generation of by-products that will interfere with the performance of the following steps. Due to the severity of the operation it was made a risk analysis to ensure the integrity of the systems and operator. Risk analysis showed that the main deviation was increased reactor pressure. This parameter was tabulated along with the list of the main direct and indirect causes of this shift and resulted in the installation of a double interlock safety. The methodology was based on literature review and use of software to calculate the stresses on the wall of the reactor.

Key words: Sugarcane. Ethanol. Energy. Pre-Treatment. Reactor. Risk Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemático das partes da cana-de-açúcar	25
Figura 2 - Estrutura molecular Etanol	27
Figura 3 - Emissão de gases nos quatro perfis de solo.....	35
Figura 4 - Pontes inter e intra moleculares de hidrogênio entre as moléculas de celulose	48
Figura 5 - Alterações estruturais da celulose, hemicelulose e lignina	51
Figura 6 - Modelo simulado do reator.....	59
Figura 7 - Diagrama de cores de tensão, apresentando o costado externo.....	63
Figura 8 - Diagrama de cores de tensão, apresentando o costado interno	63
Figura 9 - Detalhe da caixa coletora do material pré tratado	68

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Evolução da oferta interna de energia em 2010 e projeção para 2020	22
Gráfico 2 - Produtividade agrícola por idade de corte – Em toneladas/ha.....	26
Gráfico 3 - Composição da cana-de-açúcar	32
Gráfico 4 - Composição da palha da cana-de-açúcar	32
Gráfico 5 - Participação por tipo de colheita na região Centro Sul	36
Gráfico 6 - Projeção de veículos por combustível	40
Gráfico 7 - Projeção da produção de etanol carburante	43
Gráfico 8 - Projeção produção de cana-de-açúcar	45
Gráfico 9 - Área para produção de cana-de-açúcar	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de cana destinada à açúcar e etanol, safra 2014/2015.....	31
Tabela 2 - Produção de açúcar e etanol, por macro região, safra 2014/2015.....	31
Tabela 3 - Projeção da produção de cana, produtos e resíduos.....	41
Tabela 4 - Projeção de etanol 2ª geração	47
Tabela 5 - Variações de condições de tempo e temperatura no pré-tratamento à vapor.....	55
Tabela 6 - Classe de pressão com variação de temperatura x pressão	61
Tabela 7 - Máximo stress para aço inox.....	62
Tabela 8 - Probabilidade dos eventos.....	69
Tabela 9 - Classificação dos acidentes quanto à severidade	70
Tabela 10 - Determinação do risco à partir da severidade e probabilidade	70
Tabela 11 - Medidas para a redução do risco.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFEX	“Amonia Fiber Exlosion” (Explosão com Amônia)
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATP	Adenosina-Tri-Fosfato
ATR	Açúcares Totais Recuperáveis
ATR 2G	Açúcares Totais Recuperáveis de Segunda Geração
BEN	Balanço Energético Nacional
CA	Certificado de Aprovação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIPATUR	Comissão Interna de Prevenção de Acidentes no Trabalho Rural
CLT	Consolidação das Leis do Trabalho
CONTAG	Confederação Nacional dos Trabalhadores Agrícolas
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
E2G	Etanol de Segunda Geração
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EPI	Equipamento de Proteção Individual
IAC	Instituto Agrônômico de Campinas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LHW	“Liquid Hot Water” (Água Quente)
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MME	Ministério de Minas e Energia
ONGs	Organizações Não Governamentais
PDEE	Plano Decenal de Expansão de Energia
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
PIB	Produto Interno Bruto
PMTA	Pressão Máxima de Trabalho Admissível
SLCS	Sistema de Limpeza de Cana a Seco
UNICA	União da Indústria de Cana de Açúcar
UNICAMP	Universidade de Campinas
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

atm	atmosfera (unidade de pressão)
bar	bar (unidade de pressão)
Btu	British Thermal Unit (equivalente a 252,2 cal)
C	Celsius
cal	Calorias
F	Fahrenheit
ft	Pés (equivalente a 32,81 cm)
H	Entalpia
Kcal	Quilocaloria
Kg	Quilograma
Kw	Quilowatts
l	Litro
m	Metros
mm	Milímetros
MJ	Mega Joule (unidade de energia)
MPa	Mega Pascal (unidade de pressão)
Mt	Milhões de toneladas
m/v	Massa / Volume
Q	Calor
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo (equivalente a 42,217 GJ)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO	19
2.1 CENÁRIO ENERGÉTICO BRASILEIRO.....	21
2.2 BIOMASSA NO CENÁRIO ENERGÉTICO	23
3 A BIOMASSA DA CANA DE AÇÚCAR	33
3.1 QUEIMADAS: ASPECTOS AMBIENTAIS E LEGAIS.....	34
3.2 O TRABALHADOR DO CANAVIAL: ASPECTOS SOCIAIS.....	37
3.3 DISPONIBILIDADE DA PALHA PARA PRODUÇÃO DE E2G	40
3.4 ESTRUTURA MOLECULAR DA BIOMASSA.....	47
3.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ATR DE SEGUNDA GERAÇÃO: PRÉ-TRATAMENTO.....	49
4 REATOR DE EXPLOSÃO A VAPOR	58
4.1 DESCRITIVO DO REATOR	58
4.2 MEMORIAL DE CÁLCULO E DIMENSIONAMENTO DO REATOR.....	60
4.2.1 Cálculo da potência da resistência elétrica do reator	64
4.2.2 Cálculo da resistência de condutividade	64
4.2.3 Cálculo da perda de calor para o ambiente	65
4.3 ESPECIFICAÇÕES DO REATOR.....	66
4.4 MANUAL DE OPERAÇÃO	66
4.5 ANÁLISE DE RISCO.....	68
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
REFERÊNCIAS	74
ANEXO A - Dados Técnicos do Etanol	80
ANEXO B - Tabela de condutores de cobre	81
ANEXO C - Tabela de vapor saturado	82
APÊNDICE A - Desenho do corpo e flange do reator	83

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de suprimento de energia é premente em todo o mundo. O desenvolvimento de um País está intrinsecamente ligado à sua capacidade de geração. A implantação de novas indústrias depende da disponibilidade energética local.

Fazer o uso racional, sem arriscar o bem-estar e a qualidade de vida, é o grande desafio que se coloca aos consumidores atuais. As fontes renováveis são capazes de se regenerar, não sendo possível estabelecer um fim temporal para a sua utilização. Consideram-se por isso, virtualmente inesgotáveis, mas limitadas em termos da quantidade de energia que é possível extrair em cada momento. Algumas vantagens das fontes renováveis: fontes inesgotáveis de energia; apresentam reduzidos efeitos negativos sobre o ambiente (não aumentam a emissão de gases de efeito de estufa); contribuem para reduzir a dependência energética do país; conduzem à investigação de novas tecnologias que permitam melhorar a eficiência energética. As seguintes desvantagens levantadas: algumas têm custos elevados na sua implementação, devido ao baixo investimento neste tipo de energia; podem causar impactos negativos no meio ambiente; podem gerar dano estético, no caso da exploração de alguns recursos energéticos, como exemplo a instalação de torres de eólica em campos e fazendas.

O etanol tem-se destacado como uma alternativa viável para substituir os combustíveis fósseis. Este biocombustível apresenta vantagens econômicas na sua capacidade de renovação, e na geração de gases com qualidade aceitável (NIGAM; SINGH, 2011). O etanol pode ser obtido a partir da fermentação direta do caldo de cana (conhecido como etanol de primeira geração) ou a partir da hidrólise de biomassa lignocelulósica, com obtenção de glicose, a qual pode ser fermentada produzindo o etanol (etanol de segunda geração ou etanol celulósico). O etanol de segunda geração (E2G) pode ser obtido a partir de diversos resíduos agrícolas, com destaque, no Brasil, para o bagaço e a palha da cana (FREITAS, 2011).

O setor sucro energético nacional tem contribuído para o Brasil ser destaque mundial no uso das energias renováveis, que representam mais de 41% da matriz energética (EPE, 2014). Somente a biomassa de cana-de-açúcar é responsável por 16,1% de toda a oferta primária de energia no País, e produziu 47,6 Mtep de energia em 2013 (EPE, 2014), ultrapassando a energia fornecida pelas usinas hidrelétricas.

Em dezembro de 2014 existiam 368 unidades fabris que produziam açúcar e etanol em todo o país, das quais 103 destinadas a produzir exclusivamente etanol, 14 unidades,

somente açúcar, e outras 251 usinas mistas, que fabricam tanto açúcar como etanol. O processamento de cana na safra 2014/2015 foi de 634,8 milhões de toneladas (CONAB, 2014). A maior produção de etanol no Brasil está na região Centro-Sul, onde concentra a maior área com colheita mecanizada da cana-de-açúcar. Na região Centro-Sul, estão instaladas 298 usinas, com capacidade estimada para moer 584 milhões de toneladas de cana, que corresponde a 92% da moagem total do Brasil. O estado que concentra maior número de usinas é o de São Paulo, com 145 unidades. A capacidade de moagem de cana na região Norte-Nordeste é de apenas 8% do total do Brasil, cerca de 51 milhões de toneladas. Nesta região operam 62 usinas, das quais 37 são mistas, 20 apenas etanol e 5 unidades fabricam somente açúcar (NOVACANA, 2015).

Até o ano de 2020, projeta-se no Brasil um aumento da produção de etanol passando de 28 bilhões, em 2014, para 65 bilhões de litros por ano (CONAB, 2014). Para atingir este nível de produção, pretende-se realizar aumentos na área de plantio, aprimoramento do processo de produção já existente, melhoramento genético da cana-de-açúcar e dos microrganismos fermentadores, e por último, o desenvolvimento de tecnologias de conversão dos resíduos agroindustriais celulósicos em fontes de açúcares fermentescíveis (ZHAO; ZHANG; LIU, 2007).

“A cana-de-açúcar possui metabolismo fotossintético C4, ou seja, é considerada altamente eficiente na conversão de energia radiante em energia química, com taxas fotossintéticas calculadas em até 100 mg de CO₂ fixado por dm² de área foliar por hora” (ALENCAR, 2012 apud CONAB, 2014, p.7). Como uma fonte renovável de energia, a redução anual de CO₂ equivalente, em 2013, decorrente do uso do etanol e da bioeletricidade associada foi de 46 milhões de toneladas. Com uma expansão projetada em 2020, pelo Plano Decenal de Expansão de Energia (PDEE), da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), para o setor, que passaria a produzir 1,2 bilhão de toneladas de cana, projeta-se uma redução de 112 milhões de toneladas de CO₂ equivalente. Apenas esta redução adicional, de 66 Mt CO₂ equivalente, responderia por 30% a 40% das metas brasileiras de redução de emissões de CO₂ estabelecidas para a área de energia pela Política Nacional sobre mudança do clima.

Há ainda a fronteira dos biocombustíveis de segunda geração. Esta tecnologia, já viável, comercialmente, permite a produção de etanol a partir da biomassa da cana-de-açúcar. Com a maturação dessa tecnologia, o bagaço e a palha da cana também se tornarão matérias-primas para a produção de etanol. A produtividade por hectare, que já é mais alta do que qualquer outro, poderá ser duplicada. Enfim, ainda há um grande potencial a ser explorado na cadeia sucroenergética, contribuindo para a substituição do petróleo e a

redução do aquecimento global, não somente no seu uso energético, mas também em outras fronteiras, como bioplásticos e a alcooquímica (CNI, 2012).

O setor sucroalcooleiro produz um montante substancial de biomassa lignocelulósica, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, como resíduo de seu processo industrial. Na safra de 2014/15 o país esmagou 634,8 milhões de toneladas de cana (CONAB, 2014). O equivalente em bagaço de cana-de-açúcar é 30% deste total (NOGUEIRA, 2007). Cerca de 190 milhões de toneladas são queimados, em grande parte, de forma ineficiente, em caldeiras de baixa e média pressão para geração de vapor e energia elétrica, com vista ao consumo próprio e ao mercado consumidor. Outras 170 milhões de toneladas de palha foram geradas, sem nenhum aproveitamento útil. Uma prática comum no setor sucroalcooleiro é a queima do canavial antes do corte da cana para a retirada da palha. Este procedimento facilita o corte manual da cana, no entanto causa problemas ambientais e de saúde pública. Neste sentido, pode-se considerar que, energeticamente, o processo é ineficiente, visto que a palha da cana pode ser aproveitada para a geração de energia (MOUTTA, 2009).

O grande desafio para o aproveitamento desta palha para transformar em etanol, o chamado etanol de segunda geração (E2G), é quebrar a parede celular liberando os polissacarídeos como fonte de açúcares fermentescíveis de forma eficiente e economicamente viável. Os açúcares presentes no bagaço e na palha de cana-de-açúcar encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) e são recobertos por uma macromolécula (lignina), formando a microfibrila celulósica. Devido à sua interação intermolecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante de ser desestruturada e convertida em monossacarídeos fermentescíveis (SANTOS, 2013).

O pré-tratamento é o processo de liberação dos polissacarídeos da lignina. Este processo pode ser feito de várias formas: explosão à vapor; explosão com amônia; utilização de ácido diluído ou solventes orgânicos. Neste trabalho o pré-tratamento que será explanado é o de explosão à vapor. A escolha por este tipo de pré-tratamento, devido ao processo não ter adição de produtos químicos e pela alta eficiência de conversão na etapa seguinte, a hidrólise. As pesquisas existentes de pré-tratamento com explosão à vapor utilizam vapor saturado entre temperatura de 180 °C a 220 °C, que corresponde à pressões entre 10 atm a 25 atm, baixa e média pressão.

O objetivo deste trabalho é o dimensionamento do reator para pré-tratamento de resíduos da cana-de-açúcar para produção de E2G, utilizando vapor de alta pressão e

apresentação de uma análise de risco, de forma a garantir a integridade de operação e segurança do reator, avaliando a disponibilidade de matéria prima e os principais parâmetros do pré-tratamento à vapor.

Objetivos específicos:

- Analisar a produção de cana-de-açúcar e de etanol no Brasil;
- Avaliar a disponibilidade da biomassa advinda da palha da cana-de-açúcar, entre 2012 a 2020, em função da erradicação das queimadas até 2020;
- Classificar os parâmetros de pré-tratamento à vapor para os resíduos de cana-de-açúcar, em relação à severidade;
- Dimensionar a espessura de parede, tamanho da câmara interna, potência da resistência elétrica e o isolamento térmico do reator.
- Aplicar uma análise de risco ao reator de explosão a vapor.

Além desta introdução, a estrutura da dissertação foi organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 foi discorrido sobre o cenário energético no Brasil e no mundo, com ênfase na biomassa da cana-de-açúcar para a produção de etanol;

No capítulo 3 é apresentada a projeção da disponibilidade da palha da cana-de-açúcar e a revisão bibliográfica dos parâmetros do processo de pré-tratamento à vapor;

No capítulo 4 é apresentado o projeto do reator de explosão à vapor e a análise de risco;

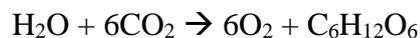
No capítulo 5, as considerações finais.

2 ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO

O petróleo, um combustível fóssil, e uma das principais fontes energéticas mundial. As preocupações da sociedade com a preservação ambiental são os principais motivos que levaram os governos a buscarem estratégias para uma maior produção e consumo de combustíveis renováveis. A redução da dependência por recursos não renováveis e a redução das emissões de gases de efeito estufa leva o Brasil a investir mais em fontes renováveis de energia, como a biomassa dos produtos originários da cana-de-açúcar, cultura já consolidada no Brasil e país pioneiro na produção do etanol derivado desta gramínea.

“A biomassa é uma forma de armazenamento de energia solar. As plantas capturam energia do Sol com uma eficiência de cerca de 0,1%, transformam-na em energia química e armazenam na sua estrutura celular (tronco, raízes, folhas, etc.)” (PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2014). A biomassa consiste na fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como, a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos.

A fotossíntese é o processo através do qual as plantas e organismos autotróficos transformam energia luminosa em energia química processando o dióxido de carbono (CO₂) juntamente com a água (H₂O) e minerais que, no caso das plantas, são normalmente retirados do solo através das raízes (REICHERT, 2007). Este processo produz assim compostos orgânicos (glicose e amido) e oxigênio gasoso (O₂). A equação química simplificada deste processo é:



Resulta a criação de várias cadeias de carbono (hidratos de carbono). Algumas espécies de crescimento rápido, quando jovens, podem alcançar eficiências de conversão da energia solar em energia química de até 2%, salientando-se que a fotossíntese é o único processo na Terra que fornece oxigênio aos organismos vivos (AUGUSTO, 2011). E permite à planta acumular energia a partir da luz para usar no seu metabolismo, formando a Adenosina-Tri-Fosfato (ATP), uma forma de armazenamento de energia química em organismos vivos. “Nessa reação, em termos energéticos, a formação de 1,0 Kg de glicose corresponde à

fixação de cerca de 17,6 MJ (megajoules) de energia solar, equivalente a cerca de meio litro de gasolina.” (BNDES, 2008, p. 27).

A energia química produzida na fotossíntese pode ser convertida em várias formas de energia: eletricidade, combustível ou calor. As fontes orgânicas que são usadas para produzir energia usando este processo são chamadas de biomassa. Pode-se considerar várias fontes energéticas de origem natural: a) biomassa sólida - tem como fonte os produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), plantas aquáticas e algas, resíduos da floresta, das indústrias conexas e a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. b) biocombustíveis gasosos - tem origem nos efluentes agropecuários, da agroindústria e urbanos (lamas das estações de tratamento dos efluentes domésticos), aterros de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), resultante da degradação biológica anaeróbia da matéria orgânica contida nestes resíduos caracterizado por uma mistura de 60% em metano (CH₄) e 40% em dióxido de carbono (CO₂). Existe uma série de biocombustíveis líquidos com potencial de utilização, todos com origem em "culturas energéticas": biodiesel, etanol e metanol (LAMTEC, 2014).

“O etanol obtido do caldo da cana-de-açúcar (etanol de primeira geração) é, até o momento, o único combustível com capacidade de atender à crescente demanda mundial por energia renovável de baixo custo e de baixo poder poluente” (SANTOS, 2012, p. 1). Outra vantagem da cultura da cana-de-açúcar é que, em 2013, ocupava apenas 2% da área cultivável do Brasil, enquanto que a soja ocupava 7% e o milho 4% (CTC, 2013). Mantendo a mesma área cultivável de cana, poderemos duplicar a produção de derivados da cana-de-açúcar, com as novas tecnologias de aproveitamento do bagaço e palha. Ou seja, pode-se atingir, com os produtos derivados da cana, cerca de 30% da energia primária utilizada no País, sem aumento da área cultivável.

Em 2012 foi estimado uma classe média mundial formada por, aproximadamente, 1 bilhão de pessoas, com renda per capita de mais de US\$ 10.000 a.a. O cenário para os próximos 20 anos, aponta uma classe média mundial entre 2,7 a 3,5 bilhões de pessoas (BURKHARD, 2011). Em uma proporção direta, o mundo teria que aumentar a produção de energia em três vezes, levando apenas a informação do crescimento populacional da classe média. Porém estudos mostram que a classe média é a que mais impulsiona o consumo, necessitando de maior produção industrial, segmento este que consome maior parcela de energia gerada. A previsão para 2032 é uma produção mundial quatro vezes maior de energia que em 2012 (MME, 2014).

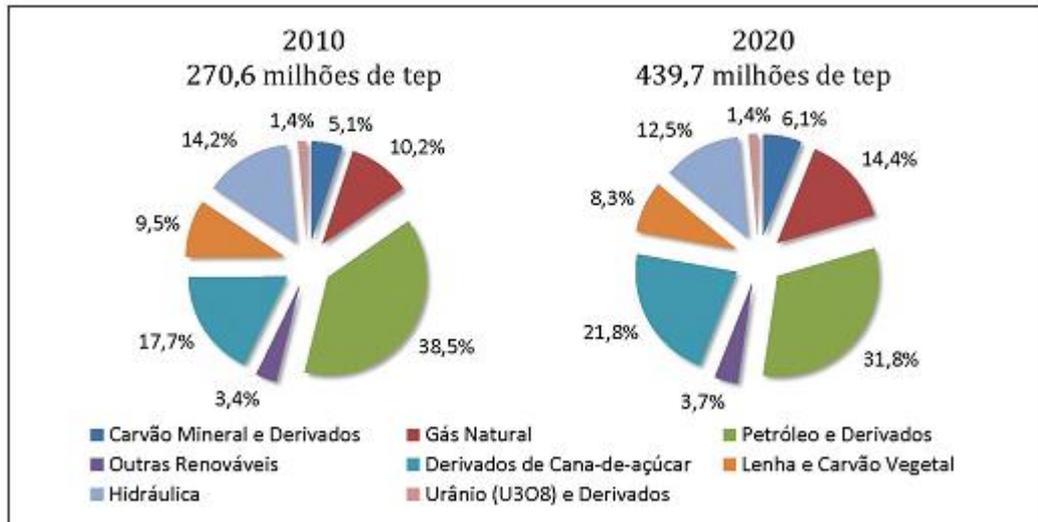
No Brasil muito mais pessoas terão poder aquisitivo para: comprar um carro; viajar de avião; consumir eletricidade; adquirir bens de consumo, etc. Dados do IBGE de 2010 mostram que 45 milhões de brasileiros saíram da pobreza; 39 milhões de brasileiros ingressaram na classe média e 16 milhões de brasileiros ascenderam às classes mais altas (LEITE, 2011). Na equivalência mundial, citada no parágrafo anterior, o Brasil terá que aumentar a sua produção de energia em, três vezes, nos próximos 20 anos, passando de uma oferta de energia de 296,2 Mtep em 2013 para cerca de 900 Mtep em 2033 (EPE, 2014), conforme o Plano Nacional Energético 2030.

2.1 CENÁRIO ENERGÉTICO BRASILEIRO

O Brasil é identificado como potência energética e ambiental mundial. O país é rico em alternativas de produção das mais variadas fontes. A matriz energética brasileira, em 2013, já tinha forte participação das fontes renováveis de energia, em 41%, incluindo a hidráulica, eólica, biomassa da cana-de-açúcar, lenha e carvão vegetal, entre outras. E os derivados da cana-de-açúcar contará com uma predominância ainda maior dentro de um prazo de dez anos, tendo um crescimento percentual na participação da matriz energética brasileira em 23% entre 2010 e 2020 (EPE, 2014).

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia para 2020, desenvolvido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014), a energia hidráulica sofrerá uma leve queda da participação, assim como a lenha e o carvão vegetal. Por sua vez, fontes como os derivados da cana-de-açúcar, em especial o etanol, ganharão participação na matriz, saindo de 17,7% em 2010 para 21,8% em 2020. Em números absolutos, a energia gerada pela biomassa da cana-de-açúcar evoluirá de 48 para 96 milhões de teps nestes 10 anos. A participação das fontes renováveis evoluirá dos 44,8% apresentados em 2010, para 46,3% em 2020, conforme o Gráfico 1. Dessa forma, o Brasil se manterá como o país de matriz mais limpa no mundo.

Gráfico 1 - Evolução da oferta interna de energia em 2010 e projeção para 2020



Fonte: EPE (2014, p. 15).

Apesar da previsão de que petróleo e derivados terão aumento da produção nos próximos anos, estima-se uma diminuição da sua fatia na composição da matriz, uma vez que a maior parte da oferta adicional seria voltada para o mercado externo (exportação). A produção e o consumo de etanol, em 2013, cresceram respectivamente 17,6% e 19,9% em relação ao ano anterior. Cabe ressaltar que a partir de maio de 2013, o governo determinou o aumento da proporção de álcool anidro na gasolina, de 20 para 25%. Diante deste contexto, o consumo de gasolina registrou queda de 0,2% (TOLMASQUIM, 2012).

Outra fonte que se destaca no Brasil é a biomassa, de uma forma geral. Grande parte do território brasileiro se insere na região do planeta mais propensa à produção de biomassa, que é grande fonte de celulose e com abundância em carboidrato polissacarídeo, no entanto ainda não é explorada na forma de energia (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

Na bioenergia, a cana-de-açúcar se destaca pelos avanços tecnológicos, tanto na fase agrícola quanto na industrial, tanto nas novas rotas de produção do etanol, como nas caldeiras de 3ª geração de alta eficiência energética, fazendo que o etanol e a bioeletricidade sejam produtos competitivos no país (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

O avanço tecnológico, todavia, não se deu apenas do lado da oferta de energia. Os veículos *flex-fuel*, cujos motores funcionam com qualquer proporção de etanol e gasolina, é realidade irreversível. A aceitação pelo consumidor brasileiro foi tal que, apenas 11 anos após o lançamento em 2003, a frota de veículos *flex* já correspondia a 62% da frota nacional de veículos leves, ou seja, cerca de 23,6 milhões de unidades. Para 2020, estima-se que essa participação atinja 75%, com cerca de 40 milhões de veículos (EPE, 2014).

Projeta-se, para 2020, que a demanda de etanol no mercado brasileiro continuará em

franca expansão, devido ao aumento expressivo da frota de veículos *flex-fuel* e à competitividade do preço do etanol hidratado em relação à gasolina, embora exista restrição de oferta no curto prazo. No mercado internacional, o Brasil deverá se manter na liderança de vendas deste combustível, já que os Estados Unidos, como maior produtor, utilizando o milho como matéria-prima, consome, internamente, praticamente, tudo que produz.

No médio prazo, a expansão da oferta atenderá a demanda de etanol no Brasil, mediante: o aumento da área de plantio de cana, a ampliação e implantação de unidades produtoras, bem como o uso de novas tecnologias, que aumentarão a eficiência de toda a cadeia produtiva. Nesse contexto, vislumbram-se empreendimentos direcionados a facilitar e reduzir os custos de transporte e armazenagem deste produto.

A continuidade do aproveitamento do potencial hidráulico, associada à expansão de outras fontes renováveis de produção de eletricidade, como centrais eólicas e a bioenergia, através do bagaço e palha da cana-de-açúcar, tanto para produção de energia elétrica quanto para a oferta de combustíveis líquidos, são elementos que permitem ao Brasil preservar sua matriz com predominância de fontes renováveis. Nessas condições, têm-se reunidos os ingredientes essenciais para que o Brasil seja uma potência ambiental e energética do século XXI.

2.2 BIOMASSA NO CENÁRIO ENERGÉTICO

Qualquer produto que contenha carboidrato na forma de glicose, sacarose, amido ou celulose, constitui-se em matéria prima para a obtenção do etanol. Entretanto, para que seja viável economicamente é preciso considerar seu volume de produção, o rendimento industrial e o custo de fabricação. Há várias maneiras de classificar as matérias-primas para a produção de etanol: matérias açucaradas, agrupando cana-de-açúcar, beterraba açucareira, sorgo sacarino, milho sacarino, melões, mel de abelhas e frutas; matérias amiláceas e feculentas, agrupando grãos amiláceos, raízes e tubérculos feculentos; matérias celulósicas, incluindo palhas, madeiras, resíduos agrícolas e resíduos sulfíticos de fábricas de papel.

Entre as matérias açucaradas, costuma-se distinguir as diretamente fermentescíveis e as não fermentescíveis. As primeiras são as que contêm monossacarídeos e se limitam aos sucos de frutas. Sua importância reside na produção de álcool em bebidas como o vinho e a sidra. As não diretamente fermentescíveis são as que contêm os dissacarídeos, que fermentam após uma hidrólise, à qual se dá o nome de inversão, e que se realiza naturalmente por ação da invertase, enzima produzida pelo agente de fermentação. A sacarose é a representante mais importante dos componentes da cana-de-açúcar e dos

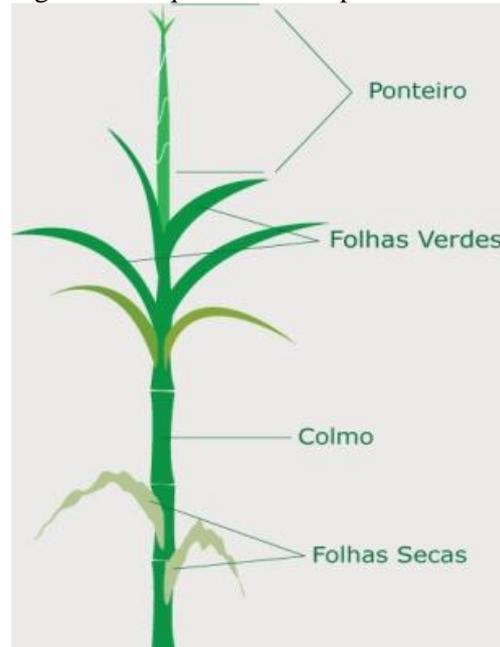
melaços. O processo de alcoolização é fácil, não exige conhecimentos profundos e a matéria-prima que se usa nas indústrias nem sempre é pura. As matérias amiláceas e feculentas fermentam após uma hidrólise, que se denomina de sacarificação, pela qual o amido in fermentescível se transforma em açúcar fermentescível. A alcoolização processa-se através de técnicas industriais mais complexas. Pela necessidade de maiores conhecimentos, pelas dificuldades de conservação e de fermentação da matéria-prima original e pelo custo de fabricação, os álcoois de cereais são produzidos no Brasil em pequena escala, com maior importância para a indústria de bebidas (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

As culturas que geram maiores quantidade de resíduos agrícola no país são: milho, soja e cana-de-açúcar, sendo que os resíduos do milho e soja são aproveitados no solo como complemento orgânico do adubo e forrageira para o gado. A cana-de-açúcar gera o bagaço e a palha que não são aproveitados, na mesma proporção que outras culturas agrícolas, para este fim (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

A cana-de-açúcar, de origem asiática, é uma das culturas agrícolas mais importantes do mundo tropical. As primeiras mudas vieram da Ilha da Madeira e foram trazidas para o Brasil, no século XVI, por Martin Afonso de Souza e a cultura se adaptou bem no Nordeste, devido ao clima, principalmente entre, atualmente, os Estados de Pernambuco e Alagoas. Até meados do século XVII a produção do açúcar da cana colocou a colônia de Portugal com maior produtor e exportador de açúcar.

A cana-de-açúcar pertence à classe das monocotiledôneas, da família da “*Poaceae*”, e gênero da “*Saccharum*”. É uma planta ereta, rizomatosa, formando touceiras. Tem como suas principais características: a inflorescência, o caule em colmos e as folhas em “lâminas”. Os colmos, caracterizados por nós bem marcados e entrenós distintos, é cilíndrico espesso e repleto de suco açucarado. O nó é o local da cana onde as folhas fixam ao colmo, as gemas se encontram e as raízes primárias se estabelecem. Os entrenós são retos ou em zigue-zague. Possuem espessura e forma variáveis. As folhas ou palhas são simples, alternadas, estreito-lanceoladas, com ápice alongado nas flores. A superfície foliar da cana-de-açúcar madura tem, em média, 0,5 metro quadrado, cada colmo possui em torno de dez folhas verdes, podendo variar conforme as condições de crescimento. A folha da cana é dividida, essencialmente, em bainha e lâmina. A bainha cobre completamente o colmo, estendendo-se sobre um entrenó. As folhas se desenvolvem de forma alternada, formando duas fileiras em lados opostos (AYALA, 2012), (Figura 1).

Figura 1 - Esquemático das partes da cana-de-açúcar

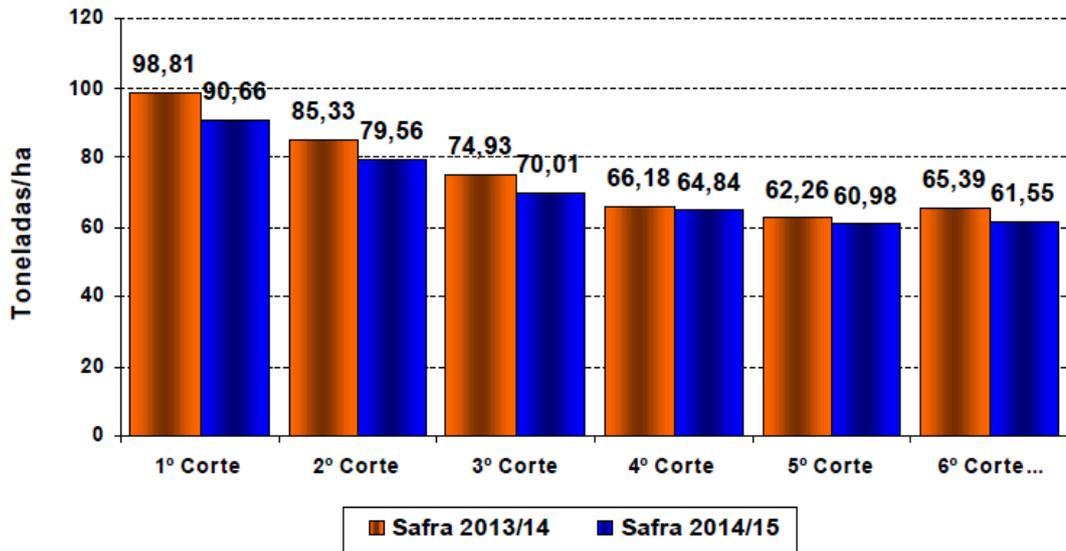


Fonte: Ayala (2012, p. 37).

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é uma gramínea semi perene e apresenta um bom desenvolvimento em solos onde há boa aeração, boa drenagem, o que exige solos com profundidade superior a um metro. O desenvolvimento da cana se deve em dois ciclos. O primeiro ciclo da cultura é chamado de cana-planta, ou seja, quando a cultura ainda não teve o primeiro corte. O período da cana-planta pode ser de 12 ou 18 meses, conforme a variedade (CTC, 2013).

Após o primeiro corte encerra-se o ciclo da cana planta e se inicia o ciclo da cana soca. Neste ciclo o período passa a ser de 12 meses para todas as variedades. A cultura tem como característica ser semi perene porque permite vários cortes, sem a necessidade de replantio, porém a cada safra é necessária a aplicação de insumos agrícolas de forma que a cultura continue com patamares de produtividades vantajosas. Quanto maior o número de corte, menor é a resposta da cultura à aplicação desses insumos, o que faz com que em determinado momento seja necessária a renovação desses canaviais. A queda na produtividade agrícola em função de um maior número de cortes pode ser observada no Gráfico 2 (CONAB, 2014).

Gráfico 2 - Produtividade agrícola por idade de corte – Em toneladas/ha



Fonte: CONAB (2014, p. 15).

As características intrínsecas da variedade definem o número de colmos por planta, a altura e o diâmetro do colmo, o comprimento e a largura das folhas e a arquitetura da parte aérea, mas as expressões destes caracteres são influenciadas por fatores externos, como as condições climáticas, o manejo e as práticas culturais utilizadas (RODRIGUES, 1995).

Os componentes climáticos responsáveis pela maior expressão de produtividade da cana-de-açúcar são: temperatura (16 – 33 °C), alta incidência de radiação solar e disponibilidade de água no solo, ou seja, ela é considerada uma planta essencialmente tropical. Apesar da cultura se desenvolver em uma boa amplitude térmica, estudos indicam que temperaturas inferiores a 21°C reduzem a taxa de alongamento dos colmos e promovem o baixo acúmulo de sacarose (MAGALHÃES NETO, 1987). Isso explica porque a cultura é pouco expressiva na Região Sul do país, representado por 7% da produção nacional e está concentrada no norte do Paraná.

2.3 ETANOL E SUAS CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

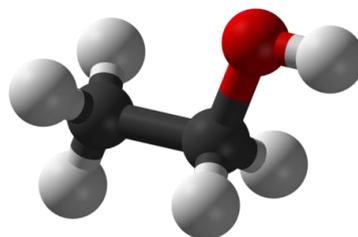
O etanol é uma substância pura constituída por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e um grupo hidroxila. É o tipo de álcool mais comum sendo uma das substâncias com maior aplicação no mercado industrial de forma geral, consistindo em um líquido à temperatura ambiente, de cheiro característico, volátil, inflamável e solúvel em água.

Com a fórmula molecular C_2H_6O , o etanol pode ser encontrado tanto na sua forma anidra quanto na sua forma hidratada, sendo a quantidade de água presente a principal diferença entre os dois. Embora seja um composto orgânico, o mesmo não é encontrado puro na natureza e precisa ser fabricado, tendo como vias de obtenção a via fermentativa e a via sintética, sendo esta última a principal para o álcool anidro. É muito utilizado na fabricação de tintas, lacas, vernizes e com aplicabilidade nas indústrias de perfumes, bebidas, farmacêuticas e químicas em geral como solventes químicos. É empregado também como desinfetante, como fluido térmico em termômetros abaixo de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e como produto de partida para diversas sínteses orgânicas, porém o etanol é mais utilizado, atualmente, como combustível (BARBOSA, 2011).

O etanol é um composto orgânico pertencente à família dos álcoois, o qual possui em sua composição 52,24% de Carbono, 13,13% de Hidrogênio e 34,73% de Oxigênio. Possui uma massa molar de 46,07 g/mol e se comparado com outros tipos de combustíveis como gasolina e diesel é um composto orgânico muito leve devido a presença de apenas dois carbonos. O fato de ser leve faz com que tal álcool seja em seu estado natural líquido, com baixo ponto de ebulição ($78,4\text{ }^\circ\text{C}$) (BARBOSA, 2011). A leveza também contribui para a fácil obtenção do mesmo e, em teoria, a baixa poluição.

O grupo hidroxila presente em sua composição possibilita que o álcool seja altamente solúvel em água e em outros líquidos polares, o que ocorre devido a sua polaridade, ou seja, a presença de oxigênio possibilita que a molécula possua pólos eletrônicos distintos em sua cadeia. Sua estrutura pode ser visualizada através da Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular Etanol



Fonte: Barbosa (2011, p.182).

A densidade deste álcool está diretamente associada a sua temperatura, pois a mesma influi em seu volume, porém, quando puro e entre temperaturas de 20 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, o etanol possui uma densidade de cerca de 789 kg/m^3 . É detentor de um baixo ponto de fulgor, onde

em temperaturas próximas de 13 °C, o etanol começa a emitir vapores que em contato com outras fontes de calor entre em combustão, já em uma temperatura de 363 °C, a combustão ocorre sem qualquer contato direto com uma fonte de calor (ponto de auto ignição), sendo considerado portando uma substância inflamável (BARBOSA, 2011).

O etanol hidratado possui poder calorífico de 5,380Kcal/L, e se comparado à outros combustíveis possui um menor poder calorífico. Isto pode ser explicado devido à pouca quantidade de hidrogênio em sua cadeia e a presença de oxigênio (BARBOSA, 2011).

Do seu potencial de hidrogênio, ou seja seu pH, quando misturado com água, o etanol está dentro de uma faixa de 6-8, indicando uma solução neutra tornando-o pouco agressivo ao ser humano.

Outras propriedades físico-químicas bem como riscos associados referentes ao etanol podem ser visualizadas no Anexo A.

Existem diferentes fontes alternativas para obtenção do etanol, entretanto a matéria-prima mais importante no cenário nacional brasileiro é a cana-de-açúcar. No início do século XX, devido à existência de uma boa estrutura agroindustrial e a alta adaptabilidade da cana às condições climáticas, ocorreram as primeiras ações de introdução do etanol na matriz energética brasileira. O surgimento da produção pela cana-de-açúcar no Brasil tem como principais motivos a necessidade de amenizar sucessivas crises no setor açucareiro e a tentativa de reduzir a dependência do petróleo importado.

O grande marco que consolidou o etanol foi o Programa Nacional do Alcool (Proálcool), em 1975, que surgiu para reduzir a importação de petróleo e gasolina e alavancar a alternativa da indústria sucroalcooleira. Englobava medidas como: o estabelecimento da mistura obrigatória do etanol à gasolina em cerca de 20%; empréstimos com juros baixos e garantias para construção de novas unidades; fixação do preço da gasolina a fim de conferir uma vantagem competitiva ao etanol, entre outros (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2009). Atualmente, no cenário mundial, o Brasil é reconhecido como líder na produção e eficiência do setor sucroalcooleiro, sendo responsável por 45% da produção mundial de etanol combustível.

2.4 PRODUÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO

A oferta interna de energia primária gerada pela biomassa da cana-de-açúcar já representa o maior percentual entre as fontes de energia renováveis do País (EPE, 2014). O

setor sucro energético tem contribuído para o Brasil ser destaque mundial no uso das energias renováveis.

Diante da volatilidade dos preços do etanol no mercado interno, o governo decidiu, através da Medida Provisória nº 532, depois transformada na Lei nº 12.940/11, delegar o poder de regulação e de fiscalização do mercado de etanol à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Ao mesmo tempo, a nova norma inseriu o termo biocombustível na Lei nº 9.478/99, que, por sua vez, criou a Política Energética Nacional, o que significa que o etanol passou a ser considerado um produto energético, e não mais um bem agrícola. A nova medida também alterou a Lei nº 9.847/99 ao incluir os biocombustíveis nas normas da ANP para o abastecimento, transporte, estocagem, revenda e comercialização de combustíveis no país, bem como, na avaliação da conformidade e certificação. Incumbida desse novo dever, a ANP publicou a Resolução nº 67, em dezembro de 2011, passando a regular a comercialização e estocagem do etanol anidro pelas usinas e distribuidoras no Brasil. Entre as principais medidas está a criação do vínculo entre a aquisição de gasolina A e de etanol anidro pela distribuidora, ou seja, à medida que o distribuidor comprar a gasolina A, o mesmo deverá comprovar previamente a aquisição de anidro necessário para a mistura obrigatória vigente através dos contratos de fornecimento (CNI, 2012).

Na safra 2014/2015, encerrada em Março de 2015, a moagem de cana-de-açúcar atingiu 634,8 milhões de toneladas, sendo produzidos 35,6 milhões de toneladas de açúcar e 28,7 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2014). Estima-se que, até 2020, a demanda por açúcar e etanol, nos mercados interno e externo, requeiram que a moagem anual de cana-de-açúcar tenha que dobrar, para cerca de 1,2 bilhão de toneladas (EPE, 2014). Em 2010 a cana-de-açúcar ocupou uma área cultivada de 9.147.238 hectares. Deste total, 4.957.000 de hectares foram transformados em etanol, o que representou apenas 0,5% do território nacional, e 1,5% da área total agricultável do país. A escolha entre produzir etanol anidro, etanol hidratado e açúcar, anteriormente determinada e orientada pelo setor público, através de Planos Anuais de Safra, passou a ser uma decisão tomada exclusivamente, e de forma mais eficiente, pelo setor privado, considerando como variável de decisão os preços relativos dos produtos. A flexibilidade na combinação de produtos finais, em resposta a variações nos preços relativos, é um dos fatores que torna o setor sucro-energético diferenciado em comparação a outras agroindústrias nacionais, e a setores similares de outros países. A bioeletricidade a partir de resíduos da cana tem um potencial muito significativo, podendo chegar a 13.158 MW médios em 2020 (MAPA, 2014).

O etanol, por se tratar de origem de fonte energética renovável, dentro da política internacional de crédito de carbono, é bem visto pelos Países desenvolvidos onde a preocupação ambiental já é madura. Entre 2010 e 2011 o Brasil exportou cerca de 5% do etanol produzido, quando há excesso de safra, que não é consumido internamente (ALENCAR, 2012).

O maior produtor de etanol, atualmente, são os Estados Unidos, com uma produção de origem do milho, em cerca de 35 bilhões de litros em 2013.

2.5 EVOLUÇÃO DA OFERTA BRASILEIRA DE ETANOL

Apesar da sazonalidade de safras que ocorre entre o Centro Sul e o Nordeste do País, a safra de cana-de-açúcar no Brasil é contabilizada pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Abril à Março, ou seja, a safra 2014/2015 se encerrou em 30 de Março de 2015. A produção de etanol referente a esta safra foi de 28,6 bilhões de litros. A produção de etanol anidro, principalmente utilizado na mistura com a gasolina automotiva, foi de 11,7 bilhões de litros e produção do hidratado, utilizado pela frota a etanol, ou a frota flex, foi de 16,9 bilhões de litros. Destes valores, 1,6 bilhões de litros do etanol anidro e 1,0 bilhões de litros de etanol hidratado foram exportados. Nesta mesma safra foram produzidos 35,6 milhões de toneladas de açúcar (CONAB, 2014).

Desde que foi iniciado o processo de diversificação da produção, com a produção em escala de etanol, em 1975, a moagem de cana cresceu 8 vezes, a produção total de açúcar e etanol, avaliada em açúcares totais recuperáveis (ATR) cresceu 11 vezes, passando de 7,13 para 86,88 milhões de toneladas, a produção de etanol cresceu 48 vezes, passando de 0,55 para 27,37 bilhões de litros e a produção de açúcar cresceu 5,5 vezes, passando de 5,88 para 38,0 milhões de toneladas (CONAB, 2014).

Houve uma evolução na produção de etanol na casa de 2 dígitos, em relação às últimas 3 safras: a produção de etanol total fechou em 23,6 bilhões de litros na safra 2012/13; em 27,9 bilhões de litros para safra 2013/14 e 28,6 bilhões na última safra, 2014/15. Um incremento de 5,0 bilhões de litros, crescimento de 21,2% na comparação da safra 2014/15 em relação à 2012/13. Do total de 28,6 bilhões de litros, 11,7 bilhões foram de etanol anidro e 16,9 bilhões de litros de etanol hidratado. Assim, o etanol anidro teve um acréscimo de 20,0% na produção e o etanol hidratado teve aumento de 17,0%, quando comparados com a produção de etanol da safra 2012/13 (CONAB, 2014).

Nas Tabelas 1 e 2 constam a produção de cana-de-açúcar, etanol hidratado, anidro e açúcar na safra 2014/2015.

Tabela 1 - Produção de cana destinada à açúcar e etanol, safra 2014/2015

(Em 1.000 t)

REGIÃO/UF	INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA		
	TOTAL	AÇÚCAR	ETANOL
NORTE/NORDESTE	59.380	30.160	29.220
CENTRO-SUL	575.386	243.606	331.780
BRASIL	634.766	273.766	361.000

Fonte: Adaptado de CONAB (2014, p.29).

Tabela 2 - Produção de açúcar e etanol, por macro região, safra 2014/2015

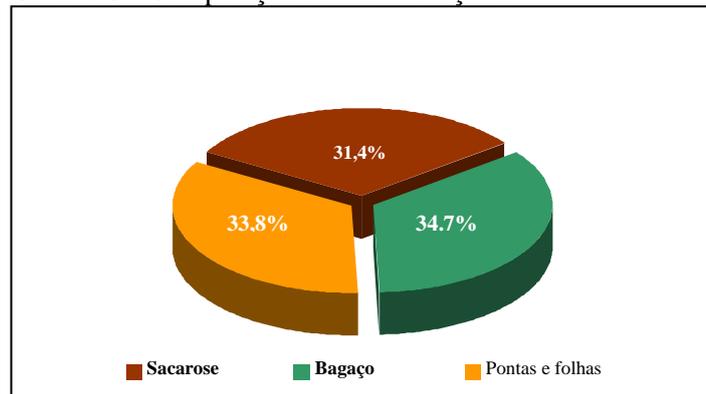
REGIÃO/UF	INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA			
	AÇÚCAR (Em 1.000 t)	ETANOL TOTAL (Em 1.000 l)	ETANOL ANIDRO (Em 1.000 l)	ETANOL HIDRATADO (Em 1.000 l)
NORTE/NORDESTE	2.562	2.139.353	1.323.596	815.757
CENTRO-SUL	31.997	26.520.570	10.404.445	16.116.124
BRASIL	35.560	28.659.923	11.728.042	16.931.881

Fonte: Adaptado de CONAB (2014, p.31).

A produção de etanol continua concentrada na Região Centro-Sul, com 92,5% do total produzido no país, sendo os principais Estados produtores: São Paulo (49,4%), Goiás (14,5%) e Minas Gerais (9,5%) (CONAB, 2014).

O Etanol de segunda geração surge com muita força em detrimento das pressões ambientais por energia renovável. Outro apelo importantíssimo desta fonte é o aumento de produção de etanol sem aumento de área plantada, pois o mesmo advém dos resíduos da cana-de-açúcar: bagaço e palha. Como observado no Gráfico 3, o bagaço e a palha (pontas e folhas) compõe, em massa, 68,5% da cana de açúcar.

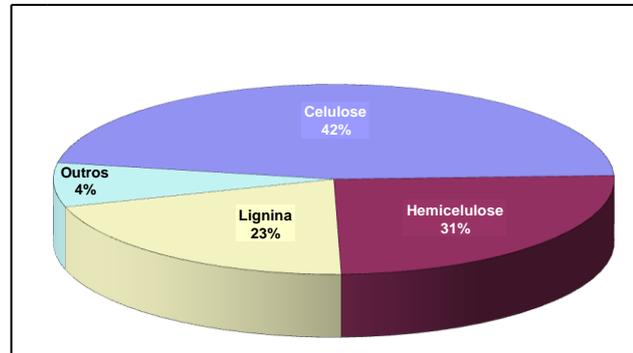
Gráfico 3 - Composição da cana-de-açúcar



Fonte: CNI (2012, p. 20).

A palha, (pontas e folhas), é composta de: celulose, hemicelulose e lignina (Gráfico 4). A celulose, que é formada pela união de várias moléculas de glicose, através do pré-tratamento, e, posterior, hidrólise, se transformará em glicose que é um açúcar fermentescível.

Gráfico 4 - Composição da palha da cana-de-açúcar



Fonte: CNI (2012, p. 21).

3 A BIOMASSA DA CANA DE AÇÚCAR

Atualmente, o Brasil tem cerca de 200 espécies de cana-de-açúcar. Os açúcares são produzidos na folha pelo processo da fotossíntese, através dos nutrientes absorvidos pelas raízes, conduzidos até o colmo. Esta gramínea é composta de três elementos básicos: hidrogênio, carbono e oxigênio, que juntos compõem 99% da cana. A composição média entre água, matéria orgânica e matéria mineral é, respectivamente: 75,5%; 24,5% e 0,5%. A sacarose representa 14% da cana-de-açúcar e está concentrada no colmo da cana. Os carboidratos, quando expressos pelos açúcares totais, representados por sacarose, frutose e glicose tem um percentual, aproximado, entre 15 a 16%. Outros compostos orgânicos, não açúcares, são constituídos por ceras, gorduras, ácidos e materiais corantes, como a clorofila. As substâncias inorgânicas, representadas pelas cinzas gira em 0,5% da composição da cana-de-açúcar e os componentes são: sílica, potássio, sódio, cálcio, fósforo, enxofre e alumínio (SANTOS, 2009).

A cana-de-açúcar continua a ser uma das culturas com melhor retorno econômico nas condições ecológicas e econômicas locais. Porém é de se evidenciar a perda de energia com a queima da palha da cana, que em 1 hectare gera 14.400 mKcal. A quantidade da energia líquida, por hectare, não aproveitada da palha da cana-de-açúcar, ou seja, a palha que é queimada no processo da colheita manual, é igual a energia produzida pela queima de 2.048 litros de etanol (MATTOS; MATTOS; MATTOS, 2013).

Com o aumento da colheita mecanizada da cana-de-açúcar e, conseqüente, redução das queimadas da palha, que é um processo fundamental para colheita manual, cresce, significativamente, a disponibilidade da palha. De forma a aproveitá-la para a produção do etanol E2G, atualmente há duas maneiras de recolher este resíduo: uma delas é separá-la, diretamente no campo, onde a palha, após a secagem, é enfardada, de maneira que fique mais densa para ganhar na eficiência do custo de transporte e assim ser enviada para a usina, para ser picada e, posteriormente, encaminhada ao reator de pré tratamento.

A outra forma é colher, mecanicamente, junto com a cana e levada para a usina de forma a ser separada da cana-de-açúcar por um Sistema de Limpeza de Cana a Seco, (SLCS). Neste sistema separa a palha do colmo. Estima-se que a cana picada, colhida, mecanicamente, fosse lavada com água na limpeza úmida, perderia 5% do açúcar, tornando inviável este processo. Desta forma a limpeza à seco, para separar o colmo da palha e impurezas tem sido largamente adotada no Brasil. Esta prévia separação da palha evita que a mesma siga para os ternos de moagem, reduzindo a eficiência nesta próxima etapa, tanto no

tempo da moagem como na redução do percentual ponderado da concentração de sacarose, já que a palha da cana no estado bruto não possui o açúcar livre como no colmo (ROMÃO JÚNIOR, 2009).

A palha, separada, apresenta uma fibra longa e tamanho grande. Para ter uma maior eficiência na etapa de pré tratamento desta palha, será necessário aumentar a superfície de contato da mesma. A palha, moída em moinhos de martelo, será reduzida a pequenos pedaços, com granulometria entre 0,5 e 2,0 cm, antes de ser enviada para o reator de pré tratamento a explosão à vapor (PEREZ, 2007). O moinho é composto de um rotor com martelos, fazendo com que a palha passe por um cesto, transformando as fibras longas em pedaços picados.

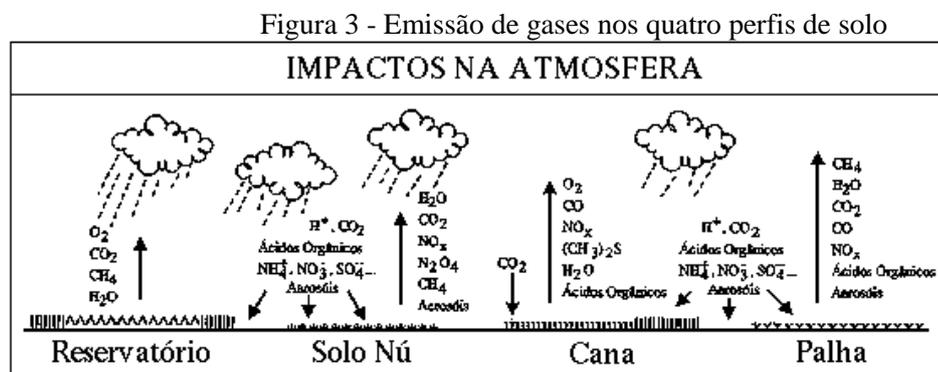
3.1 QUEIMADAS: ASPECTOS AMBIENTAIS E LEGAIS

Apesar dos benefícios econômicos apresentados pela expansão do setor sucroalcooleiro, algumas questões precisam ser mais bem discutidas sobre a cultura, como os impactos ambientais causados pelas queimadas. Uma das práticas mais comuns ainda hoje utilizada no Brasil é a queima da palha da cana-de-açúcar, com o propósito de facilitar as operações de colheita. A queimada consiste em atear fogo no canavial para promover a limpeza das folhas secas e verdes que são consideradas matéria-prima descartável. Um dos pontos mais críticos sobre a queima da palha da cana-de-açúcar são as emissões de gases do efeito estufa na atmosfera, conforme esquematizado na Figura 3, principalmente o gás carbônico (CO_2), como também o monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e a formação do ozônio (O_3), além da poluição do ar atmosférico pela fumaça e fuligem. Uma molécula de gás metano (CH_4) na atmosfera tem um potencial de efeito estufa 21 vezes maior que a de CO_2 , uma molécula de óxido nitroso apresenta um potencial 310 vezes maior (SOARES, 2009). A queima também acarreta prejuízos econômicos porque obriga a população a aumentar o consumo de água no período da safra, com a finalidade de manter a limpeza das casas (MATTOS; MATTOS; MATTOS, 2013). As queimadas também são responsáveis pelos gastos com medicamentos para alergias respiratórias e por boa parte das mortes dos cortadores devido à inalação de gases cancerígenos (STF, 2013).

A queima da palha equivale à emissão de 9 kg de CO_2 por tonelada de cana, enquanto a fotossíntese da cana retira cerca de 15 toneladas por hectare de CO_2 . Assim, a cultura da cana-de-açúcar mostra-se extremamente eficiente na fixação de carbono, apresentando um balanço altamente positivo, já que absorve muito mais carbono do que libera na atmosfera. (ANTUNES, 2013, p. 1).

Algumas das interações existentes nesse subsistema, como a troca de gases com a atmosfera (Figura 3), estão sendo estudadas parcialmente ou monitoradas por instituições, nacionais. “Essas interações variam no tempo com o desenvolvimento e a introdução de novas tecnologias (reaproveitamento do vinhoto, controle biológico da broca da cana, colheita mecanizada de cana crua etc.) e no espaço conforme os solos, o relevo, o clima e o uso das terras.” (EMBRAPA, 2013, p. 3).

O estudo de um componente ou de uma "flecha" de um subsistema não qualifica justificar ou condenar o sistema de cultivo ou a produção da cana-de-açúcar em termos de impactos ambientais. Avaliação do impacto ambiental do sistema de produção da cana-de-açúcar não foi realizada de forma completa, ainda que em caráter piloto, em nenhum lugar de S. Paulo ou no Brasil. (EMBRAPA, 2013, p.2).



Fonte: EMBRAPA (2013, p. 3).

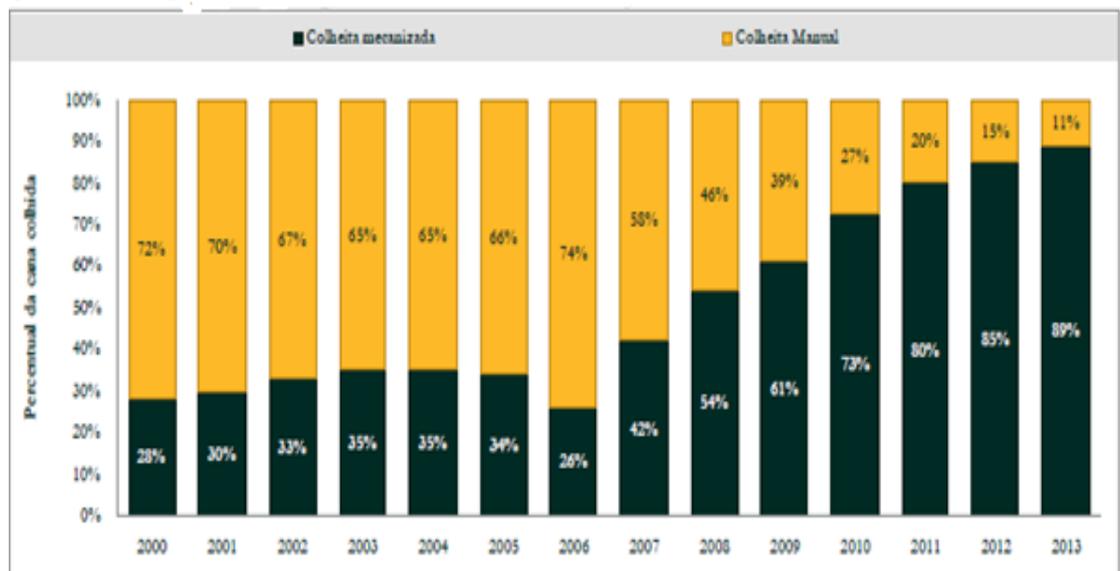
A queima torna a colheita mais fácil e barata, mas tem causado perdas de cerca de 30% da matéria-prima, que poderia ser aproveitada para a produção de biogás ou geração de energia de biomassa ao ser utilizada em caldeiras ou outro fim. Em função da redução das queimadas controladas das palhas, em canaviais, e a procura de uma destinação a estas palhas, a comunidade científica pesquisa o desenvolvimento de novos processos economicamente viáveis para o aproveitamento da componente lignocelulósica da biomassa, caso dos resíduos agrícolas (palha e bagaço de cana-de-açúcar, palha de trigo e resíduos de milho) e resíduos florestais (pó e restos de madeira), assim como o capim elefante para produção de etanol combustível, (etanol de segunda geração) (ZHENG, 2014).

Com a promulgação do Decreto Federal n. 2.661/98, (BRASIL, 1998), que, no artigo 16 cita:

O emprego do fogo, como método despalhador e facilitador do corte de cana-de-açúcar em áreas passíveis de mecanização da colheita, será eliminado de forma gradativa, não podendo a redução ser inferior a um quarto da área mecanizável de cada unidade agroindustrial ou propriedade não vinculada a unidade agroindustrial, a cada período de cinco anos, contados da data de publicação deste Decreto.

Desta forma, estabelece o fim gradativo da queima da cana-de-açúcar para os próximos 20 anos, para as áreas mecanizáveis, ou seja, até 2018. Leis Estaduais dos principais estados produtores de cana-de-açúcar, fortaleceram essa diretriz, tais como: a Lei 11.241/02 do estado de São Paulo; Lei 15.836/06 do estado de Goiás e mais recentemente, a Lei 7.454/13 do estado de Alagoas. No Estado de São Paulo, a Lei no. 11.241 de 2002 que controla a queima da palha da cana-de-açúcar estabeleceu um cronograma para que a totalidade dos canaviais deixe de ser queimados. “A norma exige um planejamento que deve ser entregue anualmente à CETESB, de modo a adequar as áreas de produção ao plano de eliminação de queimadas”. (ANTUNES; AZANI; AZANIA, 2013). O prazo máximo seria 2021 para áreas mecanizáveis e 2031 para áreas não mecanizáveis. No Protocolo Ambiental assinado entre o Governo do Estado e a UNICA (União da indústria de cana-de-açúcar), em 2007, ocorreu a antecipação dos prazos. No ano de 2014, plantações que estavam em áreas com declividade de até 12%, não foram queimadas, existindo somente a colheita mecanizada da cana crua. Nas demais aéreas, o prazo é até o ano de 2017 (ANTUNES; AZANI; AZANIA, 2013).

Gráfico 5 - Participação por tipo de colheita na região Centro Sul



Fonte: CTC (2013).

A redução da queimada nos Estados do Centro Sul elevou o uso da colheita mecanizada, que, entre 2007 e 2013 duplicou sua utilização, saindo de uma participação de 42% para 89% (Gráfico 5).

Como consequência, haverá aumento na disponibilidade de palha para ser recuperada e posteriormente utilizada como nova fonte de biomassa para produção de etanol celulósico (RIPOLI; RIPOLI, 2010).

3.2 O TRABALHADOR DO CANAVIAL: ASPECTOS SOCIAIS

Sob a denominação “trabalhador rural” existem duas distintas categorias: o trabalhador direto identificado pela Consolidação das Leis Trabalhistas (CLT), que é aquele contratado por tempo indeterminado ou definitivo e o trabalhador rurícola braçal, contratado em regime temporário por um período de um ano. Caso as atividades da safra terminem antes deste tempo de um ano, automaticamente o contrato é rescindido e o trabalhador temporário é demitido a qualquer momento. De acordo com a CLT (BRASIL, 1943), o trabalhador rurícola braçal é aquele que é contratado em regime temporário para um período de um ano para cumprir tarefas variadas em um período de safra. Essas atividades podem ser de corte de cana, plantio, colheita, aspersão de agrotóxicos, aspersão de vinhaça e ajudantes gerais. O trabalho de moenda e engenho, assim como o serviço de escritório e almoxarifado são geralmente executados por trabalhadores diretos. O trabalhador braçal da agroindústria da cana-de-açúcar está sujeito aos impactos sociais, econômicos e ambientais provenientes dessa monocultura, especialmente pelas condições de trabalho existentes, que incidem sobre sua qualidade de vida e saúde.

Entre 1992 e 2009, o número de pessoas ocupadas no setor agropecuário caiu de 18,4 para 15,5 milhões. No mesmo período, o número de pessoas ocupadas no setor agrícola caiu de 12,6 para 9,7 milhões. O número de pessoas empregadas no cultivo da cana-de-açúcar apresentou forte redução após a desregulamentação da agroindústria canavieira, ocorrida nos anos 90, pela introdução de inúmeras inovações no processo produtivo. No entanto, a partir do novo ciclo de expansão do setor, o volume de emprego ligado ao cultivo de cana-de-açúcar cresceu a uma taxa média de 2,1% ao ano, entre 1999 e 2009 (CNI, 2012). Paralelamente à geração de empregos e renda, esta expansão tem provocado relevantes impactos sociais, principalmente no que se refere à questão dos trabalhadores rurais temporários, que são admitidos e demitidos ciclicamente todos os anos.

Entre 1992 e 2009, a produtividade média do trabalho no cultivo de cana passou de 291,4 para 998,6 toneladas de cana por emprego. Este aumento da produtividade média está ligado ao implemento da mecanização no setor sucroalcooleiro (CNI, 2012).

Cada máquina substitui o trabalho de oitenta homens, o que irá gerar impactos nos atuais postos de trabalho oferecidos no campo e também impactará as comunidades próximas às lavouras, que, muitas vezes, têm na atividade canavieira sua principal fonte de emprego e renda. Em contrapartida, cada máquina necessita de 18 trabalhadores mais qualificados em sua frente de trabalho, assim como os postos de trabalho disponíveis em outros setores da economia. Dessa forma, a requalificação desses trabalhadores desponta como única alternativa para sua reinserção em outros postos de trabalho (CNI, 2012).

A queimada da palha da cana, um procedimento tradicional para facilitar o corte manual e aumentar a quantidade colhida pelo trabalhador, está sendo eliminada gradativamente, sobretudo na região Centro-Sul, onde 89% da colheita, em 2013 foi mecanizada, o que corresponde a 81% da safra brasileira de 2012/2013 (CTC, 2013).

Com o fim gradativo da queimada, o que inviabilizará o trabalhador no campo, a tendência neste setor será uma grande redução do número de trabalhadores no corte da cana-de-açúcar nos próximos 10 anos. Faz-se necessário um forte trabalho de requalificação deste trabalhador para assumir outras atividades.

Dados demonstram a redução da mão-de-obra em todos os setores da produção sucroalcooleira: em 2008 haviam um total de 1.283.000 trabalhadores alocados no setor, sendo que 481.600 no cultivo da cana, 575.000 na fabricação do açúcar e 226.400 na produção do álcool. Já em 2013 estes números tinham baixaram, substancialmente: 988.200, sendo que a maior redução ocorreu no cultivo, com quase 200.000 trabalhadores foram substituídos pela colheita mecanizada, passando de 481.600 para 283.000; na fabricação de açúcar passou para 511.500 e na produção do álcool para 193.700 (RAIS, 2013).

Um programa de requalificação, lançado em 2010, chamado RenovAção, tem uma meta ambiciosa: treinar e requalificar, a cada ano, 7 mil trabalhadores ou ex-trabalhadores do corte manual da cana, para que passem a operar as máquinas que os substituirão no campo, a trabalhar em outras operações nas próprias usinas ou até para que possam ser absorvidos por outros setores da economia. Este programa se estenderá até 2017, quando está previsto a erradicação da queima da palha da cana-de-açúcar em todas as áreas no estado de São Paulo (MARON, 2014).

O trabalho foi iniciado com a formação de um comitê composto por representantes as associadas da UNICA, União da Indústria de Cana-de-Açúcar, para levantar demandas de mão-de-obra em diversos setores e também nas próprias usinas, uma vez que houve crescimento significativo no número de postos de trabalho relacionados à mecanização.

Foram definidas duas grandes frentes de requalificação: para o próprio setor - qualificação para os cargos de motorista canavieiro, operador de colheitadeira, eletricitista de colhedora, tratorista, eletricitistas e mecânicos de manutenção automotiva e para outros setores - requalificação de trabalhadores para atuar em grupos de atividades definidas como: serviços agrícolas, serviços industriais e serviços urbanos (MARON, 2014).

Outro ponto a enfatizar são as condições físicas e de segurança do trabalhador do canavial. A forma de execução do serviço, ou seja, o exercício corporal cíclico e repetitivo a que estão sujeitos, os cortadores de cana se submetem a uma série de riscos e problemas de saúde, tanto no dia-a-dia quanto no exercício da função ao longo do tempo. Apesar disso, não parece haver, por parte dos trabalhadores, um conhecimento claro sobre as correlações que se estabelecem entre o trabalho desenvolvido e a sua saúde (BRASIL, 1978).

Quanto ao aspecto de segurança, os trabalhadores têm ciência sobre a importância da utilização dos equipamentos de proteção individual (EPI's), disponibilizado pela Empresa devido à conscientização, através de cursos de integração profissional e treinamento, contribuindo para minimizar o índice de acidentes de trabalho aos quais eventualmente estão expostos. Constata-se, no entanto, a necessidade de um melhor conhecimento no que se refere aos riscos e problemas de saúde a qual estavam expostos em função das condições de trabalho. Quanto aos riscos mais frequente, que estão sujeitos, são: cortes e machucados com podões; riscos de lesões musculares; riscos de insolação; alergias a poeira e fertilizantes; picadas de animais peçonhentos e, quedas em buracos (BRASIL, 1978).

Referente à Saúde e Segurança do Trabalho, são os seguintes pontos referente ao compromisso: adotar melhores práticas de gestão em saúde e segurança e valorizar a Comissão interna de Prevenção de Acidentes no Trabalho Rural (CiPATR); fornecer gratuitamente EPIs de boa qualidade com Certificado de Aprovação (CA); realizar esforço, em conjunto com trabalhadores, para adequação e melhoria de EPI ao trabalho rural; realizar esforço, em conjunto com trabalhadores, para conscientizar os trabalhadores sobre a importância do uso de EPI (BRASIL, 1978); garantir a realização de duas pausas coletivas por dia, sendo uma no período da manhã e outra à tarde; ter rigor no exame admissional, lançando mão de exames complementares sempre que o médico responsável entender necessário; promover campanhas informativas aos seus trabalhadores no corte manual da cana-de-açúcar sobre a importância da reidratação durante os serviços de campo, fornecendo gratuitamente o soro hidratante a critério do médico da empresa; adotar, orientar e difundir a prática de ginástica laboral nas atividades manuais de plantio e corte da cana-de-açúcar; e

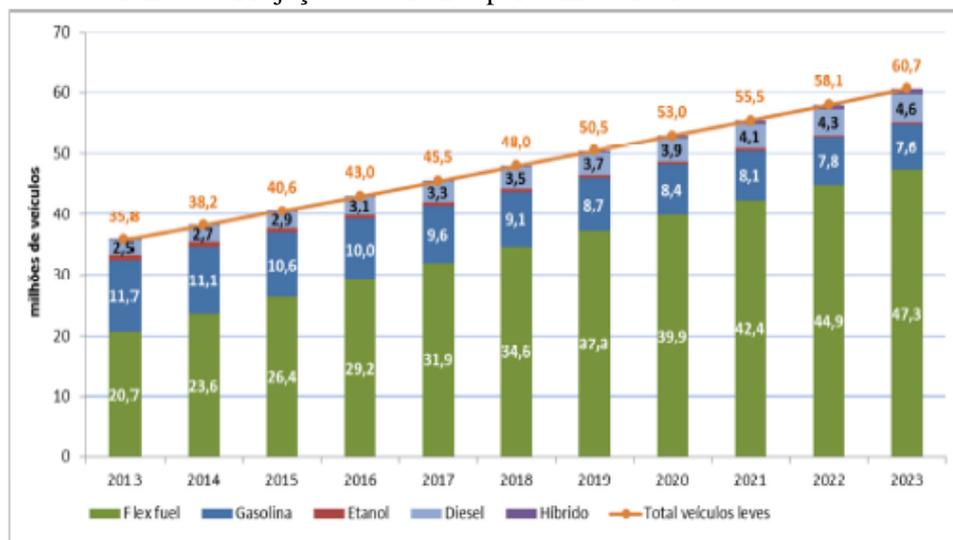
melhorar as condições de atendimento médico aos trabalhadores do cultivo manual da cana-de-açúcar em situações de emergência (MAPA, 2009).

3.3 DISPONIBILIDADE DA PALHA PARA PRODUÇÃO DE E2G

A projeção da produção do E2G será baseada em: dados das safras passadas, o ATR médio (açúcar total recuperáveis médio); produtividade por hectare e no percentual gradativo da erradicação da queimada da palha da cana-de-açúcar. Em 2018, quando previsto a erradicação total da queima da palha, projeta-se um aproveitamento de 70% desta. Em 2008 ficava no campo quase 100% da palha, durante a colheita, sendo que boa parte era queimada e incorporada ao solo. Após o início da gradativa erradicação da queima, começa a sobrar palha no campo, formando um colchão, o que dificulta a colheitadeira a entrar no canavial. Parte da palha precisa ficar no campo para proteger o solo da erosão, manter a umidade e reciclar nutrientes. Após a colheita do canavial, a palhada é deixada na superfície do solo visando à proteção contra erosão, fornecimento de nutrientes, dentre outros benefícios (LOMBARDI, 2012).

O mercado brasileiro de etanol deverá continuar em expansão devido, principalmente, ao aumento da frota de veículos flex-fuel, que passou de 12,4 milhões de veículos em 2010 para 39,9 milhões, projetado para 2020 (EPE, 2014).

Gráfico 6 - Projeção de veículos por combustível



Fonte: EPE (2014, p. 23).

Para atendimento da demanda total de etanol projetada pela EPE em 2020, será necessário expandir a produção de cana para 1,1 bilhão de toneladas, com área colhida de

12,6 milhões de hectares. Esta produção é praticamente o dobro em relação a 2010, cerca de 627 milhões de toneladas em 8,1 milhões de hectares (EPE, 2014).

A evolução da produção de cana-de-açúcar está relacionada com a expansão da área plantada e o aumento de produtividade da cultura. A perspectiva é de, nos próximos anos, aumentar a produção e a produtividade, de forma que o país deverá continuar ocupando importante posição nestes mercados.

A projeção para 2015 prevê uma produção de 45,2 milhões de toneladas de açúcar e de 36,8 milhões de m³ de etanol. E para 2030, produção de 78 milhões de toneladas de açúcar e 67 milhões de m³ de etanol (MME, 2014).

Para alcançar esses níveis de produção, tendo em conta a mesma evolução de produtividade agrícola e agroindustrial verificada nas últimas duas décadas, e não considerando avanços tecnológicos que configurem quebra estrutural, como a hidrólise de material celulósico, a produção de cana-de-açúcar deve alcançar, respectivamente, em 2010, 2020 e 2030, 518, 849 e 1.140 milhões de toneladas (MME, 2014).

Esses patamares resultam na produção dos quantitativos de resíduos agrícolas e agroindustriais do setor sucroalcooleiro apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Projeção da produção de cana, produtos e resíduos

	2005	2010	2020	2030
Produção de cana	431	516	849	1.140
Biomassa produzida	117,8	141,9	233,5	313,5
Bagaço	57,8	69,7	114,6	153,9
Palha	60,0	72,2	118,9	159,6
Biomassa ofertada	57,8	73,3	132,3	185,8
Uso do bagaço	100%	100%	100%	100%
Recuperação da palha	0%	5,0%	14,9%	20,0%
Destinação da biomassa				
Produção de etanol	0,0	0,3	17,7	18,7
Produção de eletricidade	57,8	73,0	114,6	167,1

Fonte: MME (2014).

Essa produção, nas condições descritas, requer que a área ocupada pela produção de cana-de-açúcar no Brasil passe dos atuais 5,6 milhões de hectares para, aproximadamente 6,7, 10,6 e 13,9 milhões de hectares, respectivamente em 2010, 2020 e 2030. Considerando-se a área de produção agropecuária total disponível, da ordem de 366 milhões de hectares, a

área ocupada em 2030 pela cultura da cana-de-açúcar equivaleria a aproximadamente 3,8 % desse valor (EPE, 2014).

A oferta de biomassa do setor sucroalcooleiro está associada à evolução da capacidade de produção de cana-de-açúcar que deverá ser expandida no horizonte de estudo. Atualmente, todo o bagaço produzido é utilizado na produção de energia elétrica e calor de processo, grande parte voltada para o atendimento das necessidades da própria usina de açúcar e álcool (autoprodução), porém em unidades térmicas de baixa eficiência. Quanto à palha há dois destinos: uma parte é deixada no solo, funcionando como adubo orgânico para a cultura e outra é queimada (BNDES, 2008).

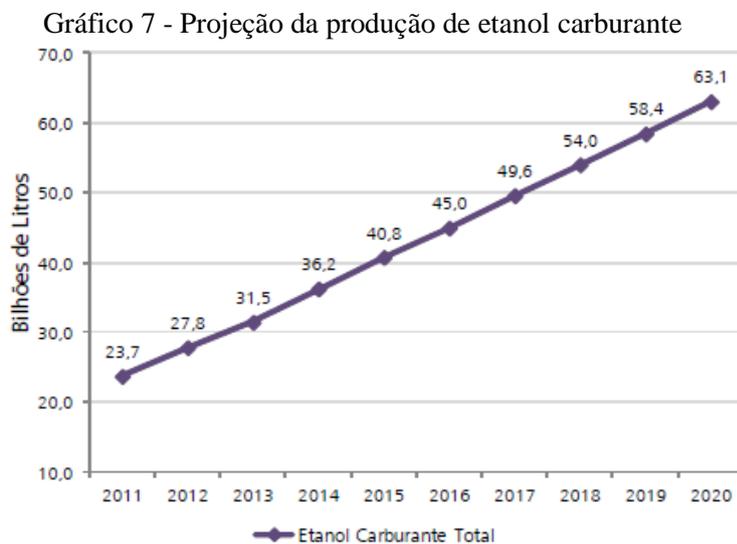
A cadeia produtiva da cana-de-açúcar se baseia na extração do caldo, que por processo de fermentação será transformado em etanol ou este caldo é tratado, concentrado e cristalizado até virar o açúcar. O bagaço, atualmente, é queimado na caldeira para produzir vapor e eletricidade, sendo que mais da metade da eletricidade gerada é vendida para o consumo nacional. Outra utilização do bagaço, em estudo, é a produção do etanol de segunda geração, através da quebra da lignina através de um pré-tratamento e posterior hidrólise, libertando as moléculas de glicose que serão fermentadas para produzir o álcool. Processo semelhante está sendo estudado para a utilização da palha da cana-de-açúcar com fim semelhante ao bagaço na geração do etanol de segunda geração. Nesta alternativa a palha entra no processo como biomassa recuperada (pré-tratamento) e, em seguida, sofre o processo de hidrólise, onde a celulose é fragmentada em moléculas menores (a glicose), seguindo para a fermentação. No caso o produto da hidrólise é adicionado à mesma dorna de fermentação que o caldo da cana-de-açúcar, originado das moendas de extração (SANTOS, 2013).

A palha representa aproximadamente um terço do conteúdo energético da cana-de-açúcar (CNI, 2012). A elevação dos preços das fontes primárias de energia, em especial do petróleo, e os avanços tecnológicos colocam seu aproveitamento, como recurso energético, com uma perspectiva real. Teoricamente, a recuperação da palha permite dobrar a oferta de biomassa da cana, para um dado volume de safra. Atualmente, não há, praticamente, recuperação da palha no Brasil. A tendência, porém, é que, rapidamente, se inicie esse processo (MME, 2014).

A Evolução da recuperação da palha considera que, em 2030, haverá um percentual de 20% da palha recuperada para compor a oferta de biomassa da cana para fins energéticos. Com o aumento da produção de cana, isso significaria, nesse ano, uma oferta adicional de 31,9 milhões de toneladas de biomassa em base seca.

Na safra de 2014/15 o país esmagou 635 milhões de toneladas de cana (CONAB, 2014). O equivalente em bagaço de cana-de açúcar, é 30% deste total (NOGUEIRA, 2007). Cerca de 190 milhões de toneladas é queimado em grande parte de forma ineficiente em caldeiras de baixa e média pressão para geração de vapor e energia elétrica, com vistas ao consumo próprio e ou ao mercado consumidor. Outras 170 milhões de toneladas de palha foram geradas, sem nenhum aproveitamento útil desta biomassa. Neste período, a produção de etanol hidratado alcançou 16,9 bilhões de litros e do etanol anidro de 11,7 bilhões de litros, o que representa um aumento de 3% na produção de etanol total, e 1% na quantidade de cana moída com relação à safra 2013/14.

No Gráfico 7, é apresentada a projeção de produção de etanol entre 2013 a 2020. Dados de 2011 e 2012 são das safras respectivas:



Fonte: CONAB (2014).

O cálculo da quantidade de cana para atender à demanda de etanol e açúcar no período considera as seguintes premissas:

- Projeções da demanda total de etanol e de açúcar elaborada pelo CONAB, 2014;
- Índices para transformação do ATR, (açúcar total recuperável) (1,05 kg ATR/kg açúcar, durante todo o período; 1,76 kg ATR/litro de etanol anidro e 1,69 kg ATR/litro de etanol hidratado (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).
- Fator médio de ATR de 136,5 kg/ton de cana na safra 2014/15 (CONAB, 2014)

Uma vez definido o crescimento da produção de cana e a oferta de resíduos da biomassa, formulou-se um cenário para a recuperação da palha no campo e para a destinação da biomassa para produção de etanol através da hidrólise.

O IBGE (2013) apresentou a evolução da área plantada de cana-de-açúcar no Brasil e da produtividade da cana para todos os fins (cana total), desde o início do Proálcool (1975). Esses dados permitem inferir que a taxa de crescimento observada no período 1975-2010 foi de 1,52% a.a. e, entre 2004 e 2009, de 1,35% a.a.. Caso seja considerada somente a cana destinada ao setor sucroalcooleiro, cuja produtividade é superior à da cana total, a taxa observada no período 2004-2014 foi de 2,0% a.a. (CONAB, 2014).

Para a projeção da cana-de-açúcar destinada ao setor sucroalcooleiro, adotou-se o aumento de produtividade agrícola estimada de 1,5% a.a., à partir da evolução do perfil varietal (IAC, 2014). Apesar deste valor ser superior ao observado no período 2004-2014 para a cana total, esta taxa é conservadora com relação à cana destinada somente ao setor sucroalcooleiro neste mesmo período.

A área total plantada de cana no ano de 2014/15 foi de 9,0 milhões de hectares (CONAB, 2014).

O zoneamento agroecológico da cana-de-açúcar, apresentado em Setembro de 2012, enfatiza a possibilidade de expansão da área de cultivo, sem uso de áreas de biomas, com cobertura nativa e sem afetar, diretamente, as terras para a produção de gêneros alimentícios. De acordo com este documento, o país dispõe de cerca de 65 milhões de hectare de áreas aptas à expansão do cultivo com cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2013).

A produtividade média de cana-de-açúcar, safra 2014/15, no Brasil foi de 70,5 toneladas por hectare (CONAB, 2014). São gerados cerca de 14% de bagaço de cana e 14% de palha em base seca de cana processada, ou seja, a cada hectare são gerados 10 toneladas de palha e 10 toneladas de bagaço (CTC, 2013).

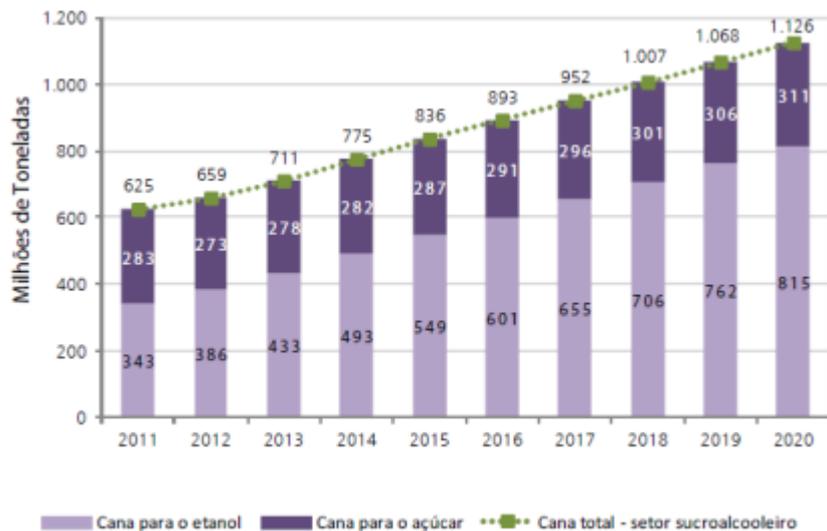
Fechando o balanço, para 1 hectare onde é produzido 70,5 toneladas de cana, que, atualmente, produz 7.000 litros de etanol de primeira geração, considera-se: a geração de 10 toneladas de palha. A palha possui cerca de 40% de celulose, ou seja 4.000Kg de celulose por hectare.

O rendimento teórico da hidrólise é de 1,11 g de glicose/g de celulose e gerará 4.440 Kg de glicose. O rendimento teórico da fermentação é de 0,51 g/g (glicose/celulose) e gerará 2.264 Kg de etanol (SIMÕES, 2011). Aplicando a densidade do etanol de 0,79g/l, gerando-se 2.860 litros de etanol da palha de cana por hectare. De igual forma considera-se a mesma produção de etanol, via bagaço de cana (2.860 l de etanol). Somando ao etanol de primeira geração, produzido pelo caldo, (7.000 l), obtendo-se 85% a mais da produção de etanol, por hectare, direcionando o aproveitamento total da palha e bagaço para este fim.

Considerando que toda glicose vai ser convertida em etanol, o aproveitamento integral da cana-de-açúcar (colmo, palha e bagaço) poderá aumentar significativamente a produção de etanol por hectare, passando dos atuais 7.000 litros para aproximadamente 13.000 litros, sem necessidade de expansão da área cultivada. Em termos energéticos a palha representa 1/3 da energia potencial da cana-de-açúcar, que, atualmente, é sub aproveitada.

No Gráfico 8 observa-se que o incremento da produção de etanol estará diretamente ligado à produção da cana-de-açúcar destinada para este fim: a produção de cana aumentará, aproximadamente, 2,4 vezes entre 2010 e 2020.

Gráfico 8 – Projeção produção de cana-de-açúcar

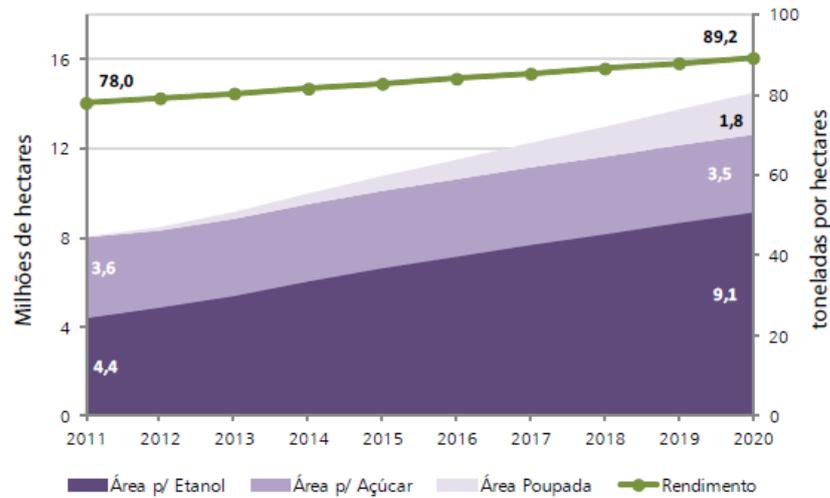


Fonte: EPE (2014, p. 15).

O mesmo crescimento será observado na área plantada, para o mesmo período: (2011 / 2020). Ou seja, o aumento da área plantada acompanhará o aumento da produção de cana (Gráfico 9). A área de cana-de-açúcar para produção de açúcar continuará a mesma, mas para a produção de etanol será 2,1 vezes maior.

Conforme os dados referente ao uso da tecnologia para produção do etanol de segunda geração utilizando a palha de cana, teria um potencial total de incrementar mais 2.860 litros de etanol a cada hectare de cana plantada, ou seja, aumentaria a produção de etanol em 45%, na mesma área plantada de cana-de-açúcar (EPE, 2014).

Gráfico 9 - Área para produção de cana-de-açúcar



Fonte: EPE

Fonte: EPE (2014, p. 15).

O Decreto Federal 2661/98 prevê o fim gradativo da queima da cana-de-açúcar em 20 anos, sendo erradicado $\frac{1}{4}$ de área queimada a cada 5 anos, desarraigando toda a queima até 2018. Dentro da previsão do Decreto, à partir de 2018 terá a disponibilidade máxima da palha de cana-de-açúcar.

Considerando uma projeção crescente do aproveitamento da disponibilidade da palha da cana-de-açúcar à partir de 2015 em 10%, alcançando o aproveitamento máximo de 70% em 2020, baseado nas seguintes premissas: 20% da palha da cana sendo utilizada no campo para reposição orgânica do solo; 10% em perdas desta palha. Restando 70% desta palha para produção de etanol de segunda geração, que serão convertidos em 2.000 litros de etanol por ha. Este volume representará um incremento médio de 30% em relação ao etanol de primeira geração (7.000 + 2.000 litros). Projetando um volume anual para 2020 de 63 bilhões de litros de etanol primeira geração, conforme o Gráfico 7, mais 30% do E2G (18 bilhões de litros), perfazendo um total de 81 bilhões de litros de etanol para 2020.

Consta na Tabela 4 a projeção da produção de E2G para o período 2015 a 2020. Os dados dos anos anteriores correspondem ao fechamento das safras respectivas de etanol de 1ª geração. Os dados de % de mecanização referente aos anos de 2011 a 2013 são referentes ao Gráfico 5, em que os Estados do Centro Sul correspondem à 90% da safra Brasil.

Tabela 4 - Projeção de etanol 2ª geração

TABELA DE PROJEÇÃO DE ETANOL	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<i>% de área mecanizada</i>	72%	76%	80%	82%	85%	87%	90%	95%	97%	100%
<i>Disponibilidade palha por ha (máx: 12 ton/ ha)</i>	8,4	9,0	9,6	9,8	10,2	10,4	10,8	11,4	11,6	12,0
<i>Disponibilidade: aproveitamento da palha por hectare, considerando 10%, à partir de 2015</i>	0	0	0	0	1,0	2,1	3,2	4,6	5,8	8,4
<i>Valor adicional etanol 2a geração (litros/ha)</i>	0	0	0	0	238	480	720	1080	1400	2000
<i>Volume anual etanol 2a geração (Bi de litros)</i>	0	0	0	0	2,2	4,4	6,6	9,4	12,6	18,0
<i>Volume anual etanol 1a geração (Bi de litros)</i>	23,7	23,6	27,9	28,6	40,8	45,0	49,6	54,0	58,4	63,1
Total etanol (em Bi de litros, anual)	23,7	23,6	27,9	28,6	43,0	49,4	56,2	63,4	71,0	81,1

Fonte: própria, baseado na EPE (2014).

3.4 ESTRUTURA MOLECULAR DA BIOMASSA

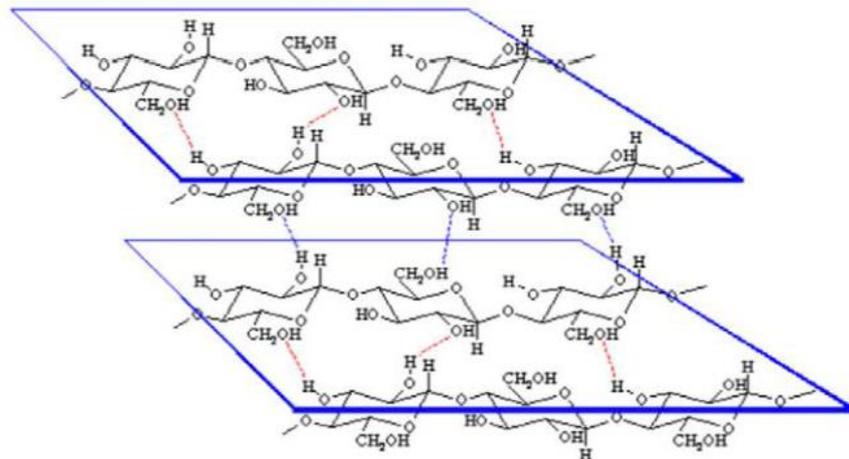
A parede celular da palha de cana-de-açúcar é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. No interior do complexo ligno-celulósico, a celulose é o principal constituinte estrutural das paredes celulares, apresentando uma estrutura fibrosa. A hemicelulose encontra-se posicionada entre as fibras de celulose. A lignina é um polímero de compostos aromáticos que forma uma camada protetora das paredes das plantas apresentando uma função estrutural na matriz. Estes constituintes estão presentes em diferentes proporções, dependendo da planta (HARMSSEN, 2010). A interação e combinação entre a hemicelulose e a lignina formam uma camada protetora da celulose, dificultando a sua degradação (SÁNCHEZ; MONTOYA, 2013). A celulose consiste num polissacarídeo linear, constituído por monómeros de glucose ligados através de ligações β -1,4-glicosídicas. Apresenta tipicamente um grau de polimerização de 800-10.000 unidades (POTUMARTHI; BAADHE; BHATTACHARYA, 2013). Devido à sua natureza linear e às pontes de hidrogénio formadas entre os grupos hidroxila da mesma cadeia ou de diferentes cadeias de celulose, esta apresenta microfibras cristalinas muito estáveis e por isso difíceis de quebrar (SÁNCHEZ; MONTOYA, 2013).

A reatividade da celulose é determinada tanto pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura, como pelas interações físico-química existentes entre as macromoléculas. As ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas conferem resistência à celulose. Já as interações intermoleculares entre hidroxilas são responsáveis pela formação da fibra vegetal, onde de seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma

fibra, eliminando as moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilas, aderem-se as hemiceluloses que cobrem a celulose, formando o chamado domínio celulose-hemicelulose da parede celular (SANTOS, 2012).

As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (Figura 4), são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática. A formação de ligações de hidrogênio é o principal fator que influencia as propriedades físicas da celulose, tais como solubilidade, reatividade e cristalinidade. A interação entre os grupos hidroxila via ligações de hidrogênio entre as cadeias limita o acesso de agentes aos grupos funcionais da cadeia, o que dificulta tanto sua solubilização como reações (ZHANG, 2007).

Figura 4 - Pontes inter e intra moleculares de hidrogênio entre as moléculas de celulose



Fonte: Harmsen (2010, p.10).

A hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo composto por diferentes monômeros, incluindo hexoses (glucose, galactose, manose), pentoses (xilose, arabinose) e ácidos urônicos (HENDRICKS; ZEEMAN, 2009). Consiste em cadeias curtas ramificadas de, em média, 200 unidades de monossacarídeos e não apresenta estrutura cristalina devido sobretudo à presença de ramificações e de grupos acetilo ligados à cadeia polimérica. A baixa temperatura a hemicelulose é insolúvel em água (HARMSE, 2010).

A lignina é um polímero tridimensional amorfo, muito complexo, formado por unidades fenilpropano, ligadas através de ligações C-C e C-O-C (JORGENSEN;

KRISTENSEN; FEBLY, 2007). A sua formação é através da polimerização de três monômeros diferentes: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que diferem nos substituintes do anel aromático (PEREIRA; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

A presença de hemicelulose e lignina envolvendo as cadeias de celulose também dificulta o acesso de reagentes e catalisadores, sendo necessário um tratamento prévio para a remoção destes componentes, facilitando o acesso das enzimas à celulose.

3.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ATR DE SEGUNDA GERAÇÃO: PRÉ-TRATAMENTO

Muitos esforços estão sendo dirigidos para a utilização da celulose de fonte lignocelulósica e de rápido crescimento, como a palha de cana-de-açúcar, para produção de etanol celulósico. “A produção de energia baseada na matriz lignocelulósica é uma importante rota alternativa que vem sendo mundialmente estudada” (SANTOS, 2012, p.1007).

O processo de conversão de biomassa ligno-celulósica em bioetanol inicia-se com um passo de pré-tratamento da biomassa, devido à complexidade da sua estrutura, com o objetivo de melhorar a acessibilidade das enzimas à celulose (SÁNCHEZ; MONTOYA, 2013).

A complexa estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica, no geral, é resistente à bioconversão. A utilização da biomassa como fonte de carboidratos para obtenção de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado tem sido severamente dificultada pela sua recalcitrância. Esta recalcitrância é atribuída, principalmente, à cristalinidade, ao grau de polimerização e à baixa acessibilidade das enzimas celulolíticas ao substrato.

Devido a essa dificuldade na estrutura da biomassa, muitos processos de produção têm sido desenvolvidos no intuito de converter os carboidratos presentes na biomassa em açúcares fermentescíveis, buscando por melhores rendimentos e menores custos de processamento. (SANTOS, 2012, p.107).

A produção de etanol a partir de celulose exige várias etapas que envolvem basicamente pré-tratamento, hidrólise e fermentação (ZHENG, 2014).

Efetivamente, devido à natureza recalcitrante da biomassa, a etapa de pré-tratamento consiste em uma das etapas operacionais mais relevantes em termos de custo direto, além de influenciar diretamente os custos das etapas anteriores e subsequentes do processo. O pré-tratamento tem por finalidade alterar ou remover a lignina e a hemicelulose, aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose, o que acarreta em

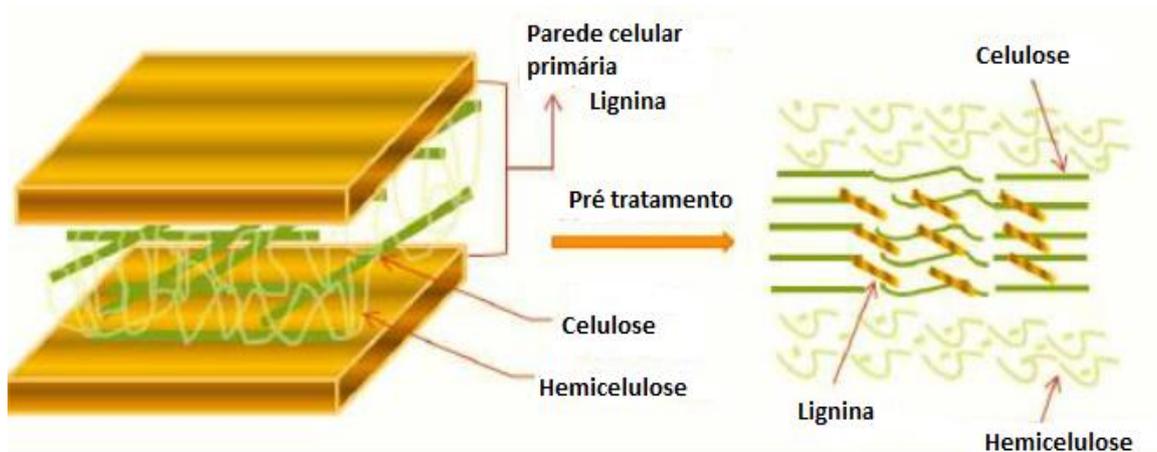
aumento na digestibilidade do complexo enzimático e, conseqüentemente, em elevados rendimentos em açúcar (CANILHA, 2010).

A relação entre a característica da estrutura da celulose e as taxas de hidrólise enzimática tem sido extensivamente estudada, mas ainda não existe tecnologia hidrolítica que seja economicamente viável e sustentável. Tais características, como cristalinidade da celulose, área superficial específica, grau de polimerização, proteção da celulose pela lignina e hemicelulose, são consideradas fatores que interferem na eficiência de hidrólise (SANTOS, 2012).

A relação entre fatores estruturais reflete a complexidade da recalcitrância da biomassa lignocelulósica. A variabilidade dessas características explica o grau de digestibilidade enzimática entre diferentes fontes de biomassa (ZHENG, 2014). Sendo assim, a utilização dos diferentes componentes passíveis de serem obtidos a partir de biomassa lignocelulósica requer a separação seletiva dos mesmos. Isto implica na ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento para degradação enzimática (Figura 5). As técnicas da geração de ATR de segunda geração a partir da biomassa são divididas em: pré-tratamento, responsável por separar as principais frações da matéria prima (celulose, hemicelulose e lignina) além de remover substâncias inibidoras, e hidrólise, quebra das ligações da celulose formando a glicose. A hidrólise pode ser química ou enzimática

Vários métodos de pré-tratamentos têm sido propostos e desenvolvidos. Esses métodos podem ser classificados de diferentes formas, pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes no intuito de reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica. Dentre estes métodos, os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, já que removem a lignina sem degradar a cadeia celulósica. “Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento químico.” (SANTOS, 2012).

Figura 5 - Alterações estruturais da celulose, hemicelulose e lignina



Fonte: Adaptado de Tong, Cheng e Pullammanappallil (2013, p.2).

O pré-tratamento para ser comercialmente viável precisa gerar açúcares facilmente fermentáveis e em grandes concentrações, consumindo pouca energia e partindo de investimentos cabíveis. Essas condições são essenciais para que a segunda geração se torne competitiva (MOSIER, 2005).

Um pré-tratamento efetivo deve obedecer a uma série de características, tais como, resultar em uma elevada recuperação de todos os carboidratos; resultar em uma elevada digestibilidade da celulose na hidrólise enzimática subsequente; resultar em uma elevada concentração de sólidos, além de uma elevada concentração de açúcares livres na fração líquida; requerer uma baixa demanda energética; evitar a formação de subprodutos; requerer baixo investimento e custo operacional (SANTOS, 2012).

O processo de pré-tratamento começa com a adequação do tamanho das partículas aos processos bioquímicos posteriores. Muitos pesquisadores têm se voltado ao estudo sobre os métodos de pré-tratamento a fim de aumentar a digestibilidade do material lignocelulósico. O efeito sobre os componentes da biomassa varia a depender do tipo de pré-tratamento utilizado. Na escolha do tipo pré-tratamento tem que ser levado em conta o tipo de biomassa que será pré-tratada e as condições operacionais envolvidas para que possa maximizar o processo (TOSCAN, 2013).

Tendo em vista os compostos e as reações envolvidas, os pré tratamentos são, usualmente divididos em quatro tipos: físicos, químicos, biológicos e físico-químicos. Os pré tratamentos físicos se baseiam na redução do tamanho da partícula e sua cristalinidade. Esta redução do tamanho da partícula é feita via moagem, radiação ou ultrassom. Tem como vantagem não produzir inibidoras microbianos e como principal desvantagem o elevado

consumo energético (HENDRICKS; ZEEMAN, 2009). Os pré tratamentos químicos incluem os com ácidos, bases, organosolv. A grande eficiência deste tipo de pré tratamento está na alta reatividade, porém os equipamentos são mais caros, devido à resistência à corrosão, principalmente por ácidos. Os pré tratamentos biológicos utilizam micro organismos para degradar, seletivamente, a hemicelulose e lignina (LORENCINI, 2013), sendo um processo de baixo impacto ambiental e baixo consumo energético. No entanto tem a desvantagem de ser um processo demorado limitando o seu uso em processos industriais (ZHENG, 2014). Os pré tratamentos físico-químicos são: explosão com amônia (AFEX – Ammonia Fiber Explosion); explosão à vapor e tratamento com água quente (LHW – Liquid Hot Water). O foco deste trabalho é o pré-tratamento de explosão a vapor, detalhado na sequência:

Dentre os diferentes métodos de pré-tratamento descritos, anteriormente, o explosão a vapor é visto como um dos melhores e mais rentável processo para separar os principais constituintes da biomassa vegetal e aumentar a sua susceptibilidade à bioconversão. O pré tratamento de explosão à vapor foi desenvolvido, inicialmente, por Mason, em 1926, quando pesquisou a desintegração da madeira, submetido a pressões de vapor elevada seguido por rápida descompressão (PEREIRA; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

O processo de explosão a vapor atua tanto química como fisicamente na estrutura do material lignocelulósico por estar baseado no contato direto da biomassa com vapor saturado a alta pressão por um determinado tempo de exposição no reator, seguido de descompressão rápida à condição atmosférica (explosão). Ao longo deste processo, as ligações da lignina e da hemicelulose, que asseguram a coesão da biomassa, são fragilizadas e em parte quebradas, de forma que, no momento da descompressão, o material é desfibrado com facilidade e assim reduzido a partículas menores, aumentando a área superficial de contato e diminuindo a resistência da parede celular à sacarificação.

Em geral, no tratamento de explosão a vapor, a biomassa é aquecida por alguns minutos, através do contato com vapor saturado, com pressão entre 0,69 a 4,83 Mpa e temperatura entre 160 a 260 °C (ZHENG, 2014), fazendo que o vapor penetre no material. Este sistema pressurizado sofre, posteriormente, uma descompressão súbita, causando a ruptura da estrutura rígida das fibras da biomassa (STELTE, 2013).

A escolha pelo pré-tratamento de explosão a vapor se deve por este processo expor a biomassa em vapor saturado entre 160 a 240 °C, (corresponde cerca de 6 a 34 bar) durante um tempo reacional curto, entre 1 a 15 minutos (BAUDEL, 2006). Com o equilíbrio da pressão interna das fibras ocorre descompressão, o sistema retorna bruscamente a pressão

ambiente, fazendo com que a água mude para o estado gasoso antes de deixar o interior das fibras, causando o seu rompimento. Durante o tratamento da biomassa com vapor, ocorre hidrólise das hemiceluloses, além da cisão de algumas ligações entre a celulose e a lignina. A estrutura da biomassa torna-se mais susceptível à penetração pela água, ácidos e enzimas, de modo que o potencial hidrolítico da celulose é incrementado. “Os carboidratos liberados das hemiceluloses podem sofrer degradação térmica, enquanto pode ocorrer fragmentação parcial da lignina e arraste da mesma para o hidrolisado. Os compostos de degradação produzidos podem exercer efeito inibitório nas operações subsequentes.” (BAUDEL, 2006).

Este pré-tratamento apresenta as seguintes vantagens: não é necessário a utilização de nenhum reagente; permite a obtenção de um elevado rendimento em hemicelulose, com baixa formação de produtos de degradação; os equipamentos não necessitam ser tão resistentes à corrosão como no processo dos pré tratamentos químicos (GARROTE; DOMINGUEZ; PARAJAÓ, 1999); capacidade de solubilizar lignina pela adição de algum solvente orgânico ou acidificação da água; possibilidade do material sólido ser destinado a hidrólise e a lignina pode ser reaproveitada para geração de energia (ROSSI, 2015). Os resultados da hidrólise enzimática sobre a biomassa oriunda do pré-tratamento por explosão a vapor mostram uma eficiência de conversão em torno de 90% contra apenas 15% utilizando resíduos não tratados; causa baixa degradação da celulose; altamente eficaz em diminuir o grau de cristalinidade da matéria prima (SUN; CHENG, 2002) e a capacidade de tratamento de uma maior carga de sólidos aproxima esta técnica das necessidades industriais, junto com os altos rendimentos de carboidratos e baixos custos de capital (RAMOS, 2003). As desvantagens apresentadas são: uma possível degradação dos açúcares da hemicelulose, durante este pré tratamento (HENDRICKS; ZEEMAN, 2009); destruição incompleta da lignina e geração de produtos químicos tóxicos que podem afetar os processos posteriores da hidrólise e fermentação (TONG; CHENG; PULLAMMANAPPALLIL, 2013).

Relativamente à sua utilização na biomassa da cana-de-açúcar para produção de etanol, existem publicados estudos de alguns autores: foi observada a melhoria da eficácia da hidrólise enzimática com a execução do pré tratamento da explosão à vapor aplicada ao bagaço da cana-de-açúcar nas condições de temperatura entre 190 a 220 °C, por 10 a 25 minutos. Foram testados 95 condições de pré-tratamento com explosão a vapor, variando a temperatura entre 188 a 230 °C, pelo tempo de 0,5 a 44 minutos, obtendo maior conversão da glucose nas condições mais severas (KAAR; GUTIERREZ; KINOSHITA, 1998 apud PITARELO, 2007, p.39).

Os principais parâmetros do processo de explosão à vapor são: o tamanho da biomassa; a temperatura e o tempo de residência. Quanto maior o tempo e a temperatura submetida, maior o grau de severidade (STELTE, 2013). A acessibilidade à celulose aumenta com a severidade do pré tratamento, porém quanto maior a severidade, maior a degradação da xilose em furfural (VIVEKANAND, 2014).

Durante o processo de pré-tratamento por explosão a vapor, todos os componentes da biomassa sofrem hidrólise, mas as hemiceluloses são as mais susceptíveis a este tipo de reação. Sob a ação da temperatura e da pressão do vapor, os grupamentos acetila presentes nas hemiceluloses são hidrolisados a ácido acético e o ácido liberado no meio catalisa a quebra das ligações do complexo lignina-carboidrato, provocando a solubilização de grande parte das hemiceluloses, que passam a ser facilmente removidas por extração aquosa. A fração insolúvel em água contém celulose e lignina parcialmente modificada, sendo que a maior parte desta lignina pode ser removida por extração com álcali, etanol ou dioxano. (PITARELO, 2007, p. 19).

“A explosão a vapor não gera apenas monossacarídeos, mas também oligômeros de alta e baixa massa molar, além de outros subprodutos como hidroximetilfurfural, furfural, ácido levulínico, que são formados após as reações de hidrólise e desidratação das hemiceluloses e da celulose” (RAMOS, 2003 apud PITARELO, 2013, p. 29).

“O aumento da temperatura e /ou tempo de exposição do material no reator favorece as reações de hidrólise da celulose e das hemiceluloses, provoca o início das reações de desidratação das pentoses e hexoses, com a formação de furfural e hidroximetilfurfural” (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; RAMOS, 2003 apud PITARELO, 2013, p.29).

Em relação à lignina, a degradação de parte de sua estrutura libera ácidos fenólicos na fração solúvel e sua quantificação é uma evidência direta da severidade do pré-tratamento. Esta degradação é decorrente de três possíveis reações que podem ocorrer na estrutura da lignina, sendo elas: hidrólise ácida (inclusive a desmetoxilação), clivagem homolítica e reações de condensação envolvendo os diferentes compostos presentes no meio de reação. As reações de hidrólise da lignina ocorrem basicamente pela quebra de ligações aril éter dos tipos α -O-4 e β -O-4 existentes em sua estrutura (MENDES, 2010). A quebra destas ligações promove a liberação de subestruturas de baixa massa molar e de ácidos fenólicos. Além da hidrólise, a clivagem homolítica das ligações aril éter também liberam ácidos fenólicos. Estes compostos, devido sua reatividade, podem sofrer reações de condensação através de ligações carbono-carbono. O resultado destas reações é a formação de uma lignina mais recalcitrante e menos reativa que a lignina de origem (AYALA, 2012).

Na Tabela 5 constam as condições variadas de temperatura e tempo, empregadas para o pré-tratamento por explosão à vapor para a palha e o bagaço da cana-de-açúcar. Este

processo de pré-tratamento pode ser realizado na presença ou na ausência de um catalisador, sendo que o processo realizado na ausência de catalisador é comumente denominado autohidrólise (AH). Nesta estratégia, a eficácia do pré-tratamento depende da interação entre alguns fatores primários como a temperatura, o tempo de exposição do material no reator e o teor de umidade da biomassa (PITARELO, 2013). Já para o pré-tratamento realizado na presença de catalisador ácido, além dos fatores descritos acima para a autohidrólise, o tipo de catalisador e a quantidade utilizada podem interferir diretamente no rendimento e na acessibilidade dos substratos produzidos.

Tabela 5 - Variações de condições de tempo e temperatura no pré-tratamento à vapor

Materiais	Catalisador	T (°C) ¹	t (min) ¹	Referência
Bagaço de cana	AH	200	4	Dekker <i>et al.</i> , 1983
	AH	188-230	0,5-44	Kaar <i>et al.</i> , 1998
	AH	205	10	Martin <i>et al.</i> , 2008
	AH	200-243	5	Sasaki <i>et al.</i> , 2012
	AH	190	15	Rocha <i>et al.</i> , 2012
	AH	200	7	Wanderley <i>et al.</i> , 2013
	1% H ₂ SO ₄	220	0,5	Morjanoff <i>et al.</i> , 1987
	H ₂ SO ₄	118-222	4,1-59	Mattos <i>et al.</i> , 2001
	SO ₂	180-205	5-10	Galbe <i>et al.</i> , 2002
Palha de cana	H ₃ PO ₄	195-210	4-8	Pitarelo <i>et al.</i> , 2010
	AH	180-200	15	Oliveira <i>et al.</i> , 2013
	AH	200	15	Miléo <i>et al.</i> , 2011
	H ₃ PO ₄	180-210	5-10	Szczerbowski, 2011

Fonte: Adaptado de Pitarelo (2013, p. 33).

A escolha da condição de pré-tratamento em experimentos de autohidrólise (temperatura, tempo de exposição e umidade) interfere, diretamente, no rendimento de recuperação dos principais componentes da biomassa (celulose, hemiceluloses e lignina), bem como na eficiência das etapas de sacarificação da celulose e de fermentação dos hidrolisados obtidos. Os maiores percentuais de sacarificação da celulose são, geralmente, derivados de condições mais drásticas de temperatura e tempo de exposição no reator. No entanto, níveis elevados de decomposição dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) e de condensação da lignina são obtidos sob estas condições, diminuindo o rendimento de recuperação desses componentes e promovendo o acúmulo de inibidores no meio de reação (PITARELO, 2013).

O pré-tratamento por explosão a vapor tem sido aplicado com sucesso para produção de etanol a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, como mostra a tabela 6. Os resultados disponíveis na literatura demonstram que este processo remove em torno de 75-90% da hemiceluloses dependendo do substrato e da condição de pré-tratamento. (PITARELO, 2013, p. 34).

Além disto, catalisadores ácidos reduzem o tempo e a temperatura necessários para garantir um bom desempenho ao processo. Neste sentido, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para otimizar o uso de ácidos minerais durante o processo de explosão a vapor, já que, em condições mais drásticas, a perda de rendimento e a geração de inibidores das etapas subsequentes aumenta, enquanto que, em condições mais suaves, o desempenho do substrato na etapa de hidrólise enzimática é parcialmente comprometido.

“Catalisadores ácidos (SO_2 e H_2SO_4) e ácidos de Lewis (FeCl_3 , ZnCl_2) podem ser utilizados, resultando-se em um incremento da recuperação de açúcares hemicelulósicos, além de facilitar a hidrólise da celulose presente na polpa pré-tratada em etapas posteriores” (BAUDEL, 2006, p. 9).

A remoção da hemicelulose durante o pré-tratamento favorece o acesso das enzimas à celulose, facilitando o processo da hidrólise.

Apesar de se mostrar promissora ainda faltam ajustes para a aplicação desta técnica em escala industrial. Em escala laboratorial este processo é realizado em pequenos reatores que possuem baixa capacidade de processamento e em regime de batelada. O ajuste preciso das variáveis de operação gera outro problema, já que estas variáveis são determinantes para a qualidade e eficiência energética do processo. A ultrapassagem do tempo ideal além de degradar as estruturas lignocelulósicas, degrada as ligações glicosídicas o que gera subprodutos de difícil fermentação, atrasando o processo e consumindo mais energia. Já temperaturas e pressões insuficientes não degrada por completo a estrutura recalcitrante lignocelulósica e geram baixas concentrações de celulose sacarificada (RABELO, 2010).

Os estudos mostrados neste capítulo resumem que o pré-tratamento em condições mais severas de tempo e temperatura é mais favorável à liberação da celulose, porém produz reações indesejáveis. Os subprodutos destas reações aumentam, diretamente, com o tempo de exposição da biomassa da cana-de-açúcar, ao vapor sob alta pressão. De forma a otimizar o pré-tratamento por explosão à vapor da biomassa da cana-de-açúcar, favorecendo a maior liberação da celulose, reduzindo reações indesejáveis, é importante ter a condição de maior severidade de temperatura, que na revisão bibliográfica alcança $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente a 48 bar de pressão absoluta de vapor saturado, alinhado com um reduzido tempo de residência.

Esta é a condição que se baseou este trabalho, de forma a projetar um reator com características técnicas para suportar pressões de operação de 5,0 MPa (50 bar).

4 REATOR DE EXPLOSÃO A VAPOR

4.1 DESCRITIVO DO REATOR

Conforme explanado no capítulo 3, o grau de severidade é diretamente proporcional ao aumento de temperatura e, por tratar de vapor saturado, conseqüentemente, ao aumento da pressão. Como o propósito é o estudo do pré-tratamento à vapor com severidade maior de temperatura, com menor tempo de exposição da biomassa, o reator foi projetado para operar com pressão máxima absoluta de 50 bar (5 MPa).

Os dados utilizados de parâmetros de temperatura e pressão manométrica de vapor para o projeto do reator, com as faixas de processos utilizados na linha de pesquisa, variam entre 215 °C e 350 PSI (2,4 MPa) a 262,7 °C e 715 PSI (4,9 MPa). Foi projetado como pressão absoluta máxima de trabalho de 5,0 MPa. Tratando-se de um reator de laboratório, foi fixado um volume do corpo do reator de, aproximadamente, 1 litro.

Por condição de segurança da operação, foi utilizado, no máximo, 2/3 do volume útil do reator, ou seja, em torno de 640 ml dos 960 ml do volume total. Recomendado a diluição da massa reacional entre 5 a 10% (m/v), correspondente a 1 g de palha para 15 ml de água (PEREZ, 2007). Sendo assim, para o volume de 640 ml serão necessários 40 g de palha diluídos em 600 ml de água.

De acordo com Perez (2007), a granulometria sugerida para a biomassa varia 0,5 a 2,0 mm, correspondente entre 35 a 10 mesh, sendo utilizado um moinho de facas para alcançar esta granulometria da palha.

O reator projetado é uma peça cilíndrica, em aço inox AISI 304, comprimento de 205,6 mm, com diâmetro externo de 90 mm e diâmetro interno de 70 mm. As extremidades do reator são flangeadas e em cada flange foi instalada uma válvula esfera, de diâmetro de duas polegadas, classe de pressão, 400. No costado lateral superior do reator, abaixo 50mm do flange superior e, diametralmente opostos, existem dois furos rosqueados, de ¼ de polegada, onde serão inseridos o termopar e o medidor de pressão, conforme modelo simulado na Figura 6 e detalhado no desenho do Apêndice A.

Figura 6 - Modelo simulado do reator



Fonte: Própria, projetado no Solidworks Simulations (2011).

Para a definição do valor da espessura de parede do reator, foi calculado o valor da tensão máxima permitida para o aço inox AISI 304 utilizando o “software” SolidWorks Simulation 2011 com dados de entrada: pressão de operação de 5,0 MPa, e temperatura de operação máxima de 262,7 °C, e calculado a espessura de parede em 10 mm.

A pressão máxima de trabalho admissível, (PMTA), é um parâmetro imprescindível no projeto de um vaso de pressão, pois determina a verdadeira capacidade do equipamento, em termos de pressão. É estipulada para todos os componentes principais, como casco, tampos, e para os componentes secundários, como flanges, bocais e reforços (FALCÃO, 2008). Cada um destes componentes tem uma pressão máxima própria, sendo a PMTA do equipamento a menor destas pressões. Neste projeto foi definida uma PMTA de 7,5 MPa, correspondente a 1,5 vezes a pressão de operação (ASME B31.1, 2007).

O alcance da pressão interna do reator será feito através do aquecimento da biomassa, juntamente com a água. Este aquecimento ocorrerá na parte externa do cilindro pelo uso de uma resistência elétrica de 1.300 Watts de potência, instalada no costado do reator. Com o objetivo de reduzir a perda de calor para o ambiente e proteger o operador contra o contato de superfície aquecida, a resistência é isolada por um isolante térmico, à base de fibra de lã, com espessura de 37 mm. A temperatura no interior do reator alcança 262,7 °C, que corresponde a uma pressão absoluta de vapor saturado de, aproximadamente, 5,0 MPa. Na parte inferior do reator, após a válvula de descarga, há uma caixa coletora para o produto pré-tratado, sendo que o vapor se expande por pequeno difusor na lateral desta caixa.

A escolha do aço inox AISI 304 se deve a pressão e temperatura elevada deste reator que necessita de um material que suporte estas condições sem grandes modificações em suas propriedades e, principalmente, devido à boa condutividade térmica, transmitindo o calor produzido pela resistência elétrica para o fluido interno. O outro motivo pela opção do aço inox é a possibilidade de utilizar o mesmo reator para pesquisas futuras com adição de catalisador ácido, que, conforme explanado no capítulo 3, a utilização de catalisadores ácidos no pré-tratamento à vapor resulta em um incremento da recuperação de açúcares hemicelulósicos, além de facilitar a hidrólise da celulose presente na polpa pré-tratada em etapas posteriores.

A pressão e temperatura é “setada” através da caixa de comando e a temperatura é intertravada com o desligamento automático da resistência elétrica e um segundo intertravamento que faz soar um alarme indicando temperatura acima do “set” no reator.

4.2 MEMORIAL DE CÁLCULO E DIMENSIONAMENTO DO REATOR

O ponto inicial para o dimensionamento do Reator está na definição dos seus parâmetros de operação. Para este projeto, as informações iniciais são as seguintes:

- Volume interno, aproximadamente, 1 litro.
- Material da Câmara – INOX AISI 304
- Pressão de trabalho – $4,9 \text{ MPa} / 49,0 \text{ bar}$ (*manométrica*)
- Temperatura de Trabalho – $262,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (*temperatura de vapor saturado para a pressão acima*)
- Diâmetro nominal do flange – 2” (duas polegadas)
- Diâmetro interno da Câmara – $70,00\text{mm}$

As dimensões de diâmetro interno e altura da câmara foram escolhidas, dentro de parâmetros de tensão estabelecido de forma a obter um valor de volume total definido no início deste capítulo, de aproximadamente 1 litro, com os valores finais sendo números redondos para facilitar a fabricação.

A classe de pressão do equipamento deve ser definida para determinar os tipos de válvulas comerciais a serem utilizadas. Este valor é encontrado pela combinação dos valores de temperatura e pressão de trabalho na Tabela 6, presente na norma ASME B16.5. Caso os valores das variáveis de projeto não sejam exatamente os presentes na Tabela 6, sempre o valor imediatamente superior deve ser escolhido em substituição, por questão de segurança.

Neste caso, a classe de pressão utilizada no projeto é de 400. Caso os componentes do equipamento sejam pouco comuns no mercado para a classe de pressão encontrada, valores superiores a esta classe de pressão poderão ser utilizados.

Tabela 6 - Classe de pressão com variação de temperatura x pressão

Temperatura °C	Classe limite de pressão - bar						
	150	300	400	600	900	1500	2500
-29 to 38	20.0	51.7	68.9	103.4	155.1	258.6	430.9
50	19.5	51.7	68.9	103.4	155.1	258.6	430.9
100	17.7	51.5	68.7	103.0	154.6	257.6	429.4
150	15.8	50.3	66.8	100.3	150.6	250.8	418.2
200	13.8	48.6	64.8	97.2	145.8	243.4	405.4
250	12.1	46.3	61.7	92.7	139.0	231.8	386.2
300	10.2	42.9	57.0	85.7	128.6	214.4	357.1
325	9.3	41.4	55.0	82.6	124.0	206.6	344.3
350	8.4	40.3	53.6	80.4	120.7	201.1	335.3
375	7.4	38.9	51.6	77.6	116.5	194.1	323.2

Fonte: Adaptado de ASME B16.5 (2003, p.22).

A fonte de calor é uma resistência elétrica, projetada na parede externa do reator, aquecendo a mistura da água com a biomassa da cana-de-açúcar, contida em seu interior. Apesar do aço inox AISI 304 possuir menor condutividade térmica, [16W/(m.K)], que o aço carbono AISI 1020, [47W/(m.K)], e menor limite de escoamento, 206,80 MPa contra 351,60 MPa, sua capacidade de resistir à ambientes corrosivos é decisiva. Além disso, a baixa resistência à corrosão do aço carbono cria a necessidade da utilização de pinturas e revestimentos em sua superfície externa e interna, respectivamente, criando um isolamento que prejudicaria a operação do reator.

Para a definição do valor da espessura de parede do reator, foi avaliado o valor da tensão máxima permitida para o aço inox AISI 304 na temperatura e pressão de projeto. A pressão máxima de trabalho admissível foi definida como 1,5 vezes a pressão de trabalho do reator.

Na Tabela 7, da norma ASME B31.1 (2007) mostra-se o valor da tensão máxima admissível para o aço inox 304 na temperatura de 260 °C (500 °F).

O valor encontrado de 12,9 ksi (88,94 MPa) deve ser usado como referência na simulação pelo software “SolidWorks Simulation”, que submete o reator à pressão máxima de trabalho admissível de 7,5 MPa e outras condições semelhantes às de operação como a fixação por parafusos e porcas nos flanges e as propriedades do material.

Tabela 7 - Máximo stress para aço inox
Aço Inox

-20 to	Valor máximo de stress permitido, em ksi, para o metal (temperatura em F)																Tipo ou grau	Especificaçã o	
	100	200	300	400	500	600	650	700	750	800	850	900	950	1,000	1,050	1,100			1,150
20.0	16.7	15.0	13.8	12.9	12.3	12.0	11.7	11.5	11.2	11.0	10.8	10.6	10.4	10.1	9.8	7.7	6.1	TP304	A 213
20.0	20.0	18.9	18.3	17.5	16.6	16.2	15.8	15.5	15.2	14.9	14.6	14.3	14.0	12.4	9.8	7.7	6.1	TP304	
20.0	16.7	15.0	13.8	12.9	12.3	12.0	11.7	11.5	11.2	11.0	10.8	10.6	10.4	10.1	9.8	7.7	6.1	TP304H	
20.0	20.0	18.9	18.3	17.5	16.6	16.2	15.8	15.5	15.2	14.9	14.6	14.3	14.0	12.4	9.8	7.7	6.1	TP304H	

Fonte: Adaptado de ASME B31.1 (2007, p.113).

A espessura de parede do reator foi definida, inicialmente, de forma arbitrária, sendo ajustada, através dos resultados de sucessivas simulações pelo SolidWorks Simulation, até que o valor da tensão máxima admissível fosse atendido.

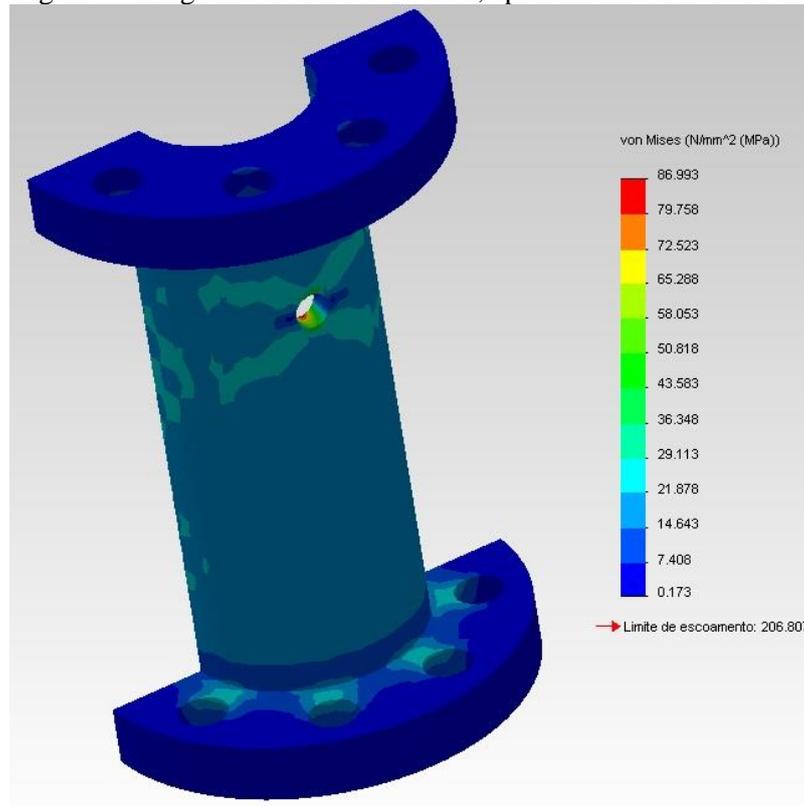
Nas Figuras 7 e 8, constam as imagens com os resultados das tensões para o costado externo e interno do reator, para a espessura de parede de 10mm, sendo as tensões representadas por cores no diagrama, na legenda anexo à Figura. O diagrama de cores mostra a variação da tensão máxima de cisalhamento (Von Mises) nas superfícies da peça.

O valor máximo, em vermelho, 86,99 MPa atende ao projeto por ser inferior à tensão máxima admissível do material na temperatura máxima de trabalho.

É possível perceber pelo diagrama de cores que a peça apresenta um padrão em todo o seu corpo de tensões que não excedem a faixa de 65,29 MPa, com a exceção dos dois furos na superfície lateral, para a colocação dos medidores de pressão e temperatura.

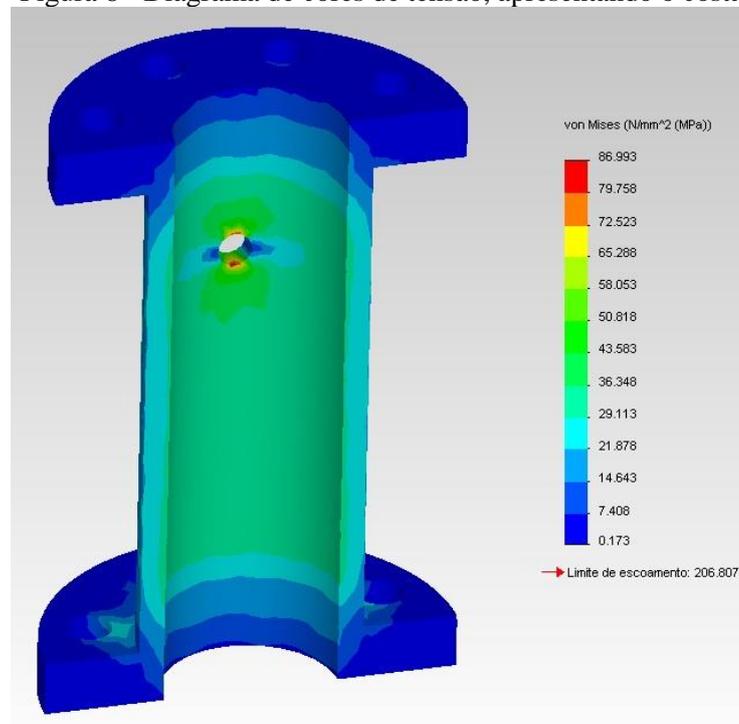
Os furos geram esse diferencial por representarem concentradores de tensão, que “quebram” a uniformidade da peça gerando mudanças na distribuição das forças atuantes no corpo. Concentradores de tensão devem ser controlados para que não gerem trincas ou outras falhas posteriores, o que não acontecerá caso as suas tensões não ultrapassem às máximas admissíveis.

Figura 7 - Diagrama de cores de tensão, apresentando o costado externo



Fonte: Própria, projetado no Solidworks Simulations (2011).

Figura 8 - Diagrama de cores de tensão, apresentando o costado interno



Fonte: Própria, projetado no Solidworks Simulations (2011).

4.2.1 Cálculo da potência da resistência elétrica do reator

A resistência elétrica está instalada na superfície do costado externo do reator.

A potência calculada foi baseada nas seguintes premissas:

Cálculo do calor sensível: $Q = m \cdot c_p \cdot (t_f - t_i)$

considerado a massa de 1 Kg de água, na temperatura ambiente (25 °C).

considerado o aquecimento desta massa de água de $t_i = 25$ °C a $t_f = 100$ °C.

$m = 1$ Kg; $c_p = 1$ Kcal/Kg°C.

Calor sensível, $Q = 75,0$ Kcal.

Cálculo do calor latente: $Q = m \cdot (h_f - h_i)$

Na tabela de vapor saturado, apresentado no anexo:

$t_i = 100,0$ °C, h_i total = 638,5 Kcal/Kg $P = 1,0$ bar abs.

$t_f = 262,7$ °C, h_f total = 667,3 Kcal/Kg $P = 49,7$ bar abs.

Calor latente, $Q = 28,8$ Kcal.

Calor total $Q_{tot} = (75,0 + 28,8)$ Kcal = 103,8 Kcal.

Considerando o tempo total de aquecimento de 6 minutos:

103,8 Kcal/ 6 min, ou seja: 103,8 Kcal/360 seg = 288,3 cal/seg.

Utilizando o fator de conversão de cal/seg em KW: 1 KW = 239 cal/seg.

Estima-se que a potência a ser transmitida para o fluido é de 1,2 KW.

4.2.2 Cálculo da resistência de condutividade

Neste sub item foi calculado a resistência de condutividade do aço inox referente à parede do reator e do cobre referente à resistência elétrica.

$R = L/K A$:

L = espessura da parede; K = condutividade térmica; A = área da parede

As condutividades apresentadas no (KERN, 1980) estão na unidade em Btu/h ft °F

O fator de conversão de Btu/h ft °F para Kcal/hm°C é 1,49.

Condutividade para o aço inox (corpo do reator): $K=37,3$ Kcal/hm°C (KERN, 1980).

L aço = 10 mm

$A=0,02$ m²

$R=0,01/37,3 \times 0,02 = 0,0134$ h°C/Kcal

Condutividade para o cobre (resistência elétrica): $K=324,8$ Kcal/hm°C (KERN, 1980).

L cobre = 0,26 mm (AWG=30) “American Ware Gauge” = padrão americano

$A=0,051$ mm²

$R=0,26/324,8 \times 0,051 = 0,0157$ h°C/Kcal

Observa-se que as resistências à condutividade térmica calculada, tanto para o aço inox, quanto para o cobre, são muito menores que 1 h0C/Kcal, não interferindo no cálculo do calor transmitido (KERN, 1980) e, conseqüentemente, no cálculo da potência da resistência elétrica.

4.2.3 Cálculo da perda de calor para o ambiente

Para minimizar a perda de calor para o ambiente, gerado pela resistência elétrica e evitar risco de queimadura na exposição da resistência elétrica ao operador do reator, (proteção pessoal), foi projetado um isolamento térmico que recobre a resistência elétrica e maximiza a transmissão de calor para a parte interna do reator:

Isolamento utilizado à base de fibra de lã.

Condutividade térmica do isolamento: $K = 0,036 \text{ Kcal/hm}^0\text{C}$ (KERN, 1980)

Condutividade para o cobre (resistência elétrica): $K=324,8 \text{ Kcal/hm}^0\text{C}$ (KERN, 1980)

Temperatura da resistência = $300 \text{ }^0\text{C}$ (Tresist.)

Temperatura na superfície externa do isolamento = $50 \text{ }^0\text{C}$ (Tamb.) (proteção pessoal).

Espessura do isolamento = $3,7 \text{ cm} = 0,037\text{m}$ (considerado o valor de espessura do flange)

Diâmetro interno do reator = $7,0 \text{ cm} = 0,070\text{m}$ (diam. int reator)

Espessura da parede do reator = $1,0 \text{ cm} = 0,010 \text{ m}$ (cálculo do reator)

Diâmetro externo do reator = $7,0 + 2,0 = 9,0 \text{ cm}$ (diam. ext reator)

Diâmetro externo do isolamento = $9,0 + 2 \times (3,7) = 16,4 \text{ cm}$ (diam. ext. do isolam.)

Cálculo da perda de calor para o ambiente nas condições listadas acima:

$$Q = \frac{(T_{resist.} - T_{amb.})}{\frac{\ln(\text{diam. ext reator}/\text{diam. int reator})}{2 \cdot \pi \cdot \text{condutividade aço inox}} + \frac{\ln(\text{diam. ext. do isolam.}/\text{diam. ext do reator})}{2 \cdot \pi \cdot \text{condutividade do isolam.}}}$$

$$Q = \frac{(300 - 50) \text{ C}}{\frac{\ln(9,0/7,0)}{2 \times 3,14 \times 324,8} + \frac{\ln(16,4/9,0)}{2 \times 3,14 \times 0,036}}$$

$$Q = 94,3 \text{ Kcal/h.}$$

Como o tempo de operação da resistência é de 6 minutos, ou seja 0,1h, o calor perdido para o ambiente em 6 minutos, para este tipo e espessura de isolamento é de 9,4 Kcal. Somando este valor ao calor recebido pelo fluido, que é de 103,8 Kcal, temos um total de 113,2 Kcal.

A potência da resistência será $113,2 \text{ Kcal}/6 \text{ minutos} = 314,4 \text{ cal/seg}$

$1 \text{ KW} = 239 \text{ cal/seg}$ (KERN, 1980)

Efetuada a conversão de cal/seg para KW, temos que a potência da resistência elétrica será igual a: $314,4 / 239 = 1,3 \text{ KW}$ ou 1.300 Watts .

4.3 ESPECIFICAÇÕES DO REATOR

Conforme cálculos apresentados no capítulo 4.2, as especificações do reator são:

- Material da Câmara – INOX AISI 304
- Diâmetro nominal do flange: 2” (duas polegadas)
- Pressão de trabalho: $4,9 \text{ Mpa} = 49,0 \text{ bar}$ (manométrica)
- Pressão de projeto: $7,5 \text{ Mpa}$
- Temperatura de Trabalho: $263 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de vapor saturado para a pressão acima)
- Potência da resistência elétrica, em fio de cobre 30AWG: 1.300 Watts
- Tempo para aquecimento: 6 minutos
- Material do isolamento: fibra de lã
- Espessura do isolamento: $37,00 \text{ mm}$
- Diâmetro interno da Câmara: $70,00 \text{ mm}$
- Comprimento da câmara entre flanges: $205,60 \text{ mm}$
- Volume interno da câmara: $962,1 \text{ ml}$

4.4 MANUAL DE OPERAÇÃO

A análise de risco deste protótipo está vinculada desde a forma construtiva do reator, com suas análises de tensão, PMTA (pressão máxima de trabalho admissível), e operacionalidade do protótipo, com seus dispositivos de segurança.

Foi elaborado o manual de operações, o sistema de alarme e intertravamento e a segurança do operador com descritivos dos EPIs utilizados em cada etapa.

Pela Norma Regulamentar número 13, (NR-13) (BRASIL, 1978), que dispõe sobre caldeiras e vasos de pressão, o reator projetado não está classificado nesta Norma, conforme o Anexo III desta NR, pois é considerado vaso de pressão, qualquer vaso cujo produto “P.V”

seja superior a 8 (oito), onde “P” é a máxima pressão absoluta de operação em KPa e “V” seu volume interno em m³ (BRASIL, 1978). No caso do protótipo, P = 5.000 KPa e V = 0,001m³, o produto “P.V” = 5 (cinco), não é regulamentado pela NR-13.

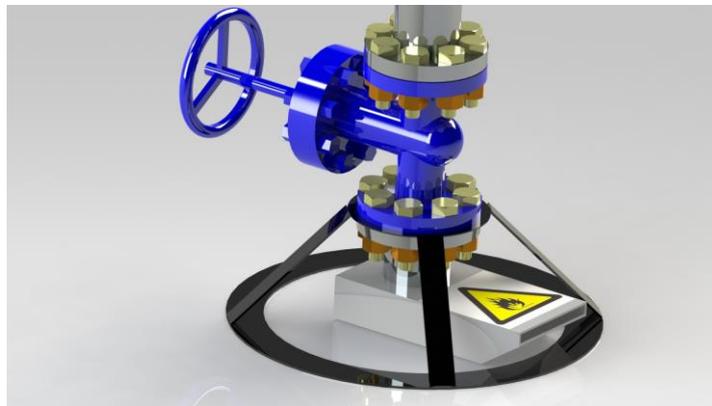
O diagrama de cores, apresentado neste capítulo, mostra um padrão de tensão em todo o corpo da peça. Estas tensões não excedem a faixa de 65,29 MPa, com a exceção dos dois furos na superfície para a colocação dos medidores de pressão e temperatura. Esforços em bocais e cargas em suportes soldados para fixação de acessórios, provocam tensões adicionais de membrana, flexão e cisalhamento em cascos cilíndricos (FALCÃO, 2008). Os furos geram esse diferencial por representarem concentradores de tensão, que “quebram” a uniformidade da peça gerando mudanças na distribuição das forças atuantes no corpo, porém dentro de níveis de segurança aceitáveis, como mostrou o projeto no início deste capítulo.

Descrição de operação do reator:

- a) abastecimento - apesar de termos um volume total de 960 ml, será utilizado apenas 2/3 deste volume, aproximadamente 640 ml, de forma a salvaguardar o espaço vazio para a produção de vapor: certificar que a válvula inferior esteja fechada; abrir a válvula superior para iniciar a alimentação do reator. Abastecer o reator com a solução de biomassa de cana-de-açúcar com água, na concentração de 6% em peso, ou seja, uma mistura de 40 g de palha na granulometria de 35 mesh (RABELO, 2010) com 600 ml de água. Este abastecimento deve ser feito de forma manual, através de um funil. A água poderá estar previamente aquecida a 40 °C para dissolver melhor a palha; fechar a válvula superior;
- b) ajustar o “set” de temperatura - na caixa de comando;
- c) ligar a resistência - acompanhar o incremento de pressão e temperatura, através dos indicadores na caixa de comando. O reator alcançará uma temperatura de 262,7 °C, que corresponderá a uma pressão interna de 5 MPa, absoluta, considerando vapor saturado. Esta temperatura e, correspondente pressão, é atingida no tempo de 6 minutos, conforme o cálculo da potência da resistência elétrica. Após atingir esta pressão e temperatura, a resistência é desligada e procede a descarga do reator;
- d) descarga do reator - pelo estudo conceitual deste trabalho, referente ao grau de severidade para o pré tratamento a explosão a vapor, não há tempo de residência a considerar, sendo feito a descarga do reator, abrindo-se, rapidamente, a válvula inferior, (Figura 9), para que ocorra a

despressurização imediata do vaso (pré-tratamento, via explosão a vapor) e, conseqüentemente, a expulsão da carga, sendo esta encaminhada para a caixa coletora à pressão atmosférica, situada na parte inferior do reator (Figura 9). Para este procedimento o operador deverá utilizar luva de amianto e óculos de segurança. Se posicionar ao lado do volante inferior da válvula, de forma a ficar protegido contra a descarga rápida do reator – risco de queimadura na descarga do mesmo. Após a completa descarga e tempo para resfriamento pelo ar ambiente, proceder o recolhimento do material da descarga.

Figura 9 - Detalhe da caixa coletora do material pré tratado



Fonte: Própria, projetado no Solidworks Simulations (2011).

4.5 ANÁLISE DE RISCO

A partir do conhecimento das características de riscos da operação e substâncias, as medidas para evitar, minimizar ou controlar os perigos devem ser consideradas. Pode-se evitar ou minimizar o risco pela substituição da substância, ou redução das condições reacionais como temperatura e pressão, o que, normalmente, não é factível. Outra alternativa é a redução da quantidade de reagentes, ou seja, uma redução do volume da reação. Existem diferentes metodologias para a análise qualitativa e quantitativa de riscos, dependendo do grau de perigo dos produtos e processos, quantidades manuseadas e do nível de automação dos processos, para decidir o grau de complexidade que se pretende alcançar no estudo e qual método deve ser aplicado. As ferramentas utilizadas nas análises de riscos variam de acordo com a situação e possuem sistemáticas próprias (AGOSTINI, 2006).

Em se tratando de uma operação que envolve vapor a alta pressão, foi feita uma análise de risco, cruzando as informações da criticidade da operação e a probabilidade de ocorrência de um evento não desejado, no caso um acidente.

Quando não há dados históricos a probabilidade dos eventos pode ser estimada à partir da frequência de acidentes, como apresentado na Tabela 8 (MILLER; KIIHNE, 2004), onde a estimativa de frequência do evento é expressa em número de eventos por ano, seguindo a literatura especializada (GROSSEL, 2002). Esta frequência é obtida considerando o número vezes que a operação acontece no ano multiplicado pelo número de vezes estimado que possa ocorrer uma falha que leve ao acidente, com base na frequência e nas condições dessas operações (AGOSTINI, 2006). No caso específico desta operação em laboratório, foi estimado que possa ocorrer um acidente uma vez a cada dez anos, (P1).

Tabela 8 - Probabilidade dos eventos

Probabilidade	Crítérios estimativos
P0	Já aconteceu algumas vezes (uma vez ao ano)
P1	Já aconteceu pelo menos uma vez (uma vez em 10 anos ou 0,1 vezes/ano)
P2	Já quase aconteceu uma vez (uma vez em 100 anos ou 0,01 vezes/ano)
P3	Não pode ser excluída a hipótese, embora nunca tenha acontecido (uma vez em 1000 anos ou 0,001 vezes/ano)
P4	Não é esperado que aconteça (uma vez em 10.000 anos ou 0,0001 vezes/ano)

Fonte: Miller e Kiihne (2004 apud AGOSTINI, 2006, p.17).

Para a criticidade do efeito, foi considerado os critérios de: consequências à saúde; impactos ao meio ambiente e a propriedade. Recorrendo à Tabela 9 foi adotado o nível S3, criticidade média, em que pode ocorrer um acidente com afastamento, pois trata-se de um reator operando a 5 MPa de pressão, podendo causar um transtorno significativo ao laboratório, (comunidade), com interdição temporária da área em que o reator opera, podendo ter uma ou mais vítimas com afastamento.

Tabela 9 - Classificação dos acidentes quanto à severidade

Efeitos sobre	Grau de Criticidade do efeito			
	S1 Crítica	S2 Moderada	S3 Média	S4 Baixa
Saúde – interna à propriedade	Uma ou mais fatalidades	Um ou mais pessoas acidentadas (irreversíveis)	Um ou mais acidentes com afastamento	Um ou mais acidentes menores ou com ação irritante à pele
Saúde – externa à propriedade	Uma ou mais fatalidades	Uma ou mais pessoas acidentadas	Transtorno significativo à comunidade	Transtorno menos significativo à comunidade (odor, fumaça)
Danos à propriedade	Grandes danos à propriedade	Pequenos danos à propriedade	Interrupção temporária da produção	Não aplicável

Fonte: Jones, Kirchsteiger e Bjerke (1999 apud AGOSTINI, 2006, p.18).

“A estimativa do risco (R) é determinada pela relação da severidade (S) e da probabilidade (P) de um determinado evento acidental” (AGOSTINI, 2006). A Tabela 10 é usada para estimar esse risco. Conforme o grau de severidade adotado, nível S3, explanado no parágrafo anterior, Tabela 9, e a probabilidade (P1), Tabela 8, (ocorrência de um acidente a cada 10 anos), que, cruzando estes 2 fatores: probabilidade (P1) e severidade (S3), na Tabela 10, determina a classe de risco, representado pela letra (E).

Tabela 10 - Determinação do risco à partir da severidade e probabilidade

Probabilidade	Severidade			
	S 1	S 2	S 3	S 4
P 0	A	B	D	E
P 1	A/B	B	E	E
P 2	B	C	E	F
P 3	C	D	F	F
P 4	E	F	F	F

Fonte: Miller e Kiihne (2004 apud AGOSTINI, 2006, p.17).

Na Tabela 11 há a referência ao nível de segurança a ser adotado em função da classe de risco encontrada, e que devem ser estabelecidas para a redução desse risco aos níveis de aceitabilidade. Para a classe de risco (E), definido na Tabela 11, requer dispositivo de monitoramento e medidas organizacionais de controle.

O monitoramento é feito pelo próprio operador do reator, durante a operação, em que é observado na caixa de comando as leituras de pressão e temperatura. As medidas

organizacionais de controle adotado são: a disponibilidade, no laboratório, da versão impressa do manual de operação carga e descarga do reator, para consulta e procedimento escrito de operação fixado ao lado do reator; utilização de EPIs para a descarga do reator.

Tabela 11 - Medidas para a redução do risco

Classe de risco	Definição	Nível de segurança requerido
A	Risco extremo, totalmente inaceitável.	O processo deve ser preferencialmente mudado; ou dispositivo de proteção (válvulas de segurança, discos de ruptura, entre outros) com supervisão (alarme) para reduzir frequência de acionamento desses dispositivos.
B	Risco muito grande, inaceitável, deve ser minimizado.	Requer dispositivo de proteção categoria SIL AII.
C	Risco grande, deve ser minimizado.	Requer dispositivo de proteção categoria SIL AI.
D	Risco moderado, aceitável, porém medidas organizacionais para redução devem ser estabelecidas.	Requer sistema de alarme e intertravamento de alta qualidade, com testes documentados e medidas organizacionais de controle.
E	Pequeno, aceitável, se possível reduzir.	Requer dispositivo de monitoramento e medidas organizacionais de controle.
F	Risco muito pequeno, aceitável.	Não requer cuidados especiais.

Fonte: Miller e Kiihne (2004 apud AGOSTINI, 2006, p.17).

No caso específico, por tratar de alta pressão de vapor, foi adotado um nível de requerimento de segurança em classe imediatamente superior, de risco D, com instalação de sistema de alarme e intertravamento, como descrito a seguir: Para evitar o risco de ultrapassar a temperatura e pressão de operação, o switch da resistência elétrica foi intertravada com o termopar, de forma a desligar a resistência se ultrapassar em 5 °C da temperatura de operação, (263 °C), ou seja, a resistência é desligada, automaticamente, após atingir 268 °C e soar um alarme, ao passar de 273 °C , que corresponde a 59 bar, de pressão absoluta, que está no limite de segurança do reator, pois este valor está 21% abaixo da pressão máxima de trabalho admissível de projeto do reator, que é de 75 bar.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com tecnologia já consolidada para produção de etanol de primeira geração, o país apresenta um grande potencial para a produção de biocombustíveis avançados. O principal insumo é representado pelo significativo volume biomássico dos subprodutos da cana-de-açúcar (bagaço e palha), nos quais se baseiam grande parte das pesquisas no avanço para produção de etanol de segunda geração, devido à disponibilidade da palha da cana-de-açúcar, como consequência da erradicação das queimadas dos canaviais até 2018.

A projeção para 2020 é que 70% do total da palha da cana-de-açúcar seja destinada para produção de etanol de segunda geração. A produção projetada para etanol de primeira geração é de 63 bilhões de litros e 30% incremental do etanol de segunda geração, (18 bilhões de litros), perfazendo um total de 81 bilhões de litros de etanol para 2020.

A quebra da estrutura recalcitrante lignocelulósica tem sido testada por vários métodos de pré-tratamento.

O pré-tratamento com explosão a vapor tem sido bastante estudado. Entre os métodos de pré-tratamento, é o que se encontra mais próximo à comercialização. Este processo se mostra bastante promissor, no entanto, ainda faltam ajustes para a aplicação desta técnica em escala industrial. O ajuste preciso das variáveis é determinante para a qualidade e eficiência energética do processo. Um tempo de residência alto com pressões moderadas degradam as estruturas lignocelulósicas, porém podem degradar também as ligações glicosídicas, gerando subprodutos que atrasam as etapas de hidrólise e fermentação, consumindo mais energia. Já temperaturas e pressões insuficientes não degrada por completo a estrutura recalcitrante lignocelulósica e geram baixas concentrações de celulose.

Neste trabalho, conforme dados disponíveis na literatura, foi otimizado o pré-tratamento por explosão à vapor da biomassa da cana-de-açúcar, favorecendo a maior liberação da celulose, na condição de maior severidade de temperatura e, conseqüentemente, de maior pressão, com baixo tempo de exposição.

Para testar esta condição de pré-tratamento, foi projetado um reator, em escala laboratorial, para operar com pressão absoluta de 50 bar.

A espessura de parede do reator foi calculada em 10 mm, com um volume da câmara de reação de 960 ml. O alcance da pressão interna do reator é feito através do aquecimento da biomassa com a água. Este aquecimento ocorre na parte externa do cilindro pelo uso de uma resistência elétrica de 1.300 Watts de potência, instalada no costado do reator. Com o objetivo de reduzir a perda de calor para o ambiente e proteger o operador contra o contato de superfície aquecida, (PP), proteção pessoal, a resistência é isolada por um isolante

térmico, à base de fibra de lã, com espessura de 37 mm. A temperatura no interior do reator alcança 263 °C, que corresponde a uma pressão absoluta de vapor saturado de 50 bar.

Em se tratando de uma operação que envolve vapor a alta pressão, foi feita uma análise de risco, cruzando as informações da criticidade da operação e a probabilidade de ocorrência de um evento não desejado, a classe de risco correspondente é a letra E, de forma conservadora, foi adotado um nível de requerimento de segurança em classe de risco D, que requer a instalação de sistema de alarme e intertravamento com o switch da resistência elétrica, desligando, automaticamente o sistema e soando o alarme se a temperatura ultrapassar em 10 °C a temperatura de operação, que corresponde a 59 bar de pressão absoluta.

O diferencial deste trabalho é ofertar a opção para testes de pré-tratamento a vapor para pressões mais altas que registradas na literatura e, desta forma, otimizar este processo pela condição mais severa de temperatura.

Como sugestão para trabalhos futuros:

Construção do reator, conforme dados de projeto deste trabalho;

Testes com variações de temperatura para achar o ponto ótimo deste processo, ou seja, onde a maior conversão de produtos fermentescíveis seja favorável;

Aumentar a concentração da biomassa na mistura com água para testar a conversão via explosão a vapor;

Caracterizar fisicamente a palha de cana-de-açúcar após o pré-tratamento em relação a propriedades como porosidade, grau de polimerização e área superficial; para avaliar a influência destas propriedades na etapa da hidrólise enzimática.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINI, M. S. **Análise de riscos envolvendo reações exotérmicas**. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia Mecânica de Guaratinguetá – UNESP, Guaratinguetá, 2006.
- ALENCAR, K. **Análise do balanço entre demanda por etanol e oferta de cana-de-açúcar no Brasil**. 2012. 49 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.
- AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. B16.5-2003, **ASME**, 2003: Pipe Flanges and Flanged fittings. New York, 2003. 234.p
- AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. B31.1-2007, **ASME**, 2007: Code for Pressure Piping – Power Piping. New York, 2007. 338.p
- ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. **Engevista**, Rio de Janeiro, v.11, n.2, p. 127 a 136, dez. 2009.
- ANTUNES, J. F. G.; AZANIA, C. A. M.; AZANIA, A. P. M. **Impactos ambientais das queimadas de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/artigos/rtigos.php/?id=983>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- AUGUSTO, A. **Usina solar fotovoltaica de Juiz de Fora**. 2011. 115fl. Monografia (Graduação). Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- AYALA, O. L. B. **Avaliação de pré-tratamentos para a hidrólise enzimática de palha de cana-de-açúcar considerando a produção de etanol**. 173f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química. Universidade de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2012.
- BARBOSA, L. C. A. **Introdução à química orgânica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- BAUDEL, H. M. Pré-tratamento e hidrólise. In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE HIDRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ETANOL, 3., 2006, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2006.
- BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro. BNDES, 2008. 316 p.
- BRASIL. **Decreto-Lei nº 5.452, de 1º de Maio de 1943. Aprova a Consolidação das Leis do Trabalho**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-ei/del5452.htm>. Acesso em: 12 ago. 2013.

BRASIL. Decreto Federal nº. 2.661, de 8 de Julho de 1998. **Regulamenta o parágrafo único do art. 27 da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965 (código florestal), mediante o estabelecimento de normas de precaução relativas ao emprego do fogo em práticas agropastoris e florestais, e dá outras providências.** Disponível em:

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D2661.htm>. Acesso em: 13 jun. 2014.

BRASIL. Portaria nº. 3214, de 8 de Junho de 1978. **Aprova as Normas Regulamentadoras referente à Segurança e Medicina do Trabalho.** Disponível em:

<<http://portal.mte.gov.br/legislacao/normas-regulamentadoras-1.htm>>. Acesso em: 15 mar. 2015.

BURKHARD, J. **Energy & oil markets: global redesign**. Washington: [s.n.], 2011.

CANILHA, L. et al. Ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate using *pichia stipitis*. **Applied biochemistry and biotechnology**. São Paulo, v.161, n.1, p.84-92, maio 2010.

CNI - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS. Bioetanol – o futuro renovável. In: FÓRUM NACIONAL SUCROENERGÉTICO. 2012, Brasília. **Anais...** Brasília, CNI, 2012.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Levantamento de safra. 2013/2014.** Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_10_09_00_57_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_13.pdf>. Acesso em: 9 mar. 2015.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 2008.

CTC - CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. [Portal]. Disponível em:

<<http://www.ctcanavieira.com.br>>. Acesso em: 8 out. 2013.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2014.** Disponível em:<<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2014.asp>>. Acesso em: 5 fev. 2015.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGRÍCOLA. **Impacto ambiental da cana-de-açúcar.** Disponível em: <<http://www.cana.cnpm.embrapa.br/setor.html>>. Acesso em: 12 maio 2013.

FALCÃO, C. **Projeto mecânico de vasos de pressão e trocadores de calor caso e tubos.**

Texto registrado sob o número 284827 do Livro 514, folha 487 do Escritório de Direitos Autorais da Fundação Biblioteca Nacional do Ministério da Cultura. 198p. Rio de Janeiro: [s.n.], maio 2008.

FREITAS, T. Etanol de 2ª geração já é quase realidade. **A Folha de São Paulo**, 4 out. 2011.

Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/mercado/985140-etanol-de-2-geracao-ja-e-quase-realidade.shtml>>. Acesso em: 11 nov. 2013.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Research Gate**, v.57, p.191-202. jun. 1999.

GROSSEL, S. S. Deflagration and detonation arresters. **Guidelines for chemical process quantitative risk analysis** 2. ed. [S.l.]: Center for Chemical Process Safety/AIChE, 2002.

- HARMSSEN, P. F. H. et al. **Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass**. Netherlands: Food & Biobased Research - Energy Research Centre of the Netherlands, set. 2010. 49p.
- HENDRICKS, A. T.W.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Netherland, n.1, v.100, p.10-18, jan. 2009.
- IAC – INSTITUTO AGRONÔMICO. **Centro da cana**. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdespesquisa/cana/>> Acesso em: 12 dez. 2014.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Banco de Dados Agregados de Pecuária**. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/diretorios.php>. Acesso em: 2 abr. 2013.
- JONES, S. ; KIRCHSTEIGER, C.; BJERKE, W. The importance of near miss reporting to further improve safety performance. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, London: Elsevier, n.12, p.59–67,1999.
- JORGENSEN, H.; KRISTENSEN, J. B.; FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. SCI. v.1, n.2, p.119-134, out.2007.
- KAAR, W. E.; GUTIERREZ, C. V.; KINOSHITA, C. M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. **Biomass and bioenergy**, Elsevier, Honolulu, v.14, n.3, p.277-287, set. 1998.
- KERN, D. Q. **Processos de transmissão de calor**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 671 p.
- LAMTEC – LABORATÓRIO DE AMBIENTE MARINHO E TECNOLOGIA; UNIVERSIDADE DOS AÇORES. Disponível em: <<Http://Www.Lamtec-Id.Com/Energias/Biocombustiveis.Php>>. Acesso em: 5 jun. 2014
- LEITE, L. F. Próximas Gerações de Biorrefinarias. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 4., 2011, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: PETROBRAS / COMPERJ S.A., maio 2011. 25 slides. Apresentação em Power Point.
- LOMBARDI, G. M. R. et al. Uso da palha de cana de açúcar como fonte de bioenergia versus a sua contribuição nutricional quando mantida no solo. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 7., 2012, São Paulo. **Anais...** 2012.
- LORENCINI, P. **Otimização do pré-tratamento ácido do bagaço de cana para sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**. 90f. 2013. Dissertação (Mestrado)- Pós graduação em química. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2013.
- MAGALHÃES NETO, A. C. Neto. Ecofisiologia da cana-de-açúcar: aspectos do metabolismo do carbono na planta. **Ecofisiologia da Produção Agrícola**, Piracicaba, v.1, n.5 p.113-118, dez. 1987.
- MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Mesa de diálogo para aperfeiçoar as condições de trabalho na cana-de-açúcar**. 2009. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 22 dez. 2014.

- MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Plano Agrícola e Pecuário 2014**. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/PAP % 202014-2015.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/PAP%202014-2015.pdf)>. Acesso em: 22 dez. 2014.
- MARON, R. **Única lança programa de requalificação profissional para cortadores de cana**. Disponível em: <[http://www.canalrural.com.br/noticias/cafe /unica-lanca-programa-requalificacao-profissional-para-cortadores-cana-46060](http://www.canalrural.com.br/noticias/cafe/unica-lanca-programa-requalificacao-profissional-para-cortadores-cana-46060)>. Acesso em: 12 out. 2014.
- MATTOS, K. M. C.; MATTOS, K. M. C.; MATTOS, A. –Valor econômico total dos impactos gerados pela queima da cana. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DA ECONOMIA ECOLÓGICA, 10., 2013, Vitória. **Anais...** 2013. p. 11-16.
- MENDES, F. M. **Digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tratado químico-mecanicamente**. 2010, 101f. Dissertação (Mestrado)- Curso de Biotecnologia Industrial. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- MILLER, D.; KIIHNE, G. M. Curso de Treinamento. In: SEMINÁRIO DE SEGURANÇA DE PROCESSOS, 2004, Guaratinguetá, São Paulo. **Anais...** Guaratinguetá, São Paulo: BASF S.A., 2004. 80 p.
- MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Matriz Energética Nacional**. Disponível em: <www.mme.gov.br/.../brasil-e-o-4-pais-em-producao-de-fontes-renovaveis>. Acesso em: 4 jun. 2014.
- MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**. Elsevier. v.6, n.6, p.673-686. abr. 2005.
- MOUTTA, R. de O. **Hidrólise ácida de palha de cana-de-açúcar para obtenção de hidrolisado hemicelulósico visando à utilização em processos de produção de bioetanol**, 2009, 101f. Dissertação (Mestrado Escola de Engenharia de Lorena – Microbiologia Aplicada. Lorena, 2009.
- NIGAM, P.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources, progress in energy and combustion science. **Science Magazine** n.37, p.52 – 68, dez. 2011.
- NOGUEIRA, L. A. H. Etanol combustível na América Central. **Revista Brasileira de Bioenergia**, v.1, p. 31-36, 2007.
- NOVACANA. **Relação das usinas de açúcar e etanol do Brasil**. Disponível em: <<http://www.novacana.com/usinas-brasil/>>. Acesso em: 4 jan. 2015.
- PEREIRA Jr., N.; COUTO, M. A. P.; SANTA ANNA, L. M. M. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008. (Series on Biotechnology, v. 2).
- PEREZ, J. A. et al. Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch Reactor. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Madrid, n.82, p.929-938, jun. 2007.
- PIMENTA, G. G.; OLIVEIRA, L. R. R. **Produção de etanol**, 2010. Monografia (Graduação). Curso de Engenharia Química. Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros – FACIT, Montes Claros, 2010.
- PITARELO, A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha da cana-de-açúcar à**

bioconversão via pré-tratamento à vapor e hidrólise enzimática. 2007, 142f. Dissertação (Mestrado). Curso de Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor.** 2013, 162f. Tese (Doutorado)- Curso de Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biomassa: conceito e fontes.** Disponível em: <http://www.energiasrenovaveis.com/Area.asp?ID_area=2>. Acesso em: 6 jun. 2014.

POTUMARTHI, R.; BAADHE, R. R.; BHATTACHARYA, S. Fermentable sugar from Lignocellulosic Biomass: Technical challenges. In: GUPTA, Vijai Kumar Biofuel; TUOHY, Maria G. **Biofuel Technologies.** Manizales, Colômbia – Universidad de Caldas. 2013. p.3-27.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** 2010, 447f. Tese (Doutorado)- Curso de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2010.

RAIS, RELAÇÃO ANUAL DE INFORMAÇÕES SOCIAIS. Disponível em: <<http://portal.mte.gov.br/rais/>>. Acesso em: 13 dez. 2013.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, Curitiba, v. 26, n.6, p. 863-871, maio 2003.

REICHERT, J. M. **Fundamentos da Ciência do Solo.** Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria – RS, 2007.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. Tecnologias e Perspectivas. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-Açúcar: Bioenergia, Açúcar e Álcool.** Viçosa: UFV, 2010. cap. 10.

RODRIGUES, J. D.. **Fisiologia da cana-de-açúcar.** Instituto de Biociências de Botucatu: UNESP, Botucatu, 1995. 101f.

ROMÃO JÚNIOR, R. A. **Análise de viabilidade do aproveitamento da palha de cana-de-açúcar para cogeração de energia numa usina sucroalcooleira.** 2009. 165f. Dissertação (Mestrado)- Curso de Engenharia Mecânica – Ciências Térmicas. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita – UNESP, Ilha Solteira, 2009.

ROSSI, E. **Pré-tratamentos e digestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar.** 2015. 78f. Dissertação (Mestrado)-Curso de Engenharia de energia na agricultura – Universidade do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

SÁNCHEZ, O.; MONTOYA, S. Production of Bioethanol from Biomass: An overview. In: GUPTA, V. K.; TUOHY, M. G. **Biofuel Technologies.** Manizales, Colômbia – Universidad de Caldas. 2013. p.397-441.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n.5, p.1004-1010, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000500025&script=sci_arttext>. Acesso em: 5 maio 2013.

SANTOS, F. A. et al. **Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar**

visando à produção de etanol celulósico. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2013.

SANTOS, M. C. R. **Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardentes de cana-de-açúcar.** 2009. 66f. Dissertação (Mestrado)- Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul, 2009.

SIMÕES, G. S. **Avaliação de condições fermentativas iniciais na produção de etanol à partir do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar.** 2011. 73f. Dissertação (Mestrado)- Biotecnologia Industrial na área de microbiologia aplicada. Universidade de Lorena. Lorena, 2011.

SOARES, L. H. de B. et al. Mitigação das emissões dos gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil. **Boletim técnico – EMBRAPA.** 14f. abr. 2009.

SOLIDWORK PREMIUM 2011. **Simulador de tensão mecânica de sólidos.** Salvador: UNIFACS, 2011. Software instalado no laboratório da UNIFACS.

STELTE, W. **Steam explosion for biomass pre-treatment.** Centre for Renewable Energy and Transport. Section for Biomass - Danish Technological Institute, Copenhagen - Dinamarca, 2013.

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

SUPREMO TRIBUNAL FEDERAL – STF. **Notícias STF.** Disponível em: <<http://www.stf.jus.br/portal/cms/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=225385>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

TOMALSQUIM, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. **Revista da USP.** São Paulo, v.26, n.74, p.249-260, jan. 2012.

TONG, Z. ; CHENG, N.; PULLAMMANAPPALLIL P. Pretreatment of ligno-cellulosic biomass for biofuels and bioproducts. University of Florida, 2013.

TOSCAN, A. **Efeito do pré-tratamento hidrotérmico no rendimento da hidrólise enzimática do capim-elefante.** 2013, 146f. Dissertação (Mestrado)- Centro de ciências agrárias e biológicas Instituto de biotecnologia. Universidade de Caxias do Sul, 2013.

VIVEKENAND, V. et al. Methane Potential and Enzymatic Saccharification of Steam-exploded Bagasse. **Bio resources**, v.1, n.9 p.1311-1324, 2014.

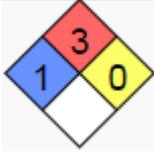
ZHANG, Yi-H.P. et al. Fractionating Recalcitrant Lignocellulose at Modest Reaction Conditions. **Biotechnology and bioengineering.** Wiley Interscience periodical Inc., Virgínia. EUA v.97, n.2, p.214-223, 2 jun. 2007.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. Comparative study on chemical pretreatment methods for improving enzymatic digestibility of crofton weed stem. **Bioresource Technology Journal**, n. 99, p.3729–3736, ago. 2007.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science.** Elsevier, Ohio, v.42, p.35-53, jun. 2014.

ANEXO A - DADOS TÉCNICOS DO ETANOL

Dados técnicos do etanol

ETANOL	
Fórmula	C ₂ H ₆ O
Densidade	789 kg/m ³
Ponto de Ebulição	78,4 °C
Ponto de Fusão	-114,1°C
Massa Molar	46,07g/mol
Pressão de vapor @20°C	5,8 kPa
Solubilidade	Miscível em água, éter etílico, acetona e clorofórmio. Solúvel em benzeno.
Viscosidade @20°C	1,2 cP
Inflamabilidade	Produto inflamável
pH	6-8
Aparência	Incolor
Acidez (pK _a)	15,9
Índice de refração (n _D) @25°C	1,36
Momento dipolar	1,69 D (gás)
RISCOS ASSOCIADOS	
Classificação UE	Inflamável (F)
NFPA 704	
Frases R	R11
Frases S	S2 S7 S16
Ponto de Fulgor	13°C
temperatura de alto ignição	363°C

Fonte: Barbosa (2011).

ANEXO B - TABELA DE CONDUTORES DE COBRE

ANEXO C - TABELA DE VAPOR SATURADO

APÊNDICE A - DESENHO DO CORPO E FLANGE DO REATOR