UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL AGROQUÍMICA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE PODAS DE OLIVEIRAS

Camila Nunes da Silva

Orientador: Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle

Santo Antônio da Patrulha
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL AGROQUÍMICA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE PODAS DE OLIVEIRAS

Camila Nunes da Silva

Projeto de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à graduação em Engenharia Agroindustrial Agroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle

Santo Antônio da Patrulha
2015

AGRADECIMENTOS

À Deus e Nossa Senhora por iluminarem o meu caminho e atenderem as minhas preces durante esta jornada.

À minha mãe Vera, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Seu cuidado e dedicação foram o que deram a esperança para seguir e jamais desistir.

Ao meu Pai Carlos, por se fazer presente em muitos momentos.

Ao meu esposo Rafael, pela paciência, incentivo, força e principalmente pelo carinho e amor. Valeu a pena toda distância e todas as renúncias. Hoje estamos colhendo, juntos, os frutos do nosso empenho.

Ao meu orientador, professor Edson, pela paciência na orientação, dedicação e incentivo que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Ao Curso de Engenharia Agroindustrial Agroquímica da Universidade Federal do Rio Grande (Câmpus Santo Antônio da Patrulha), e às pessoas com quem convivi neste espaço, colegas, professores e funcionários, ao longo desses anos.

RESUMO

O Brasil apresenta condições naturais e terras agricultáveis favoráveis para a produção de biomassa, sendo que, seu uso como recurso energético, auxilia na redução da poluição ambiental, favorece a balança comercial brasileira, assim como, a geração de emprego e renda do país. Essa biomassa é composta, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, denominada biomassa lignocelulósica. Entre os combustíveis produzidos a partir da biomassa, ou seus resíduos, o etanol de segunda geração é uma alternativa em destaque para o uso energético de biomassa. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar, através de simulações, a possibilidade do uso de resíduos agroindustriais lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração. A metodologia utilizada foi baseada em uma revisão bibliográfica para escolha do resíduo lignocelulósico com maior potencial para ser usado, o que indicou que a poda de árvores de oliveiras foi o mais adequado como matéria-prima. Em seguida, o modelo a ser simulado também foi selecionado com base em uma revisão da literatura, o que indicou que um modelo do tipo *Monod* simplificado foi apropriado para o estudo. Uma vez escolhido o modelo e o resíduo, foram realizadas simulações utilizando o simulador de processos EMSO e, por fim, foram conduzidas, com ajuda do simulador, análises de sensibilidade para avaliar condições operacionais favoráveis à produção de etanol. Os resultados apontaram que, em todas as condições utilizadas, foi possível converter o resíduo da poda de oliveiras em etanol. Essa conversão se mostrou economicamente viável nas condições de concentração de substrato de 50 kg/m^3, tempo de fermentação de 250 h e concentração inicial de biomassa de 0,15, 0,20 e 0,25 kg/m^3, tendo rendimentos de etanol de 8,25%, 8,19% e 8,24% respectivamente. Embora com algumas limitações, a metodologia proposta, baseada em simulações e análise de sensibilidade se mostrou adequada para avaliação da produção de etanol usando o resíduo em questão.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, Resíduos agroindustriais, Etanol, Simulação, EMSO.

ABSTRACT

Brazil presents highly favorable climate and land conditions for biomass production. The use of this biomass as an energy source helps in the reduction of the environmental pollution, contributes to the Brazilian international stock exchange and also to the country employment and income. This biomass is composed by cellulose, hemicellulose and lignin, also called Lignocellulosic biomass. Second generation ethanol, produced by biomass waste, is an important alternative for the use of biomass as an energy source. In this context, this study aimed to evaluate, through simulation, the possibility of using lignocellulosic agro-industrial waste for second-generation ethanol. The methodology was based on a literature review to choose the lignocellulosic waste with higher conversion potential, which indicated that the olive tree pruning was the most appropriate as raw material. After this stage, the model to be simulated was also selected based on a literature review which indicated that a simplified Monod type model was appropriate for the study. After the model and the lignocellulosic residues selection, simulations using the EMSO process simulator were carried out. Finally, sensitivity analysis was carried out using the simulator to evaluate the application range of the model operational conditions favorable for ethanol production from this residual. The results show that, in all conditions used, it was possible to convert the residue of pruning of olive trees in ethanol. This conversion was economically feasible in terms of substrate concentration of 50 kg/m^3, fermentation time of 250 h and initial biomass concentration of 0,15, 0,20 and 0,25 kg/m^3, with ethanol yields of 8,25%, 8,19% and 8,24%, respectively. Although with some limitations, the proposed methodology, based on simulations and sensitivity analysis was adequate to evaluate the ethanol production using the waste in question.

Keywords: Lignocellulosic biomass, agro-industrial waste, ethanol, simulation, EMSO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das fontes de biomassa. 11

Figura 2 - Estrutura da celulose. 12

Figura 3 - Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses. 13

Figura 4 - Esquema das rotas da hidrólise da celulose. 16

Figura 5 - Consumo de substrato e produção de etanol para o “caso base”. 28

Figura 6 - Consumo de substrato e produção de xilitol. 29

Figura 7 - Consumo de substrato e produção de etanol para t = 275 h. 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química (em matéria seca) da biomassa de poda de oliveiras. 21

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos através da literatura. 23

Tabela 3 - Condições iniciais obtidos através da literatura. 24

Tabela 4 - Variações de concentração inicial de biomassa. 25

Tabela 5 - Variações de tempo. 25

Tabela 6 - Variações dos parâmetros. 25

Tabela 7 - Conversão de etanol e xilitol para diferentes concentrações de biomassa e tempo de reação. 31

Tabela 8 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros qs, qE e qXy (conforme Tabela 6). 32

Tabela 9 - Taxa específica de produção de etanol e xilitol para diferentes concentrações de HCl. 32

Tabela 10 - Comparação entre diferentes pré-tratamentos. 33

Tabela 11 - Conversão de etanol e xilitol para diferentes concentrações de biomassa e tempo de reação, com s = 50 kg/m^3. 34

Tabela 12 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros qs, qE e qXy (conforme Tabela 5), com s = 50 kg/m^3, $x0$ = 0,04 kg/m^3 e t= 250 h. 35

Tabela 13 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros qs, qE e qXy (conforme Tabela 6), para o “caso viável”, com s = 50 kg/m^3, $x0$ = 0,15 kg/m^3 e t= 250 h. 36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 8
2 OBJETIVOS 9
2.1 Objetivo Geral 9
2.2 Objetivos Específicos 9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 10
3.1 Biomassa 10
3.2 Materiais lignocelulósicos 12
3.2.1 Resíduos lignocelulósicos agroindustriais 13
3.3 Etanol de segunda geração 15
3.4 Modelagem matemática 17
3.4.1 Simulador de processos EMSO 18
3.5 Modelos de digestão anaeróbica 19
3.5.1 Tipo *Monod* 19
3.5.2 ADM1 19
4 METODOLOGIA 21
4.1 Seleção do resíduo agroindustrial lignocelulósico 21
4.2 Seleção de um modelo e parâmetros cinéticos e seleção do sistema a ser simulado 22
4.3 Simulação 24
4.4 Análise de Sensibilidade 24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
5.1 Simulação do “caso base” 27
5.1.1 Simulação do “caso base” a fim de zerar a concentração de substrato (t = 275 h) 29
5.2 Análise de sensibilidade 30
5.3 Limitações 36
6 CONCLUSÃO 38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 39

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande extensão de terras agricultáveis e condições naturais que favorecem a produção de biomassa, destacando-o no cenário mundial na produção e no uso da biomassa como recurso energético. O uso energético dessa biomassa é baseado na utilização dos resíduos primários (agrícolas e florestais), secundários (indústria madeireira, de produção de celulose, moveleira, resíduos de processamento de alimentos, entre outros) e terciários (decorrente do consumo de alimentos e materiais), assim como da biomassa gerada diretamente para esta finalidade em plantações energéticas (LORA; VENTURINI, 2012). O uso da biomassa como combustível auxilia na redução da poluição ambiental, quando comparadas com combustíveis de origem fóssil, além de favorecer a balança comercial brasileira e a geração de emprego e renda do país.

Nos últimos anos, novas fontes de energia e seus métodos de obtenção vêm sendo estudados. No Brasil, pode ser citado como exemplo, o etanol, que pode ser produzido tanto a partir da sacarose da cana-de-açúcar, denominado etanol de primeira geração, quanto pelo uso de resíduos de origem vegetal, o chamado etanol de segunda geração.

O etanol de segunda geração apresenta uma alternativa de destaque para o uso energético de biomassa, apresentando vantagens ambientais e econômicas, por ser produzido a partir de resíduos de origem vegetal, os chamados resíduos lignocelulósicos.

Os resíduos gerados pelos setores citados, quando líquidos, são destinados a estações de tratamento de efluentes, a fim de reduzir o carbono orgânico dessas correntes líquidas, e quando sólidos geralmente são queimados em caldeiras para obtenção de energia. Dessa forma, a abordagem de conversão desses resíduos em combustível de maior valor agregado acrescenta valor nesse tipo de resíduo. Embora a conversão de resíduos lignocelulósicos em etanol seja uma abordagem de grande interesse, poucos trabalhos na literatura abordam tal conversão.

Nesse contexto, o presente trabalho trata da avaliação da produção de etanol de segunda geração, utilizando resíduos provenientes de processos que envolvam resíduos de origem vegetal, através do uso de ferramentas computacionais de simulação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi avaliar, através de simulações, a possibilidade do uso de resíduos agroindustriais lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar na bibliografia, um resíduo agroindustrial lignocelulósico com potencial para ser convertido em etanol;
- Selecionar um modelo e parâmetros cinéticos de bioreações envolvendo a conversão de resíduos agroindustriais lignocelulósicos em etanol a partir de dados bibliográficos;
- Implementar os modelos selecionados em um simulador de processos acadêmico;
- Avaliar a produção de etanol, através de análises de sensibilidade, com ajuda do simulador de processos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo tem como objetivo realizar uma revisão relacionada ao tema de conversão de resíduos vegetais em etanol de segunda geração e o uso de ferramentas computacionais para a avaliação da possibilidade de tal conversão.

3.1 Biomassa

A natureza pode ser considerada um grande fornecedor de matérias-primas que podem ser usadas para produzir substâncias químicas, combustíveis, cosméticos, fármacos dentre outros. Atualmente, muitos desses produtos industriais resultam, diretamente, de tratamentos físicos, químicos ou biotecnológicos da biomassa. Esses tratamentos permitem obter produtos de valor ou interesse comercial estratégico, como, por exemplo, o etanol. Porém, do total de biomassa produzido anualmente, apenas 3 a 3,5% são destinados às áreas diferentes da alimentícia (BORGES, 2010).

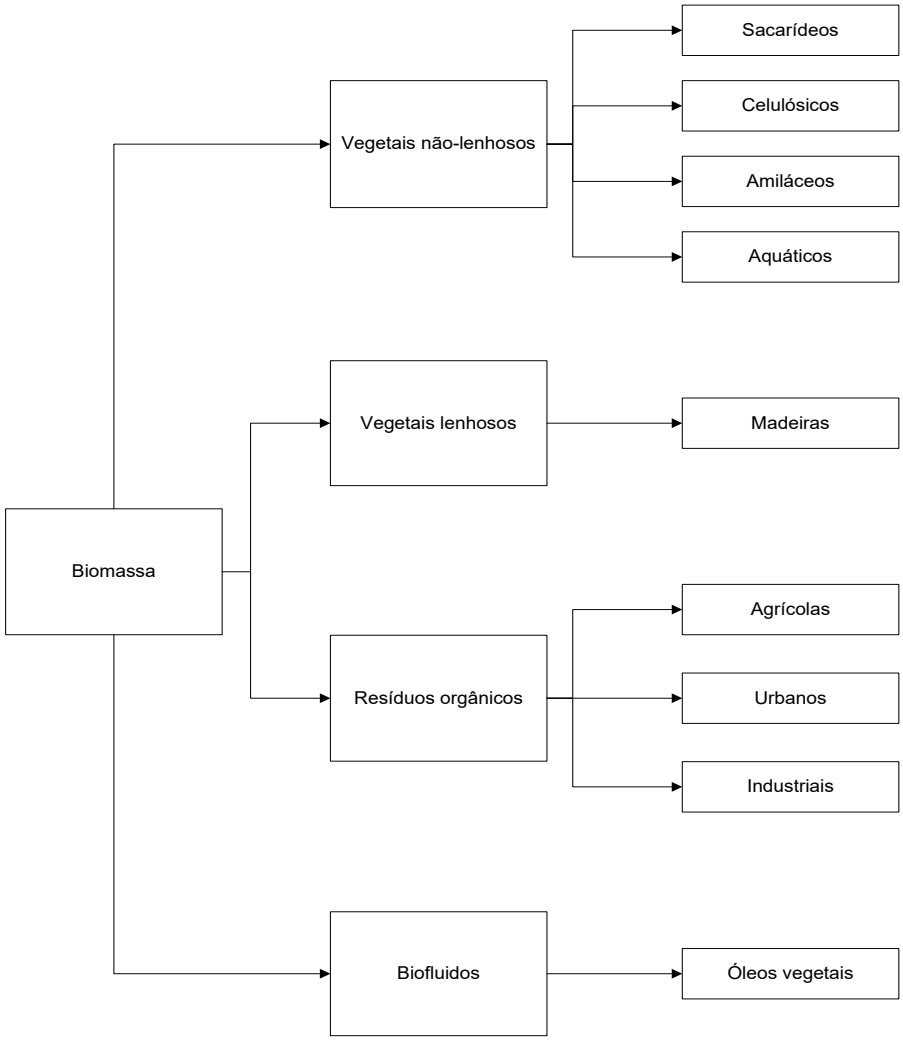
Segundo Hoogwijk et al. (2003), espera-se que a biomassa venha voltar a se tornar um dos principais recursos renováveis para a produção de combustíveis e energia. O potencial global de produção de biomassa é grande. A expectativa é que em 2050 a produção mundial de biomassa ultrapasse 25 bilhões de toneladas por ano. Contudo, como se espera que a demanda global de recursos renováveis aumente, é necessário que se estabeleçam medidas para que se alcance o cenário de uma sociedade sustentável. Dentre essas medidas, pode-se citar o aumento em eficiência energética global, a redução de consumo e a substituição de recursos fósseis por alternativas renováveis, além da necessidade de se oferecer uma forma que viabilize a transição da larga-escala à economia biobaseada (BORGES, 2010).

De acordo com Cortez, Lora e Gómez (2008), a biomassa pode ter origem em resíduos urbanos (animais, vegetais, industriais e florestais). Para a conversão de biomassa em energia, estão disponíveis diferentes tecnologias, mas todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva.

Observa-se na Figura 1 que existem inúmeras fontes de obtenção de biomassa, como de vegetais não-lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos entre outros (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

É importante considerar as restrições de ordem ecológica, econômica e tecnológica relacionadas à disponibilidade de biomassa energética em um país ou região. As restrições ecológicas estão associadas à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida das pessoas. Já as limitações econômicas são analisadas em dois níveis: primeiro, precisa-se saber se a biomassa a ser explorada energeticamente não tem outros usos mais nobres (industrial ou alimentício), e, por último, se todos os custos da biomassa explorada são compatíveis com os benefícios energéticos e comparáveis com os demais combustíveis (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Por fim, as restrições tecnológicas se devem à existência ou não de processos confiáveis e operações para conversão da biomassa em combustíveis de uso mais geral (NOGUEIRA; SILVA, 2000).

Figura 1 - Esquema das fontes de biomassa.



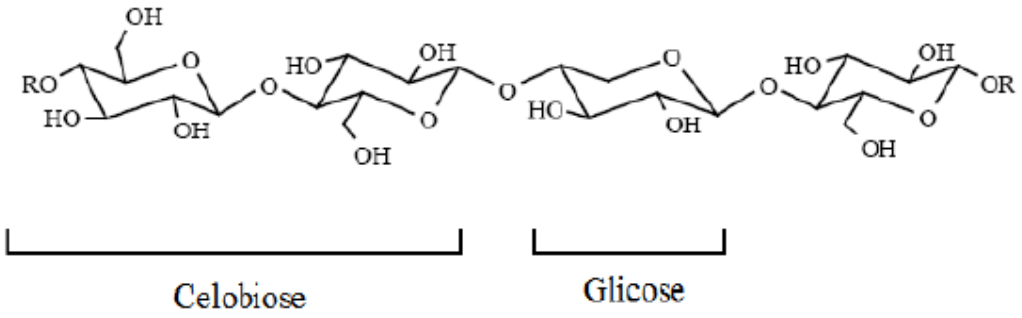
Fonte: Adaptado de Cortez; Lora; Gómez, 2008.

3.2 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos representam uma das mais abundantes e subutilizadas fontes de carbono do mundo. Tais materiais, que ocorrem na agricultura, florestas e resíduos de reflorestamento, processamento de frutas e vegetais, em termos macromoleculares são constituídos de três principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina (CANETTIERI, 2004).

A celulose é o principal constituinte da parede celular da planta conferindo suporte estrutural. É um homopolímero extremamente ordenado de celobiose, o qual é dímero de beta-D glicose, que possui em uma extensão cerca de 10.000 unidades glicosídicas formando uma cadeia rígida em forma de fibras (CHANDEL et al., 2011; OGEDA; PETRI, 2010), como demonstra a Figura 2.

Figura 2 - Estrutura da celulose.



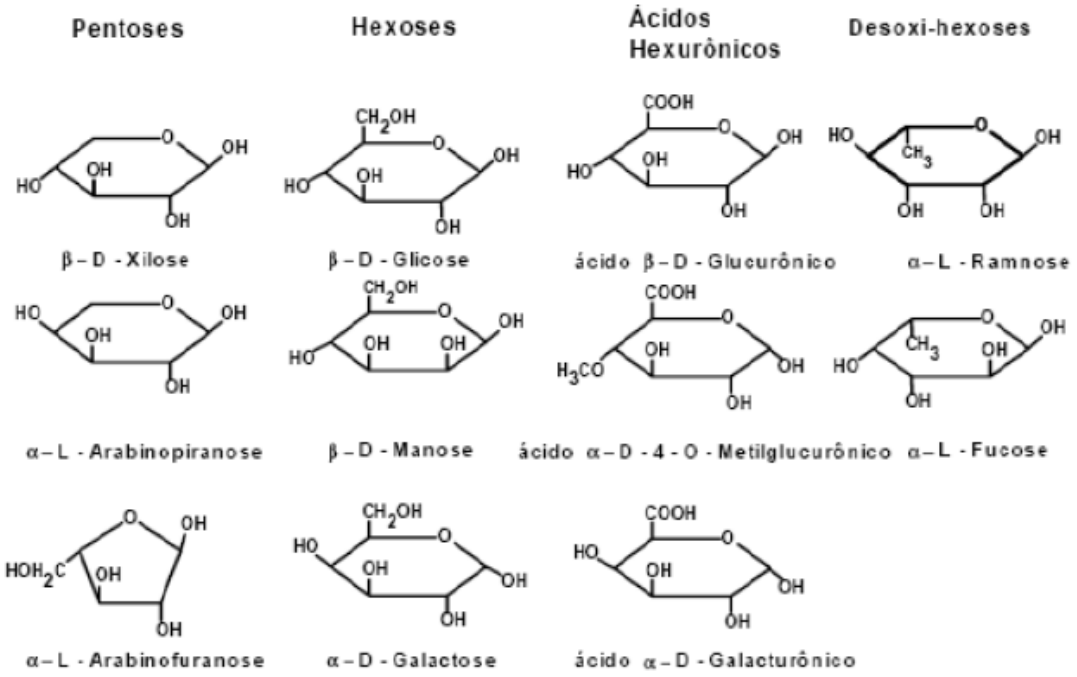
Fonte: Hickerth, 2014.

A hemicelulose é um heteropolímero menor, possuindo muitas ramificações contendo diferentes carboidratos como a xilose, arabinose, manose, galactose, glicose e ácidos urônicos (Figura 3). Dependendo da predominância do tipo de açúcar, as hemiceluloses podem ser chamadas de arabino-xilanas, mananas, glucanas ou galactanas. Esses açúcares contem cinco ou seis carbonos em sua estrutura e são unidos por ligações glicosídicas do tipo 1-3, 1-4 e 1-6, quase sempre acetiladas, formando uma estrutura fraca e hidrofílica que serve como uma conexão entre a lignina e as fibras de celulose, conferindo também rigidez ao complexo celulose-hemicelulose-lignina (CHANDEL, et al., 2011; STAMBUK, et al., 2008).

A lignina é uma macromolécula tridimensional composta basicamente por unidades de fenilpropano. Na parede celular, a lignina está associada às polioses através de interações físicas e ligações covalentes (HICKERT, 2014).

Segundo Kim e Yum (2006), são gerados aproximadamente 1,5 trilhões de toneladas de biomassa lignocelulósica por ano, tornando essa uma importante fonte de matéria-prima para formação de bioprodutos, como o etanol. Nesse sentido, Pereira (2010), dá destaque as grandes quantidades de resíduos oriundos do processamento de madeira e de indústrias de papel e celulose.

Figura 3 - Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses.



Fonte: Hickerth, 2014.

3.2.1 Resíduos lignocelulósicos agroindustriais

Os resíduos lignocelulósicos agroindustriais são considerados aqueles provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, tais como do processamento de madeira, de indústrias extrativistas e da produção de papel e celulose (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

A indústria madeireira (serraria, mobiliário) produz resíduos a partir do beneficiamento de toras. Os tipos de resíduos produzidos são casca, cavaco, costaneira, pó de serra e aparas. Estes resíduos florestais são gerados em grandes quantidades, tanto na colheita quanto no processamento industrial da madeira (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

De acordo com Cortez, Lora e Gómez (2008), no setor de papel e celulose, existem indústrias apenas de papel e apenas de celulose, e também indústrias

integradas, ou seja, que produzem ambos os produtos. Há diferenças nos tipos de resíduos produzidos, mas de um modo geral, ambos produzem como resíduos a casca, cavaco e lixívia (solução cujo princípio ativo é o hipoclorito de sódio, utilizado como agente clareador).

O uso energético dos resíduos agroindustriais é obtido, na maioria das vezes, por meio da queima direta em fornos e caldeiras ou, de maneira mais inovadora, através da biodigestão anaeróbia (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Quando o resíduo é um efluente líquido, como a lixívia, este é encaminhado para estações de tratamento de efluentes, para posterior descarte.

Existe uma tendência de reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos gerados principalmente pelo setor de produção de papel e celulose. Alguns autores abordam a questão de biorefinaria baseada nesses resíduos. Nesse contexto, Huang et al. (2010) fez um estudo sobre a pré-extração das hemiceluloses antes do processo de despolpamento na produção de papel, para conversão destas em etanol. Da mesma forma Mendes et al. (2009), estudou a possibilidade de submeter a madeira a uma etapa de pré-hidrólise antes do cozimento Kraft, a fim de extrair as hemiceluloses para conversão em etanol.

Com relação aos resíduos gerados por agroindústrias extrativistas, destaca-se o resíduo da poda de árvores de oliveiras por ser bem abundante e apresentar elevada concentração de açúcares (MATEO et al., 2015). A sua hidrólise ácida pode levar a um valioso resíduo formado principalmente por celulose e lignina. A árvore de oliveira é uma espécie frutífera, cujo plantio tem sido realizado em todos os continentes nas regiões que apresentam clima subtropical ou temperado, inclusive no Brasil. Seu cultivo visa a produção de frutos para a obtenção do azeite que é o produto final da cadeia produtiva. Entretanto, ao longo do processo produtivo, vários subprodutos são gerados, dentre eles o resíduo da poda das oliveiras. Este resíduo é obtido anualmente, por ocasião da poda severa ou branda, cada uma delas realizada bianualmente nos olivais. Na maioria dos cultivos, esses resíduos são mantidos na superfície do solo, podendo atrapalhar o desenvolvimento das práticas agrícolas quando em excesso ou são retirados e depositados em áreas sem cultivo (COUTINHO et al., 2009).

3.3 Etanol de segunda geração

O termo biocombustível se dá a qualquer combustível alternativo que deriva de materiais orgânicos, tais como culturas alimentícias energéticas (milho, açúcar, trigo, cana, beterraba, entre outros), resíduos de colheita (palha e casca de arroz, palha de milho) ou resíduos de biomassa (resíduos de alimentos, indústria de papel e celulose, indústria de madeira e outros) (NEVES et al., 2007).

Porém, segundo Soccol *et al*. (2010), o uso de culturas alimentares para produção de bioetanol pode provocar conflito com a produção de alimentos. Alternativamente, a produção de etanol a partir de resíduos de biomassa busca evitar esse conflito, pois utiliza resíduo e não a cultura alimentar em si. Esta biomassa, devido as grandes quantidades de resíduos disponíveis, tem potencial significativo para se tornar fonte de matéria-prima para produção de etanol. Neste contexto, o etanol de 2ª geração ou etanol celulósico (produzido a partir de materiais lignocelulósicos) recebe grande destaque, devido aos baixos custos da matéria-prima e a possibilidade do uso deste etanol em mistura com a gasolina (HICKERT, 2014).

Para que se consiga obter o etanol de 2ª geração, no primeiro momento é necessário que a biomassa passe por um pré-tratamento, tratamento esse que é classificado em 4 categorias: físico, físico-químico, químico e biológico. Assim, consegue-se liberar a celulose e hemicelulose da lignina, deixando a estrutura cristalina da celulose e hemicelulose acessíveis para a etapa subsequente de hidrólise (também chamada sacarificação). Esse pré-tratamento é eficaz quando consegue permitir que as enzimas realizem a hidrólise do material (AMARASEKARA, 2013).

No segundo momento, é preciso hidrolisar a biomassa lignocelulósica em açúcares fermentescíveis antes de converter em etanol. Na hidrólise os componentes principais da biomassa (celulose e hemicelulose) são despolimerizados a glicose e xilose (ou outros açúcares provenientes das hemicelulores) (AMARASEKARA, 2013).

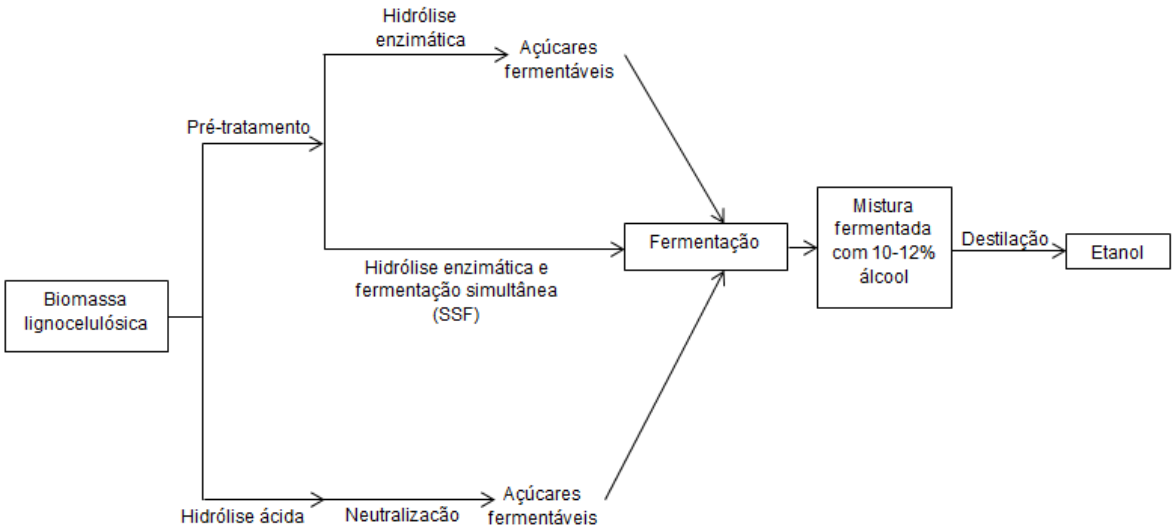
Existem três possíveis rotas, como mostra a Figura 4, para produzir etanol de uma solução aquosa de biomassa, sendo elas: hidrólise enzimática e fermentação separada (SHF - *Separate Hydrolysis and Fermentation*), hidrólise enzimática e

fermentação simultânea (SSF – *Simultaneous Saccharification and Fermentation*) e hidrólise ácida (AMARASEKARA, 2013).

A hidrólise enzimática pode ser realizada separada da fermentação, o então chamado processo SHF. Esse processo pode ocorrer em temperaturas elevadas (50ºC), aproveitando a estabilidade das enzimas, que nesta temperatura aumenta taxas de conversão e minimiza a contaminação bacteriana (OLOFSSON; BERTILSSON; LIDÉN, 2008).

A SSF é um dos processos mais estudados. Depois do pré-tratamento, a celulose restante precisa ser hidrolisada por enzimas à glicose, e com a SSF isso ocorre concomitantemente à fermentação. Essa combinação de hidrólise e fermentação diminui o número de vasos necessários, reduzindo assim os custos operacionais e de investimento. A diminuição desses investimentos quando se utilizado o sistema SSF foi estimada como sendo maior do que 20% (OLOFSSON; BERTILSSON; LIDÉN, 2008).

Figura 4 - Esquema das rotas da hidrólise da celulose.



Fonte: Adaptado de Amarasekara, 2013.

A hidrólise ácida é um método alternativo à hidrólise enzimática. Sendo o mais antigo método de obtenção de etanol de materiais lignocelulósicos (AMARASEKARA, 2013). De acordo com Lora e Venturini (2012), os processos que utilizam catalisadores ácidos permitem, em condições adequadas de pressão e temperatura, uma solubilização da hemicelulose e da celulose, sem alterar significativamente a lignina. Quando utilizado ácido concentrado, a temperatura

utilizada é superior a 200ºC, o que favorece o aparecimento de produtos da decomposição dos açúcares, não permitindo obter rendimentos de produção de etanol muito altos.

3.4 Modelagem matemática

De acordo com Perlingeiro (2005), o conjunto dos modelos dos equipamentos e a representação da estrutura do fluxograma de um processo constituem o modelo matemático de um processo. Já o modelo de um equipamento é formado do sistema de equações que representam os fenômenos que regem o seu comportamento, o que inclui alguns tipos de equações, como: balanço de massa e energia; relações de equilíbrio de fases; expressões para calculo de propriedades, taxas e coeficientes; equações de dimensionamento; restrições físicas. A escolha do modelo a ser utilizado depende do grau de detalhamento com que se quer estudar o processo.

A partir do modelo matemático, é possível realizar o dimensionamento e a simulação de equipamentos e processos. No dimensionamento, utiliza-se o modelo para o cálculo das dimensões características principais dos equipamentos e do consumo de utilidades, de forma que atenda às metas do projeto. Já na simulação, utiliza-se o modelo para reproduzir o comportamento de um processo já dimensionado quando operado em outras condições que não as do dimensionamento (PERLINGEIRO, 2005).

Após ter reconhecido o processo, escolhido o modelo matemático, coletado os dados, identificadas as variáveis conhecidas e estabelecidas as metas do projeto e de operação, deve-se realizar o Balanço de Informação, que visa fazer uma análise prévia da consistência do problema formulado. O Balanço de Informação consiste no cálculo dos Graus de Liberdade, determinando a classificação do problema em (PERLINGEIRO, 2005):

- Inconsistente: sem solução;
- Consistente;
    - Determinado: solução única;
    - Indeterminado: infinidade de soluções.

Este balanço de informações envolve elementos encontrados no modelo matemático, tais como (PERLINGEIRO, 2005):

- Número de equações (N): número de equações independentes presentes no modelo matemático;
- Número de variáveis (V): todas as variáveis que estão nas equações do modelo;
- Número de variáveis especificadas (E): subconjunto das variáveis com valores mantidos fixos durante os cálculos relativos ao processo;
- Número de incógnitas (I): deve ser igual ao número de equações para que o problema possa ter solução.

A diferença remanescente G = V – (N + E) constitui os Graus de Liberdade, avaliando-se assim a consistência do problema. Se G < 0, o problema é inconsistente não podendo ser resolvido, pois existe um excesso de equações ou de especificações. Se G = 0, o problema é consistente determinado, admitindo-se muitas vezes uma única solução, pois o número de incógnitas é igual ao número de equações. De outra maneira, se G > 0, o problema é consistente, mas indeterminado, tendo assim uma deficiência de equações ou de especificações (PERLINGEIRO, 2005).

Dimensionar e simular equipamentos e processos requer um grande esforço computacional, necessitando ser conduzidos por computador utilizando-se módulos de cálculo do processo, de avaliação econômica e de otimização. No modelo físico, o seu componente principal é o Algoritmo de Ordenação de Equações, de forma que as equações, uma vez ordenadas, podem ser implementadas sob a forma de rotinas computacionais. Pelo modelo econômico, avalia-se o desempenho de um processo, baseando-se em critérios econômicos, através de critérios como Custo ou Lucro. Já no modelo de otimização, a busca da melhor solução de um problema de dimensionamento com graus de liberdade (G > 0) é efetuada através de métodos analíticos ou numéricos de otimização (PERLINGEIRO, 2005).

3.4.1 Simulador de processos EMSO

O EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimziation) começou a ser desenvolvido no ano 2000, passando posteriormente a fazer parte do projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle), tendo a participação de Universidades como UFRGS, UFRJ, UFBA e UFSCar, bem como a participação de empresas como PETROBRAS, Braskem, Innova, REFAP e outras.

Essa colaboração Universidade-Empresa proporcionou que este simulador não fosse utilizado apenas no meio acadêmico, mas também na simulação de diversas unidades industriais reais.

De acordo com Soares (2003), o EMSO é um simulador de processos de enfoque global, que utiliza a abordagem baseada em equações. Seus modelos matemáticos, tanto os internos ao ambiente como os desenvolvidos *ad hoc*, são acessíveis ao usuário. Dessa forma, o EMSO pode ser pensado como um interpretador de equações e servidor de modelos matemáticos, disponibilizando-os para rotinas de cálculos atuarem.

3.5 Modelos de digestão anaeróbica

3.5.1 Tipo *Monod*

De acordo com Reginatto et al. (2008), em 1942 Jaques *Monod* propôs uma relação matemática para descrever o efeito do crescimento limitante em função da taxa específica de crescimento. Muito dos estudos relatados na literatura sobre a cinética de crescimento de microrganismos ou de consumo de substrato utiliza, para descrever o processo, o modelo cinético tipo *Monod*, descrito pela Equação 1, onde os parâmetros são ajustados a partir de dados experimentais.

$$\mu_S = \mu_{S\,max} \frac{S}{S + K_S} \tag{1}$$

em que:

μ_S: taxa específica de consumo de substrato;

$\mu_{S\,max}$: taxa específica máxima de consumo de substrato;

K_S: constante de saturação pelo substrato, ou constante de *Monod*;

S: concentração de substrato.

3.5.2 ADM1

O modelo de digestão anaeróbia nº 1 (ADM1), foi desenvolvido em 1997 no 8º Congresso Mundial de Digestão Anaeróbica em Sendai no Japão, tendo como

objetivo desenvolver um modelo genérico de digestão anaeróbia. É um modelo dinâmico estruturado que descreve substratos complexos e seus componentes principais como: carboidratos, lipídios, proteínas, açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, cátions e ânions. Tendo uma estrutura que inclui várias etapas que descrevem processos bioquímicos e também processos físico-químicos (BATSTONE et al., 2002).

Embora o ADM1 já tenha tido varias implementações e tenha se mostrado adequado para simulação da digestão anaeróbia em tratamento de efluentes industriais e uma alternativa viável para simulação de outros processos de geração de energia (BATSTONE; KELLER, 2003; STAMATELATOU et al., 2006), este modelo não apresenta a rota metabólica para a produção de etanol a partir dos açúcares de interesse, tema do presente trabalho. Dessa forma, ao contrário da proposição inicial do presente trabalho, tal modelo não foi usado.

Diante do exposto nesse capítulo, pode-se ter uma noção geral sobre o tema de conversão de resíduos vegetais em etanol de segunda geração, bem como noções de simulação computacional relacionadas sobre esse assunto. Tais conceitos serão usados como base na apresentação do próximo capítulo (Metodologia) que abordará os métodos utilizados para que os objetivos do presente trabalho sejam alcançados.

4 METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho foi dividida nas seguintes etapas:

- Seleção do resíduo agroindustrial lignocelulósico;
- Seleção de um modelo e parâmetros cinéticos e seleção do sistema a ser simulado;
- Simulação;
- Análise de sensibilidade.

4.1 Seleção do resíduo agroindustrial lignocelulósico

Nessa etapa foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de buscar resíduos lignocelulósicos líquidos e sólidos típicos de agroindústrias.

Na indústria de papel e celulose são gerados alguns resíduos ricos em celulose, hemicelulose e lignina. Destacam-se o resíduo do cozimento kraft que contem uma concentração de açúcares de 0,04 kg/m^3, também o resíduo do branqueamento que apresenta a concentração de açúcares de 0,95 kg/m^3, e ainda o resíduo do processo de polpação com 1,309 kg/m^3 de açúcares (KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

Nas agroindústrias extrativistas, destaca-se o resíduo da poda de oliveiras. Em um estudo recente, Mateo et al. (2015), avaliaram a produção de etanol e xilitol por fermentação de um hidrolisado ácido de biomassa da poda de árvores de oliveiras, utilizando *Candida tropicalis* NBRC 0618. A composição química desse resíduo encontra-se na Tabela 1. Cabe destacar que Mateo et al. (2015) não só fizeram a caracterização química do resíduo, mas também avaliaram a influência da concentração de ácido, utilizado na hidrólise da biomassa (pré-tratamento), nas conversões finais de etanol e xilitol.

Tabela 1 - Caracterização química (em matéria seca) da biomassa de poda de oliveiras.

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	SS em água	Cinzas
16,5 ± 0,4%	20,8 ± 0,5%	21,3 ± 0,5%	21,4 ± 0,2%	18,8 ± 0,1%	4,7 ± 0,3%

Fonte: Mateo et al., 2015.

O resíduo da poda de oliveiras é encontrado em abundância e apresenta uma concentração elevada de açúcares (23 kg/m^3), quando comparado com os outros resíduos citados anteriormente. Além disso, pode-se observar na Tabela 1 que o mesmo tem uma alta concentração de sólidos solúveis o que facilita o acesso à água dentro da estrutura cristalina da biomassa, aumentando assim a conversão.

Dessa forma, o resíduo da poda de oliveiras foi o utilizado para realizar as simulações do presente trabalho.

4.2 Seleção de um modelo e parâmetros cinéticos e seleção do sistema a ser simulado

Através da revisão bibliográfica, foi selecionado um modelo de bioreação envolvendo a conversão de resíduos agroindustriais lignocelulósicos em etanol. O modelo escolhido para ser utilizado foi o usado por Mateo et al. (2015) em seus estudos, onde ele utilizou um modelo simplificado do tipo *Monod,* que descreve a conversão de celulose em etanol. Além do modelo, foram utilizados os parâmetros e condições iniciais utilizadas no mesmo artigo.

O referido modelo é composto por quatro equações que descrevem uma versão simplificada dos modelos do tipo *Monod*.

Dessa forma, a taxa de crescimento (l_m) é descrita pela Equação 2.

$$\frac{dx}{dt} = x_0 . l_m \tag{2}$$

em que:

x_0: concentração inicial de biomassa;

l_m: taxa de crescimento;

t: tempo.

O consumo de substrato (açúcar) é descrito pela Equação 3.

$$\frac{d(-s)}{dt} = x_0 . q_s \tag{3}$$

em que:

s: concentração de substrato (açúcar);

x_0: concentração inicial de biomassa;

q_s: taxa específica de consumo de substrato;

t: tempo.

A produção de etanol (E) é definida pela Equação 4.

$$\frac{dE}{dt} = x_0 . q_E \tag{4}$$

em que:

E: produção de etanol;

x_0: concentração inicial de biomassa;

q_E: taxa específica de produção de etanol;

t: tempo.

E por fim a produção de xilitol (Xy) como subproduto, é descrita pela Equação 5.

$$\frac{dXy}{dt} = x_0 . q_{Xy} \tag{5}$$

em que:

Xy: produção de xilitol;

x_0: concentração inicial de biomassa;

q_{Xy}: taxa específica de produção de xilitol;

t: tempo.

Os parâmetros utilizados e seus respectivos valores são demonstrados na Tabela 2. Na Tabela 3, têm-se as condições iniciais de cada variável utilizada. O tempo utilizado para a simulação foi de 250 horas.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos através da literatura.

Parâmetro	Valor	Unidade
l_m	0,015	(1/h)
q_s	0,14	(kg/kg/h)
q_E	0,18	(kg/kg/h)
q_{Xy}	0,015	(kg/kg/h)

Fonte: Mateo et al., 2015.

Tabela 3 - Condições iniciais obtidos através da literatura.

Variável	Condição Inicial (kg/m^3)
x_0	0,04
s	23,0
E	0
Xy	0

Fonte: Mateo et al., 2015.

4.3 Simulação

As simulações foram realizadas utilizando o simulador de processos EMSO, onde os modelos são implementados em uma linguagem de modelagem relativamente simples.

O EMSO pode ser usado em simulações estacionárias ou dinâmicas, sendo possível acompanhar as variáveis de processo ao longo do tempo, simular procedimentos de parada e partida de unidades, bem como mudanças de pontos de operação.

No presente trabalho, baseado na caracterização química do resíduo (açúcares, celulose, lignina, proteínas, óleos, entre outros) e no modelo cinético obtido através da literatura, foram realizadas simulações dinâmicas para avaliar a conversão do resíduo lignocelulósico selecionado em etanol. Com as simulações realizadas, foram avaliadas as conversões obtidas com o resíduo considerado, assim como os subprodutos e os reagentes não convertidos.

4.4 Análise de Sensibilidade

Nessa etapa, foi avaliada a sensibilidade dos resultados frente a variações de composições do resíduo ,assim como, as variações das condições operacionais.

Inicialmente, foram realizadas variações na concentração inicial de biomassa (x_0) e tempo (t) de reação, de acordo com as Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Variações de concentração inicial de biomassa.

x_0 (kg/m^3)
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Variações de tempo.

t (h)
50
100
150
200
250

Fonte: Próprio autor.

Também foram avaliadas variações em três parâmetros, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Variações dos parâmetros.

Parâmetro	Intervalo		
(kg/kg/h)	Max.	Original	Min.
q_s	1,4	0,14	0,014
q_E	1,8	0,18	0,018
q_{Xy}	0,15	0,015	0,0015

Fonte: Próprio autor.

Baseado nos resultados obtidos foi avaliado a possibilidade de conversão mínima em etanol (cerca de 8% em base volumétrica) para tornar o processo economicamente viável (SILVA, 2011). Dessa forma, com o uso do simulador

EMSO, foi possível avaliar a possibilidade da conversão dos resíduos de podas de oliveiras em etanol de segunda geração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos do presente trabalho. Sendo dividido nas seguintes etapas:

- Simulação do “caso base”;
- Análise de sensibilidade;
- Limitações.

5.1 Simulação do “caso base”

Com o modelo, os parâmetros, e o resíduo selecionados, o sistema de equações diferenciais ordinárias (Equações 2 a 5) foi resolvido utilizando o *software* de simulação EMSO.

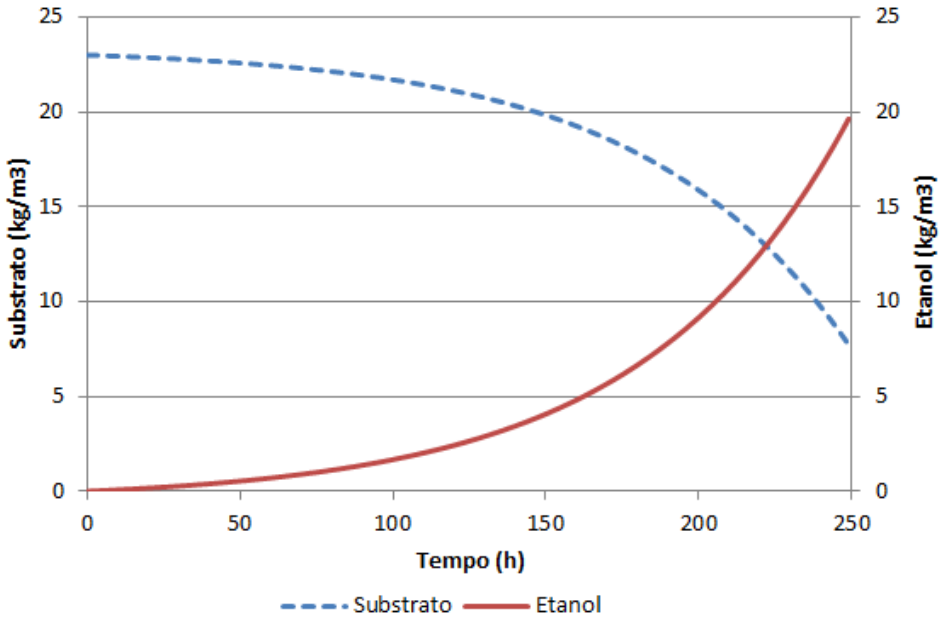
Foi considerado como “caso base” o modelo, o resíduo e as condições utilizadas por Mateo et al. (2015). É importante destacar que para fins de conversão dos resultados obtidos em base mássica para base volumétrica, foram utilizadas as densidades do etanol (789 g/L) e do xilitol (1520 g/L).

Na Figura 5, pode-se observar o consumo de substrato e a produção de etanol ambos em kg/m^3 versus tempo em segundos.

Observa-se na Figura 5, que para o tempo de 250 h de fermentação, a produção de etanol é de E = 19,94 kg/m^3, o que corresponde em base volumétrica a E_v = 2,53%. Para esse rendimento de etanol, o consumo de substrato foi de 15,51 kg/m^3, o que mostra que ainda restaram 7,49 kg/m^3 de açúcar.

De acordo com Amarasekara (2013) o processo de conversão de biomassa lignocelulósica passa por várias etapas antes de chegar à fermentação. De acordo com as características da solução hidrolisada a ser fermentada, essa pode ou não ser fermentada. Casos como a presença de compostos tóxicos na solução hidrolisada, inviabilizam o processo de fermentação por microrganismos, pois essa intoxicação impediria as leveduras de fermentar o hidrolisado. Diante disso, utilizando o processo de hidrólise ácida, proposto por Mateo et al. (2015), o “caso base” se mostrou viável, pois foi possível converter os resíduos da poda de oliveiras em etanol, tendo um rendimento de 2,53%.

Figura 5 - Consumo de substrato e produção de etanol para o “caso base”.



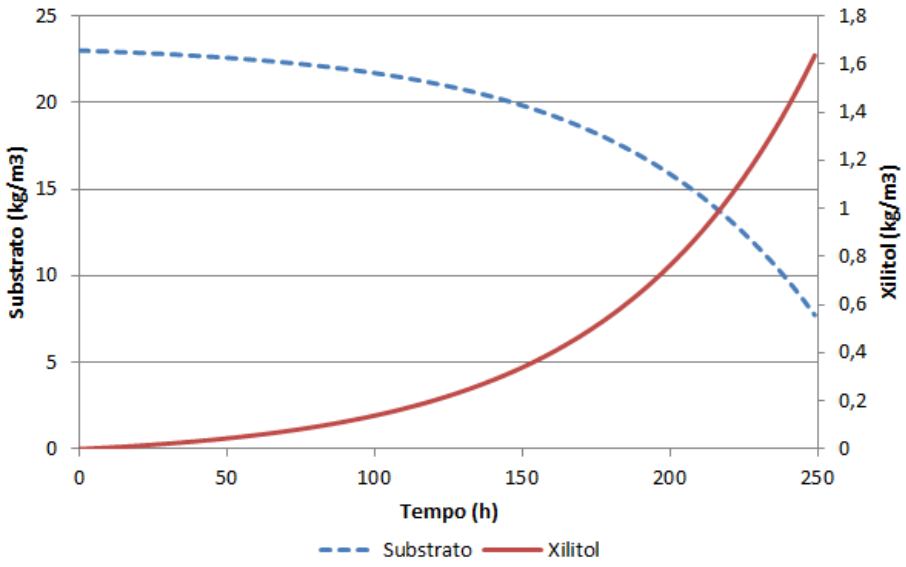
Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, para o processo ser economicamente viável, é necessária uma conversão mínima em etanol de aproximadamente de 8% em base volumétrica (SILVA, 2011). Dessa forma, com a conversão de 2,53% esse processo não se apresenta economicamente viável.

Mateo et al. (2015), também avaliaram a produção de xilitol a partir de xilose. Embora o foco do presente trabalho não seja a produção de xilitol, por ele estar no modelo original tais resultados também foram apresentados ao longo do presente trabalho. Assim, a Figura 6 mostra o consumo de substrato e a produção de xilitol ambos em kg/m^3 ao longo do tempo em segundos.

Pode-se observar na Figura 6, que para o tempo de 250 h, obteve-se uma produção de xilitol de Xy = 1,66 kg/m^3, o que corresponde em volume a Xy_v = 0,11%, tendo um consumo de 15,51 kg/m^3 de substrato. Embora a produção de etanol e de xilitol ocorra em paralelo, a avaliação econômica do xilitol não foi realizada, pois não foi o objetivo do presente trabalho.

Figura 6 - Consumo de substrato e produção de xilitol.

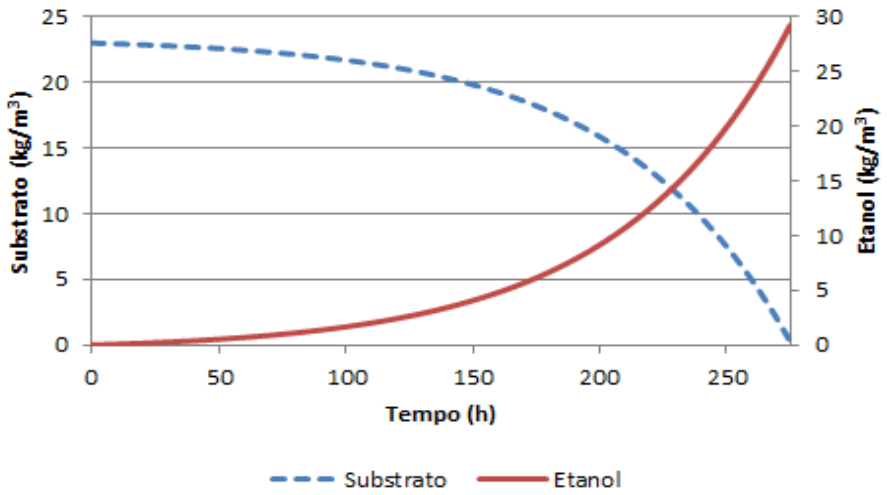


Fonte: Próprio autor.

5.1.1 Simulação do “caso base” a fim de zerar a concentração de substrato (t = 275 h)

A fim de utilizar toda a concentração de substrato (23kg/m^3), foi realizada a simulação nas mesmas condições utilizadas por Mateo et al. (2015), porém com aumento do tempo para 275 h. A Figura 7 mostra os resultados obtidos.

Figura 7 - Consumo de substrato e produção de etanol para t = 275 h.



Fonte: Próprio autor.

É possível observar na Figura 7, que no tempo de 275 h de fermentação foi possível consumir todo o substrato, tendo um rendimento de etanol de E = 29,23 kg/m^3, o que corresponde em base volumétrica a E_V = 3,70%. Mesmo realizando a simulação até o tempo em que a concentração de substrato acaba, não foi obtido o rendimento mínimo de 8% (em base volumétrica) para tornar o processo economicamente viável.

É importante destacar que, para esse caso, não foi realizada a próxima etapa de analise de sensibilidade.

5.2 Análise de sensibilidade

Nessa etapa, foi avaliada a sensibilidade dos rendimentos dos produtos de interesse frente a variações de concentrações de biomassa, substrato, tempo de fermentação e parâmetros cinéticos. A Tabela 7 mostra a produção de etanol e de xilitol (em base volumétrica) para as variações de biomassa e tempo de fermentação.

Observa-se na Tabela 7 que em todas as variações, os rendimentos de etanol estão muito abaixo do mínimo exigido para tornar o processo economicamente viável (aproximadamente de 8%). Esses baixos rendimentos podem estar associados à baixa concentração de açúcar do resíduo, cerca de 23 kg/m^3. Nesse caso, seria necessário avaliar se a utilização de um pré-tratamento mais eficaz, capaz de promover o aumento de concentração de açúcares para a etapa de hidrólise, aumentaria o rendimento mínimo de etanol. Também seria importante avaliar o efeito da utilização de um método de pré-concentração do hidrolisado para aumentar a concentração de açúcares. Outra alternativa, ainda, seria avaliar a utilização de outro resíduo que apresente uma concentração maior de açúcares, pois aumentando a concentração de açúcares, é possível obter um aumento na velocidade de fermentação e um aumento na produtividade. Entretanto, uma elevada concentração de açúcares pode acarretar um estresse osmótico da levedura, sendo necessário então respeitar a faixa de concentração considerada ideal disponibilizada na literatura (LIMA, 2001).

Tabela 7 - Conversão de etanol e xilitol para diferentes concentrações de biomassa e tempo de reação.

x_0 (kg/m^3)	t (h)	E_v (% vol)	Xy_v (% vol)
0,05	50	0,08	0,00
	100	0,26	0,02
	150	0,64	0,04
	200	1,45	0,06
	250	3,16	0,13
0,10	50	0,17	0,00
	100	0,53	0,02
	150	1,29	0,05
	200	2,90	0,12
	250	3,79	0,16
0,15	50	0,25	0,01
	100	0,80	0,03
	150	1,93	0,08
	200	3,77	0,24
	250	3,77	0,24
0,20	50	0,34	0,01
	100	1,06	0,04
	150	2,58	0,11
	200	3,77	0,16
	250	3,77	0,16
0,25	50	0,42	0,02
	100	1,32	0,05
	150	3,22	0,14
	200	3,74	0,16
	250	3,74	0,16

Fonte: Próprio autor.

Na próxima etapa do presente trabalho, foi avaliada a sensibilidade dos parâmetros para o caso base, como descrito na Tabela 6. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

A partir da análise da Tabela 8, foi possível observar que, aumentando 10 vezes a magnitude dos parâmetros (Coluna 1) não é possível obter a conversão mínima de aproximadamente 8% (em base volumétrica). Isso mostra que, por maior que seja a cinética de consumo e conversão do microrganismo utilizado, a concentração de açúcar é insuficiente para atingir um rendimento economicamente viável.

Tabela 8 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros $\boldsymbol{q_s}$, $\boldsymbol{q_E}$ e $\boldsymbol{q_{Xy}}$ (conforme Tabela 6).

q_s = 1,4, q_E = 1,8, q_{Xy} = 0,15 (kg/kg/h)		q_s = 0,014, q_E = 0,018, q_{Xy} = 0,0015 (kg/kg/h)	
Rendimento (% vol)		Rendimento (% vol)	
Etanol	3,80	Etanol	0,25
Xilitol	0,16	Xilitol	0,01

Fonte: Próprio autor.

Considerando a influência do pré-tratamento nos rendimentos finais dos produtos de interesse, Mateo et al. (2015) utilizaram a hidrólise ácida como tratamento da biomassa da poda de oliveiras. Os autores avaliaram as taxas específicas de produção de etanol para diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl), como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Taxa específica de produção de etanol e xilitol para diferentes concentrações de HCl.

HCl (%)	t (h)	q_E (kg/kg/h)	q_{Xy} (kg/kg/h)
1,11	100	0,020	0,011
1,85	100	0,18	0,015

Fonte: Mateo et al., 2015.

Pode-se observar na Tabela 9, que com uma maior concentração de ácido se obteve uma taxa específica de produção de etanol bem maior que com uma concentração mais baixa. Isso mostra que a concentração de ácido utilizada na hidrólise afeta o rendimento de etanol, assim como o tipo de pré-tratamento também afeta. Um exemplo de que o pré–tratamento afeta o rendimento da fermentação é descrito por Amarasekara (2013) como mostra a Tabela 10.

A Tabela 10 mostra que não só o tipo de pré-tratamento influencia no rendimento da fermentação, mas também fatores como a temperatura, tempo e pH também influenciam. Isso mostra que para a conversão dos produtos de interesse, não somente o alto teor de açúcar no resíduo utilizado garantirá o rendimento mínimo desejado, mas também os fatores citados acima influenciam diretamente nesse rendimento. Isso mostra que para simulação em estudo é importante não só o

conhecimento da cinética da reação, mas todas as etapas que envolvem o processamento da matéria-prima (hidrólise ácida com HCl).

Tabela 10 - Comparação entre diferentes pré-tratamentos.

Pré-tratamento	Temp. (ºC)	Tempo (min)	pH	Conversão da fermentação (%)
Água quente (alta pressão)	170	46	4,1	32
Água quente (alta pressão)	200	10	3,6	61
Vapor	200	10	3,2	79
Vapor	220	2	4,2	85

Fonte: Amarasekara, 2013.

Devido aos baixos rendimentos obtidos, foram realizadas simulações utilizando as mesmas condições anteriores, porém com a concentração de açúcar (s) de 50 kg/m^3.

Os rendimentos obtidos de etanol e de xilitol foram os mesmos obtidos no “caso base”, que estão demostrados nas Figuras 5 e 6. Porém, de acordo com a Tabela 11, quando foi realizada a variação da concentração inicial de biomassa e o tempo, os rendimentos mudaram.

Foi observado na Tabela 11, que com as concentrações iniciais de biomassa de 0,15, 0,20 e 0,25 kg/m^3, ambas com 250 h de fermentação, foi possível obter uma conversão em etanol economicamente viável, sendo elas de 8,25%, 8,19% e 8,24% (em base volumétrica) respectivamente.

Mesmo obtendo três conversões economicamente viáveis, o tempo de fermentação de 250 h é muito alto quando comparado com o tempo típico de fermentação de uma batelada, que é de aproximadamente 36 h (SILVA, 2011). Esse alto tempo de fermentação pode ser explicado pelo fato de a cinética de consumo e produção de produtos pelo microrganismo possuir característica relativamente lenta. Uma fermentação muito longa acarreta em problemas econômicos e operacionais. Em termos econômicos, têm-se maiores gastos com energia, com mão-de-obra, manutenção das dornas, entre outros. Já em termos operacionais pode-se ter a contaminação do microrganismo uma vez que com um alto tempo de fermentação

fica dificulta a manutenção de um ambiente estéril, assim como, a sobrecarga e também o desgaste desse microrganismo. Nessas condições de tempo de fermentação, para que seja possível ter uma produtividade de etanol economicamente viável, uma alternativa seria aumentar o número ou volumes de dornas de fermentação, a fim de aumentar o volume de biomassa a ser fermentado.

Tabela 11 - Conversão de etanol e xilitol para diferentes concentrações de biomassa e tempo de reação, com s = 50 kg/m^3.

x_0 (kg/m^3)	t (h)	E (% vol)	Xy (% vol)
0,05	50	0,085	0,003
	100	0,26	0,01
	150	0,64	0,02
	200	1,45	0,06
	250	3,16	0,13
0,10	50	0,17	0,007
	100	0,53	0,02
	150	1,29	0,05
	200	2,90	0,12
	250	6,33	0,27
0,15	50	0,25	0,01
	100	0,79	0,03
	150	1,93	0,08
	200	4,35	0,18
	250	8,25	0,35
0,20	50	0,34	0,01
	100	1,06	0,04
	150	2,58	0,11
	200	5,80	0,25
	250	8,19	0,35
0,25	50	0,42	0,02
	100	1,32	0,05
	150	3,23	0,13
	200	7,26	0,31
	250	8,24	0,35

Fonte: Próprio autor.

Outra alternativa o para aumento de produtividade seria aumentar a produtividade e velocidade do microrganismo utilizado, ou seja, encontrar uma condição de temperatura e pH, por exemplo, em que ele apresente uma taxa de consumo de substrato mais elevada. É possível também investigar que rota

metabólica este microrganismo está usando, e, como poderia o fazer produzir mais rápido, com taxas de consumo de substrato maiores, diminuindo assim o tempo de fermentação. É importante destacar que é possível aumentar a taxa de consumo de substrato, mas no final esse substrato poderá ser todo convertido em xilitol, o que não nos interessa. Portanto, alterar a engenharia genética do microrganismo a fim de favorecer a taxa de produção de etanol e diminuir a taxa de produção de xilitol pode ser uma alternativa.

Também foi avaliada a sensibilidade dos parâmetros do modelo para o caso com s = 50 kg/m^3. Os resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros $\boldsymbol{q_s}$, $\boldsymbol{q_E}$ e $\boldsymbol{q_{Xy}}$ (conforme Tabela 5), com $\boldsymbol{s}$ = 50 kg/m^3, $\boldsymbol{x_0}$ = 0,04 kg/m^3 e $\boldsymbol{t}$= 250 h.

q_s = 1,4, q_E = 1,8, q_{Xy} = 0,15 (kg/kg/h)		q_s = 0,014, q_E = 0,018, q_{Xy} = 0,0015 (kg/kg/h)	
	Rendimento (% vol)		Rendimento (% vol)
Etanol	8,17	Etanol	0,25
Xilitol	0,35	Xilitol	0,01

Fonte: Próprio autor.

Foi observado que, ao aumentar as taxas específicas de produção de etanol e de xilitol e a taxa específica de consumo de substrato, foi possível obter um rendimento de etanol de 8,17%, tornando assim o processo economicamente viável.

Por fim, foi avaliada a sensibilidade dos parâmetros para o caso com maior rendimento encontrado na Tabela 11, denominado “caso viável” (E_V = 8,25%), com s= 50 kg/m^3. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Nesse caso, de acordo com a Tabela 13, foi possível observar que ao variar as taxas específicas o rendimento de etanol não variou.

Mesmo com a obtenção de um rendimento viável operacionalmente, ao se realizar o aumento das taxas específicas, não é possível garantir que na prática se consiga chegar nessas condições. Isso porque o microrganismo pode apresentar um comportamento diferente na fermentação do que o obtido na simulação.

Tabela 13 - Resultados das análises de sensibilidade dos rendimentos dos produtos com variações dos parâmetros $\boldsymbol{q_s}$, $\boldsymbol{q_E}$ e $\boldsymbol{q_{Xy}}$ (conforme Tabela 6), para o "caso viável", com $\boldsymbol{s}$ = 50 kg/m^3, $\boldsymbol{x_0}$ = 0,15 kg/m^3 e $\boldsymbol{t}$= 250 h.

q_s = 1,4, q_E = 1,8, q_{Xy} = 0,15 (kg/kg/h)		q_s = 0,014, q_E = 0,018, q_{Xy} = 0,0015 (kg/kg/h)	
Rendimento (% vol)		Rendimento (% vol)	
Etanol	8,25	Etanol	0,94
Xilitol	0,35	Xilitol	0,04

Fonte: Próprio autor.

O aumento utilizado da magnitude dos parâmetros foi de 10 vezes o valor original de cada taxa, porém o comportamento do microrganismo pode atingir o rendimento de produção (8% em base volumétrica) aumentando apenas 2 vezes as taxas, por exemplo.

5.3 Limitações

O presente trabalho apresentou algumas limitações relacionadas à metodologia utilizada.

Ao longo da revisão bibliográfica, foram localizados poucos dados referentes à efluentes líquidos e resíduos sólidos típicos de agroindústrias que apresentassem uma alta concentração de açúcares. Dessa forma as simulações ficaram limitadas a apenas um resíduo sólido encontrado.

Foi utilizada apenas uma referência (artigo), de onde foram retirado o dados de caracterização do resíduo, do modelo, dos parâmetros e das condições iniciais utilizadas para as simulações. O mais indicado seria a utilização de mais de uma referência, porém existe a dificuldade de encontrar dados que caracterizem completamente a biomassa e que tenha dados dos modelos cinéticos utilizados.

Foi utilizado um modelo cinético relativamente simplificado, onde se utilizou apenas quatro equações, sendo elas a taxa de crescimento, o consumo de substrato, a produção de etanol e a produção de xilitol.

A ausência de dados numéricos no artigo utilizado impossibilitou a comparação quantitativa dos resultados obtidos com os resultados da bibliografia. Isso porque os autores já colocaram os parâmetros cinéticos direto no artigo, não

mostrando a simulação e as curvas utilizadas para a obtenção desses parâmetros. Assim ficou impossibilitada uma possível comparação entre o método de estimação de parâmetros utilizado pelo autor e o método utilizado pelo simulador EMSO.

A faixa de extrapolação dos parâmetros da análise de sensibilidade foi escolhida arbitrariamente, o que não garante que seja realmente possível chegar naquelas condições.

Os parâmetros foram variados todos em conjunto em relação aos seus limites superiores e inferiores (Conforme Tabela 6), entretanto seria mais rigoroso, do ponto de vista científico, elaborar uma matriz de experimentos, ou seja, um planejamento de experimentos, a fim de se obter uma superfície de resposta para encontrar o ponto ótimo de produtividade. Porém a falta de tempo hábil dificultou a realização desse planejamento de uma forma mais rigorosa.

6 CONCLUSÃO

O resíduo da poda de oliveiras se mostrou adequado para ser utilizado como matéria-prima para a produção de etanol de segunda geração.

Em todas as condições e variações utilizadas, foi possível converter tal resíduo em etanol. Sendo que o processo se mostrou economicamente viável apenas nas condições de concentração de substrato de 50 kg/m^3, tempo de fermentação de 250 h e concentração inicial de biomassa de 0,15, 0,20 e 0,25 kg/m^3, tendo rendimentos de etanol de 8,25%, 8,19% e 8,24% respectivamente.

Embora com algumas limitações, destacadas no texto, a metodologia utilizada se mostrou adequada para a simulação computacional da produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos de podas de oliveiras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARASEKARA, A. S. **Handobok of cellulosica ethanol**. 1. ed. Beverly: Scrivener Publishing – Wiley, 2013. 608p.

BATSTONE, D. J., et al. The IWA Anaerobic digestion model nº 1 (ADM1). **Water Science and Technology,** v.45, n.10, p.65-73, mês 2002. Disponível em: <www.researchgate.net>. Acesso em: 15 abr. 2015.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No.1 (ADM1). **Water Sciences and Technology**, v.47, n.12, p.199-206, mês 2003. Disponível em: <www.researchgate.net>. Acesso em: 15 abr. 2015.

BORGES, F. C. **Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada**. 2010. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CANETTIERI, E. V. **Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida de resíduos florestais de eucalipto.** 2004. 146p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2004.

CHANDEL, A. K., et al. Bioconversion of *Saccharum spontaneum* (wild sugarcane) hemicellulosic hydrolysate into etanol by mono and co-cultures of *Pichia stripitis* NCIM3498 and thermotolerant *Saccharomyces cerevisae*-VS3524. **New Biotechnol**, v.28, n.6, p.593-599, Oct. 2011. Disponível em: <www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em: 16 abr. 2015.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. 733p.

COUTINHO, E.F.; CARLOTTO, F. CAPPELLARO, T.H. **Sistemas de produção: Cultivo de Oliveira (Olea europaea L.)**. Embrapa Clima Temperado, Pelotas-RS, 2009. 125 p.

HICKERT, L. R. **Bioconversão de hidrolisados de casca de arroz e soja a etanol e xilitol por leveduras.** 2014. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HOOGWIJK, M., et al. Exploration of the ranges os the global potencial of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n.2, p. 119-133, Dec. 2003. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 21 abr. 2015.

HUANG, H. J. et al. Process modeling and analysis of pulp mil-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 101, p.624-631, Sep. 2010. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 04 jun. 2015.

KAMALI, M., KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.114 , p.326-342, Jun. 2015. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 06 dez. 2015.

KIM, J.; YUN, S. Discovery of Cellulose as a Smart Material. **Macromolecules**, v.39, n.12, p.4202-4206, May 2006. Disponível em: < www.mne.psu.edu>. Acesso em: 21 abr. 2015.

LIMA, U. A. **Biotecnologia industrial – Processos fermentativos e enzimáticos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2001. 593p.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis: Volume 1.** 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 587p.

MATEO, S. et al. Ethanol and xylitol production by fermentation of acid hydrolysate from olive pruning with *Candida tropicalis* NBRC 0618. **Bioresource Technology**, v. 190, p.1-6, Apr. 2015. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 03 ago. 2015.

MENDES, C. V. T. et al. Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, p.197-207, Jun. 2009. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 04 jun. 2015.

NEVES, M. A., et al. State of the art and future trends of bioethanol production. **Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology**, v.1, n.1, p.1-14, Apr. 2007. Disponível em: <www.researchgate.net>. Acesso em: 24 abr. 2015.

NOGUEIRA, L. A. H.; SILVA, E. E. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. Brasília: ANEEL, 2000. 144p.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova,** v.33, n.7, p.1549-1558, Jul. 2010.

OLOFSSON, K.; BERTILSSON, M.; LIDÉN, G. A short review on SSF – an interesting process option for etanol production from lignocellulosic feedstocks. **Biotechnology for Biofuels**, v.1, n.7, p.1-14, May 2008. Disponível em: <www.biotechnologyforbiofuels.com>. Acesso em: 24 abr. 2015.

PEREIRA, F. C. **Avaliação da capacidade de bioconversão de hexoses e pentoses em bioetanol por *Spathaspora arborariae*.** 2010. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos: Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Blucher, 2005. 198p.

REGINATTO, V., et al. Avaliação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação utilizando ensaios cinéticos. **Acta Sci. Technol**, v.30, n.1, p.49-55, 2008. Disponível em: <www.periodicos.uem.br>. Acesso em: 02 out. 2015.

SILVA, J. S. **Produção de Álcool na Fazenda**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2011. 390p.

SOARES, R. P. **Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos.** 2003. 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SOCCOL, C., et al. Bioethanol from lignocelluloes: status and perspectives in Brazil. **Bioresourse Technol**, v.101, p.4820-4825, Nov. 2010. Disponível em: <www.elsevier.com>. Acesso em: 15 abr. 2015.

STAMATELATOU, K., et al. Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. **Water Science and Technology**: v.54, n.4, p.149-156, Jun. 2006. Disponível em: <www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acesso em: 03 mai. 2015.

STAMBUK, B. U., et al. Brazilian potencial for biomass ethanol: Challenge of using hexose and pentose co-fermenting yeast strains. **J. Scient. Ind. Research**, v.67, p.918-926, Nov. 2008. Disponível em: <www.biomedcentral.com>. Acesso em: 15 abr. 2015.