

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS CACHOEIRA DO SUL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Renan de Oliveira Ferreira

**ANÁLISE ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE
SEGUNDA GERAÇÃO POR MEIO DA HIDRÓLISE DE BIOMASSAS
EM UM EQUIPAMENTO MULTIPROPÓSITO**

Cachoeira do Sul, RS
2019

Renan de Oliveira Ferreira

**ANÁLISE ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE SEGUNDA
GERAÇÃO POR MEIO DA HIDRÓLISE DE BIOMASSAS EM UM EQUIPAMENTO
MULTIPROPÓSITO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Leone Zobot

Cachoeira do Sul, RS
2019

Renan de Oliveira Ferreira

**ANÁLISE ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE SEGUNDA
GERAÇÃO POR MEIO DA HIDRÓLISE DE BIOMASSAS EM UM EQUIPAMENTO
MULTIPROPÓSITO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Aprovado em ____ de dezembro de 2019

Prof. Dr. Giovani Leone Zobot (UFSM)
(Orientador)

Prof. Dr. Charles Rech (UFSM)

Prof. Dr. Cristiano Frandalozo Maidana (UFSM)

Cachoeira do Sul, RS
2019

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho ocorreu, principalmente pelo auxílio, compreensão e dedicação de várias pessoas. Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste estudo e, de maneira especial, agradeço:

-aos meus pais José Osmar Ferreira e Carmem Lúcia de Oliveira Ferreira e avós Carminda e Eva por todo o carinho, amor, apoio, e educação que me deram, sempre presentes em minha vida, sem eles eu não seria nada, pois foram de fundamental importância nessa minha caminhada;

-aos meus irmãos Guilherme de Oliveira Ferreira e Raíssa de Oliveira Ferreira, que sempre estiveram do meu lado para me ajudar no que eu precisasse, sempre me apoiando;

-ao meu orientador Giovani Leone Zobot, por ser essa pessoa única, que tive o prazer de ter como meu professor, orientador e amigo, que sempre me auxiliou quando necessitei, independente do momento;

-à minha namorada Renata Protto, que mesmo no final dessa trajetória fez muita diferença, sempre esteve ao meu lado, acreditando em mim, me apoiando e incentivando, se fez paciente nesta reta final e me proporcionou bons momentos de alegria;

-ao meu colega de apartamento Norton Marozo por sempre me apoiar e estar junto comigo durante os altos e baixos que passamos no curso.

-aos integrantes do Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE), em especial ao Norton, Jefferson e Estevão, por serem grandes amigos e companheiros, sempre fornecendo a ajuda necessária;

-ao Vinicius Mainardi por me disponibilizar o equipamento de medição utilizado neste estudo, que foi essencial para a concepção do estudo.

-ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por me possibilitar fazer parte do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica, auxiliando o meu desenvolvimento pessoal e minha formação;

-à Universidade Federal de Santa Maria campus Cachoeira do Sul, por me proporcionar um estudo de qualidade e gratuito, e a todos os seus integrantes que de alguma forma fizeram parte dessa minha trajetória;

Enfim a todos àqueles que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e que fazem parte da minha vida, o meu muito obrigado.

A competitividade de um país não começa nas indústrias ou nos laboratórios de engenharia. Ela começa na sala de aula.

(Lee Iacocca)

RESUMO

ANÁLISE ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO POR MEIO DA HIDRÓLISE DE BIOMASSAS EM UM EQUIPAMENTO MULTIPROPÓSITO

AUTOR: Renan de Oliveira Ferreira
ORIENTADOR: Giovani Leone Zabot

Neste trabalho de conclusão de curso foram coletados dados de hidrólise subcrítica de casca e palha de soja em um equipamento multipropósito para processamento de biomassas agrícolas em alta pressão e dados referentes à fermentação dos açúcares e destilação a fim de possibilitar a análise energética para a produção de bioetanol. Com os dados coletados, o objetivo foi calcular a energia gasta em cada etapa de produção de etanol de segunda geração em escalas laboratorial e industrial e avaliar a viabilidade energética das rotas utilizadas. A análise energética é necessária para definir se é rentável a produção de biocombustível pela rota tecnológica escolhida de hidrólise utilizando água pressurizada em condições subcríticas. Leis de conservação de massa e energia foram aplicadas e os cálculos foram desenvolvidos com o uso de softwares matemáticos. As análises foram realizadas para três diferentes casos, dois em escala laboratorial e um em escala piloto. Ambos os casos em escala laboratorial se mostraram inviáveis. Já no caso da escala piloto, este se mostrou viável se forem realizadas 78 hidrólises por dia, a partir do uso de reatores com volumes internos acima de 106 mL e de 178 mL, para a condição de maior rendimento e menor rendimento de fermentação, respectivamente.

Palavras-chave: Hidrólise subcrítica. Análise Energética. Bioetanol. Soja.

ABSTRACT

ENERGY ANALYSIS OF SECOND-GENERATION BIOETHANOL PRODUCTION AFTER BIOMASS HYDROLYSIS IN A MULTIPURPOSE EQUIPMENT

AUTHOR: Renan de Oliveira Ferreira

ADVISOR: Giovani Leone Zobot

In this work data of hydrolysis of soybean hull and straw and data related to sugar fermentation and distillation were collected in order to enable energy analysis for bioethanol production. For hydrolysis, a multipurpose equipment was used for processing high pressure agricultural biomass. With the collected data, the objective was to calculate the energy spent in each stage for production of second-generation ethanol at laboratory and pilot scales and evaluate the energy viability of the routes used in the study. Energy analysis is needed to define whether biofuel production is profitable by the selected technological route of hydrolysis using subcritical water. Mass and energy conservation laws were applied in the calculations with the aid of mathematical softwares. The analyzes were performed for three different cases, two at laboratory scale and one at pilot scale. Both cases at the laboratory scale demonstrated to be unfeasible. In the case of the pilot scale, this demonstrated to be viable if 78 hydrolyses per day are performed, using reactors with internal volumes above 106 mL and 178 mL, for the condition of higher yield and lower yield respectively.

Keywords: Subcritical hydrolysis. Energy analysis. Bioethanol. Soy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	OBJETIVO GERAL	8
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	10
2.2	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	11
2.3	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA	12
2.4	HIDRÓLISE SUBCRÍTICA	13
2.5	FERMENTAÇÃO	14
2.6	BALANÇO ENERGÉTICO	15
3	METODOLOGIA	16
3.1	EQUIPAMENTO MULTIPROPÓSITO	16
3.2	FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL	18
3.3	PRÉ-TRATAMENTO	18
3.4	HIDRÓLISE	19
3.5	FERMENTAÇÃO E DESTILAÇÃO	23
3.6	MEDIÇÕES	23
3.7	CÁLCULO DA ANÁLISE ENERGÉTICA	24
4	RESULTADOS	27
4.1	PRIMEIRO CASO	27
4.2	SEGUNDO CASO	32
4.3	TERCEIRO CASO	34
5	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Classificação dos biocombustíveis	11
Figura 2-Equipamento multipropósito utilizado no estudo.	17
Figura 3-Fluxograma das etapas para produção do bioetanol	18
Figura 4-Moinho de facas da marca Solab modelo SL-30	19
Figura 5-Fluxograma do equipamento.....	20
Figura 6-Bomba de alta pressão Jasco PU-4087	21
Figura 7-Banho maria Solab SL-150.....	21
Figura 8-Quadro de controle com o controlador Coel K49e	22
Figura 9-Reator envolto na manta aquecedora	23
Figura 10-Medidor de consumo elétrico modelo GM86	24
Figura 11-Consumo percentual de cada equipamento usado na hidrólise subcrítica ...	32
Figura 12-Consumo energético da condição de maior rendimento	39
Figura 13-Consumo energético da condição de menor rendimento	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-Massa de palha de soja	27
Quadro 2-Massa de casca de soja	27
Quadro 3-Consumo energético do moinho	29
Quadro 4-Consumo energético do banho maria	29
Quadro 5-Consumo energético da bomba	29
Quadro 6-Consumo energético da manta de aquecimento	29
Quadro 7-Consumo energético para produção de 84 mL de hidrolisado	30
Quadro 8-Consumo da manta sem o banho de pré-aquecimento	33
Quadro 9-Consumo da manta de aquecimento para o reator de 100 mL	35
Quadro 10-Consumo da bomba de pressurização para o reator de 100 mL	35
Quadro 11-Consumo energético reator 50 mL (12 min)	35
Quadro 12-Consumo energético reator 100 mL (12 min)	36
Quadro 13-Consumo MJ/L de etanol	37
Quadro 14-Estimativa de consumo em escala piloto	38
Quadro 15-Comparação dos balanços energéticos entre os três casos	42

LISTA DE SÍMBOLOS

m_{ent}	Massa total que entra no sistema;
m_{sai}	Massa total que sai do sistema;
$\Delta m_{sistema}$	Varição líquida da massa no sistema;
E_{ent}	Energia total que entra no sistema;
E_{sai}	Energia total que sai do sistema;
$\Delta E_{sistema}$	Varição de energia massa do sistema;
E_{ent}	Energia total que entra no sistema;
E_{sai}	Energia total que sai do sistema;
Q_{ent}	Calor total que entra no sistema;
Q_{sai}	Calor total que sai do sistema;
W_{ent}	Trabalho total que entra no sistema;
W_{sai}	Trabalho total que sai do sistema;
$E_{massa,ent}$	Energia devido ao fluxo de massa total que entra no sistema;
$E_{massa,sai}$	Energia devido ao fluxo de massa total que sai do sistema.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande demanda de energia, sendo boa parte dela proveniente de combustíveis fósseis. Os combustíveis fósseis são finitos e emitem grande quantidade de dióxido de carbono, que é altamente prejudicial para a atmosfera terrestre, sendo um dos principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e aquecimento global (DRUMM et al., 2013). Uma alternativa para reduzir o consumo dos combustíveis fósseis, e suas consequências, é a utilização de energias renováveis.

Dentre as energias renováveis estão os biocombustíveis, que são obtidos a partir de matéria-prima biológica (BILDIRICI, 2017). Os biocombustíveis são divididos em quatro gerações, que basicamente se diferem em relação a quais as matérias-primas são utilizadas para a obtenção do biocombustível (SALADINI et al., 2016). A segunda geração é uma das alternativas para produção de biocombustível, pois biomassas lignocelulósicas podem ser hidrolisadas em açúcares para produção do bioetanol, por meio de fermentações (BALAT, 2011).

Uma opção de processamento prévio à fermentação é a hidrólise. Dentre os métodos de hidrólise, aquela que utiliza água sub ou supercrítica, com pressão e temperatura elevadas favorece a dissociação do arranjo molecular da celulose e da lignocelulose em um arranjo mais simples de açúcares fermentescíveis (CARDENAS-TORO et al., 2014). Entretanto, apesar de vários estudos científicos, um desafio é verificar se essa etapa de hidrólise é energeticamente viável, visto que se faz necessária a utilização de equipamentos com grande potencial de consumo energético.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral realizar a análise energética da produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos agroindustriais usando hidrólise subcrítica como etapa de dissociação do material lignocelulósico das biomassas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar dados disponíveis na literatura científica sobre a produção de bioetanol de segunda geração;
- Reunir informações sobre os equipamentos utilizados nas diferentes etapas do processo;

- Quantificar a energia gasta em todas as etapas do processo de obtenção do bioetanol por meio de balanços de energia e verificar se é viável a sua produção pela rota proposta;
- Determinar qual etapa que consome maior quantidade de energia, e avaliar a proposição de alternativas de redução deste consumo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente a produção de biocombustíveis vem recebendo grande atenção de pesquisadores por serem provenientes de fontes renováveis de energia e menos poluentes. Destacam-se o biodiesel e o bioetanol obtidos de fontes vegetais. Com relação ao bioetanol, este já vem sendo produzido em alguns países a partir da fermentação de açúcares fermentescíveis (LEMOS e STRADIOTTO, 2012).

Para Cortez et. al. (2008), resíduos vegetais são considerados um tipo de biomassa e podem ser produzidos no campo por meio das atividades da colheita dos produtos agrícolas ou nas indústrias por meio de processamento, sendo então chamados de resíduos agroindustriais. O Brasil é considerado um grande produtor agrícola, devido a várias razões, como sua grande área cultivável, condições climáticas favoráveis ao cultivo de diversos produtos e tecnologia disponível.

Nos últimos anos a área plantada e a produção agrícola tiveram um crescimento importante. A produção agrícola gera grande quantidade de resíduos que podem ser aproveitados energeticamente, em usos na ração animal e nas áreas de medicina e fertilizantes. Os resíduos agrícolas são constituídos basicamente de palha, folhas e caules, e têm poder calorífico médio de 15,7 MJ/kg de matéria seca (CORTEZ et al. 2008).

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Segundo Silva (2010), em geral, denomina-se biomassa qualquer matéria de origem vegetal que dispõe de bioenergia e que pode ser processada para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Para Cortez et. al. (2008), a obtenção de biomassa lignocelulósica pode se dar através de vegetais lenhosos, como a madeira e seus resíduos, ou vegetais não lenhosos, como resíduos agrícolas ou industriais. O Brasil é um grande produtor florestal e agrícola. Conseqüentemente, isso acarreta em grande produção de resíduos lignocelulósicos, matéria prima para a produção de biocombustíveis, sendo considerado um recurso renovável, abundante e de baixo custo, que pode ser utilizado para obtenção de bioetanol.

A biomassa lignocelulósica tem uma estrutura rígida, composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, variando as proporções conforme o tipo de matriz vegetal, sendo em média 70% da massa composta por polissacarídeos. (CANILHA et al., 2013; LEE, 1997). Estes polissacarídeos (celulose e hemicelulose) têm um alto teor de açúcares, que a partir

de determinados processos, são dissociados em cadeias menores e utilizados nos processos de fermentação e destilação para obtenção do bioetanol (CANILHA et al., 2013).

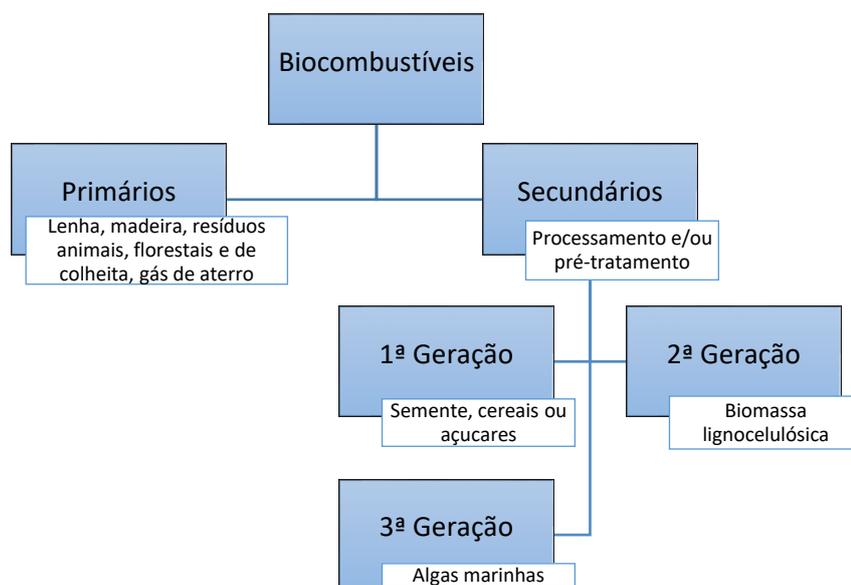
Como mostra Santos (2012) em seu estudo, com base na grande disponibilidade de resíduos agroindustriais, foi estimado que possam ser gerados, a partir de biomassa lignocelulósica residual, cerca de 491 bilhões de litros de biocombustível. Destes resíduos, atualmente os mais promissores, são as palhas de arroz, de trigo e milho, o bagaço da cana de açúcar, dentre outros.

Ainda que os resíduos sejam destinados à cogeração de energia, produção de ração animal, fertilizantes, ou na área medicinal, uma grande parcela desses resíduos é inutilizada, tornando-se um excedente. Para ter um exemplo, nos Estados Unidos cerca de 90% da palha de milho proveniente de atividades agrícolas, é deixada no campo, o que torna atrativo a produção de bioetanol a partir dessas matérias primas (BANERJEE et al., 2010; SANTOS, 2012).

2.2 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

A produção dos biocombustíveis tem como ideia principal uma estratégia de substituição dos combustíveis oriundos do petróleo. Eles são obtidos facilmente a partir de biomassas vegetais, encontradas em abundância na natureza. (BALAT e BALAT, 2009; FARIAS, 2014). A Figura 1 apresenta as classificações dos biocombustíveis.

Figura 1-Classificação dos biocombustíveis



Fonte: Adaptado de Nigam e Singh (2011).

Os biocombustíveis primários não necessitam de nenhum tipo de processamento ou pré-tratamento para preparar a matéria prima, isto é, eles são empregados *in natura*, como por exemplo a utilização de lenha para obtenção de energia. Já os secundários, podem ser subdivididos com base na matéria prima empregada, e exigem um processamento e/ou pré-tratamento para permitir a obtenção do combustível. (FARIAS, 2014; NIGAM e SINGH, 2011).

O etanol de segunda geração é um combustível renovável produzido a partir de biomassa lignocelulósica. Segundo Lorenzi (2018), o etanol é extraído das fibras de um vegetal. Tomando como exemplo a cana de açúcar, que é a principal matéria prima para produção de etanol de primeira geração no Brasil, o etanol de segunda geração é obtido por meio do processamento do bagaço da cana-de-açúcar após a extração do caldo usado para produção do etanol de primeira geração, isto é, é utilizado o resíduo da cana para a produção o etanol de segunda geração. Nesta geração de biocombustíveis, a sustentabilidade para a produção está muito presente, visto que a matéria-prima utilizada é um resíduo, que é não-comestível, barato e está disponível em abundância. Logo, torna-se muito atraente utilizá-la como uma fonte barata para produção de biocombustíveis (ALALWAN et al., 2019). Segundo Alalwan et al. (2019), o bioetanol de segunda geração é um biocombustível sustentável, em que é realizada a conversão da biomassa em produtos químicos e biocombustível por meio de diferentes rotas tecnológicas. Essa conversão é basicamente a quebra de açúcares complexos em açúcares mais simples.

Segundo McMillan (1994) e Mosier (2005), o bioetanol pode ser produzido de biomassas vegetais que contenham lignocelulose, a partir de quatro etapas. A primeira etapa é o pré-tratamento, com o intuito de proporcionar a desorganização do complexo lignocelulósico, seguida pela hidrólise da celulose e hemicelulose dos materiais lignocelulósicos em açúcares fermentescíveis. A terceira etapa é a fermentação destes açúcares e, por fim, é realizada a destilação desse subproduto, produzindo o etanol.

2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A conversão da maioria dos materiais lignocelulósicos à etanol a partir da celulose requer pré-tratamento antes da hidrólise dos polissacarídeos. O objetivo do pré-tratamento é destruir a estrutura celular das plantas, favorecendo a separação das frações de celulose, hemicelulose e lignina, de modo a permitir as operações posteriores (ROSA e GARCIA, 2009). Para Balat, Balat e Öz (2008), um pré-processamento pode ser considerado adequado, se

melhorar a produção de açúcares fermentescíveis, facilitar a conversão de açúcares complexos em açúcares simples, inibir a produção de compostos que impossibilitem a fermentação, ser ambientalmente correto e economicamente viável.

Na etapa de hidrólise, fatores físico-químicos, estruturais e composicionais dificultam a hidrólise da celulose e da lignocelulose. Por conta dessas características, é necessário um pré-tratamento da biomassa para facilitar o acesso à celulose durante a etapa de produção dos açúcares fermentescíveis na hidrólise (MOSIER et. al., 2005).

De acordo com Sun e Cheng (2002), um pré-tratamento mecânico pode garantir a qualidade do próximo processo, por meio de moagem da biomassa, diminuindo o tamanho da partícula da matriz vegetal, aumentando assim a área de superfície da biomassa, reduzindo o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, e alterando ou removendo a lignina da estrutura celular. O objetivo é facilitar o acesso do solvente à celulose e hemicelulose com um rendimento maior de açúcares e menor consumo de energia durante a hidrólise.

Existe também um pré-tratamento chamado de explosão de vapor, no qual a biomassa é submetida a um ambiente cheio de vapor, em condições de altas temperaturas, algo em torno de 180°C a 240°C, e altas pressões, durante um certo período de tempo, cerca de 2 a 30 minutos. Nestas condições o vapor d'água penetra na biomassa lignocelulósica e condensa, transformando-se em água líquida a alta temperatura no interior das fibras. Após esta etapa, é realizada a descompressão do recipiente, onde a água que está no interior no interior das fibras é rapidamente evaporada, ocasionando a ruptura na estrutura das fibras da biomassa, que por consequência facilita a acessibilidade do solvente na estrutura (MORI, 2015; TOMÊ 2014).

2.4 HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

A conversão da biomassa lignocelulósica em bioetanol é geralmente realizada por rotas químicas ou enzimáticas (SÁNCHEZ et.al., 2008; SPATARI et. al., 2010). Entretanto, existe outra alternativa considerada ambientalmente correta para a conversão de biomassa em açúcares fermentescíveis que utiliza uma rota termoquímica, chamada hidrólise supercrítica/subcrítica. Este método de hidrólise, utiliza como solvente a água, reduzindo assim a utilização de solventes orgânicos (XU et. al., 2015). Essa tecnologia hidrotérmica para a produção de bioetanol, além de reduzir a necessidade de solventes orgânicos para a conversão da biomassa em insumos de interesse, também realiza essa reação em um intervalo de tempo

inferior ao processo de hidrólise enzimática, sem contar que não gera resíduos tóxicos como os gerados por hidrólise ácida (ZHU et. al., 2013).

Segundo Cocero et al. (2018), em condições de alta pressão e alta temperatura, próximas do estado supercrítico da água ($P = 22 \text{ MPa}$ e $T = 374^\circ\text{C}$), a água passa a ser um solvente alternativo, facilitando a penetração do solvente (água) na estrutura lignocelulósica por conta de sua alta difusividade e baixa viscosidade. Isso a torna um ácido ou base, agindo como reagente, solvente e catalisador. Entretanto nessas condições de água supercrítica, a hidrólise da celulose produz grande quantidade de produto de fragmentação de glicose, como eritrose, furfural e outros produtos não fermentescíveis que não são de interesse para a produção do bioetanol (ZHAO et al. 2009).

Para Abaide et al. (2019), em hidrólises de biomassas lignocelulósicas, como a casca de arroz e a palha de arroz, condições de água subcrítica, ou seja, abaixo da temperatura e pressão crítica da água, são mais propícias para a obtenção dos açúcares fermentescíveis desejados. Em seu estudo, Abaide et al. (2019) utilizaram temperaturas e pressões que variaram, respectivamente de 180°C a 260°C e 22 MPa a 25 MPa . Dentre estas condições foi constatado que na condição de 220°C e 25 MPa foram obtidos os melhores resultados de concentração de açúcares fermentescíveis.

2.5 FERMENTAÇÃO

Segundo Hu, Wang e Yu (2004), a etapa de fermentação é a responsável por transformar os açúcares em álcoois. Entretanto, devido à grande diversidade de açúcares distintos presentes nas biomassas lignocelulósicas, tais como hexoses e pentoses, é necessária a escolha de micro-organismos capazes de converter esses açúcares em álcoois. As hexoses são facilmente fermentadas para produção de etanol. Já as pentoses, que não são fermentadas tão facilmente necessitam de um micro-organismo diferente, e mesmo assim seu rendimento é mais baixo.

Cardona, Quintero e Paz (2010) ressaltam que um micro-organismo muito utilizado para realizar a conversão da glicose em etanol e CO_2 é a *Saccharomyces cerevisiae*. Entretanto, este micro-organismo não é eficiente para a fermentação de pentoses. E para tal, faz-se necessário uma modificação genética das leveduras.

Segundo Bazoti et al. (2017), existem micro-organismos promissores para a produção de etanol, um exemplo é a levedura *Wickerhamomyces sp.* que é capaz de fermentar pentoses mesmo em condições com altas concentrações de inibidores, como por exemplo o ácido acético.

Isto abre uma perspectiva favorável para a produção de bioetanol de segunda geração a partir de hidrolisados sem a necessidade de remoção de inibidores.

2.6 BALANÇO ENERGÉTICO

Para Tânia e Jorge (2004), o balanço energético é a apuração da energia investida em um sistema de produção ou até mesmo de um país, como por exemplo o Balanço Energético Nacional (BEN), que é realizado anualmente e permite identificar se o país apresentou um saldo energético favorável. O balanço energético é considerado um dos indicadores mais apropriados para avaliar a viabilidade técnica de qualquer programa bioenergético (SÁ et al., 2013).

O balanço de massa e energia é muito importante em uma operação, pois é possível compreender os fluxos de massa e energia e identificar e quantificar o consumo de massa e energia gasto em cada etapa de um determinado processo, possibilitando otimizar a operação. O balanço energético deve ser determinado por medidas diretas dos parâmetros do sistema e, para seu cálculo, é feito o levantamento dos equipamentos utilizados, e os gastos energéticos do sistema de produção. Este processo é o elemento chave para as tomadas de decisões relativas à redução dos custos de produção do bioetanol, por meio da economia de energia e do aumento da eficiência no uso dos equipamentos (CAMPOS et al., 2004; SÁ et al., 2013).

Deste modo, o balanço de energia também pode ser utilizado para obter a quantidade de energia necessária para a produção de um litro de bioetanol. Para tanto, há a necessidade de verificar a demanda total de energia requerida no processo avaliado, fornecendo valores interessantes quando se deseja avaliar o consumo energético.

Vale a pena ressaltar que a análise energética é realizada a partir de balanços de massa e energia, respeitando a primeira lei da termodinâmica, também conhecida como o princípio da conservação de energia. Segundo Çengel e Ghajar (2012), esta lei estabelece que a energia não pode ser criada nem destruída durante um processo, podendo apenas mudar de forma.

Embora a tecnologia de hidrólise subcrítica como uma das etapas para produção de bioetanol seja promissora, alguns desafios ainda precisam ser vencidos para a realização do processo em escalas maiores. Um dos desafios é o aumento da conversão de celulose e hemiceluloses em açúcares fermentescíveis. Outro desafio é verificar se as etapas do processo são energeticamente viáveis, visto que se faz necessária a utilização de equipamentos com um grande potencial de consumo energético.

3 METODOLOGIA

Este estudo iniciou-se com a delimitação das etapas necessárias e dos equipamentos para a produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassas lignocelulósicas. Neste capítulo são descritos quais os métodos e materiais utilizados durante as etapas de produção do bioetanol e também como foram realizados os cálculos energéticos.

3.1 EQUIPAMENTO MULTIPROPÓSITO

As hidrólises da biomassa foram realizadas, seguindo um plano de operação padrão, em um equipamento multipropósito, como pode ser visto na Figura 2, construído no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE), localizado no prédio 3 da Universidade Federal de Santa Maria – Campus Cachoeira do Sul / RS.

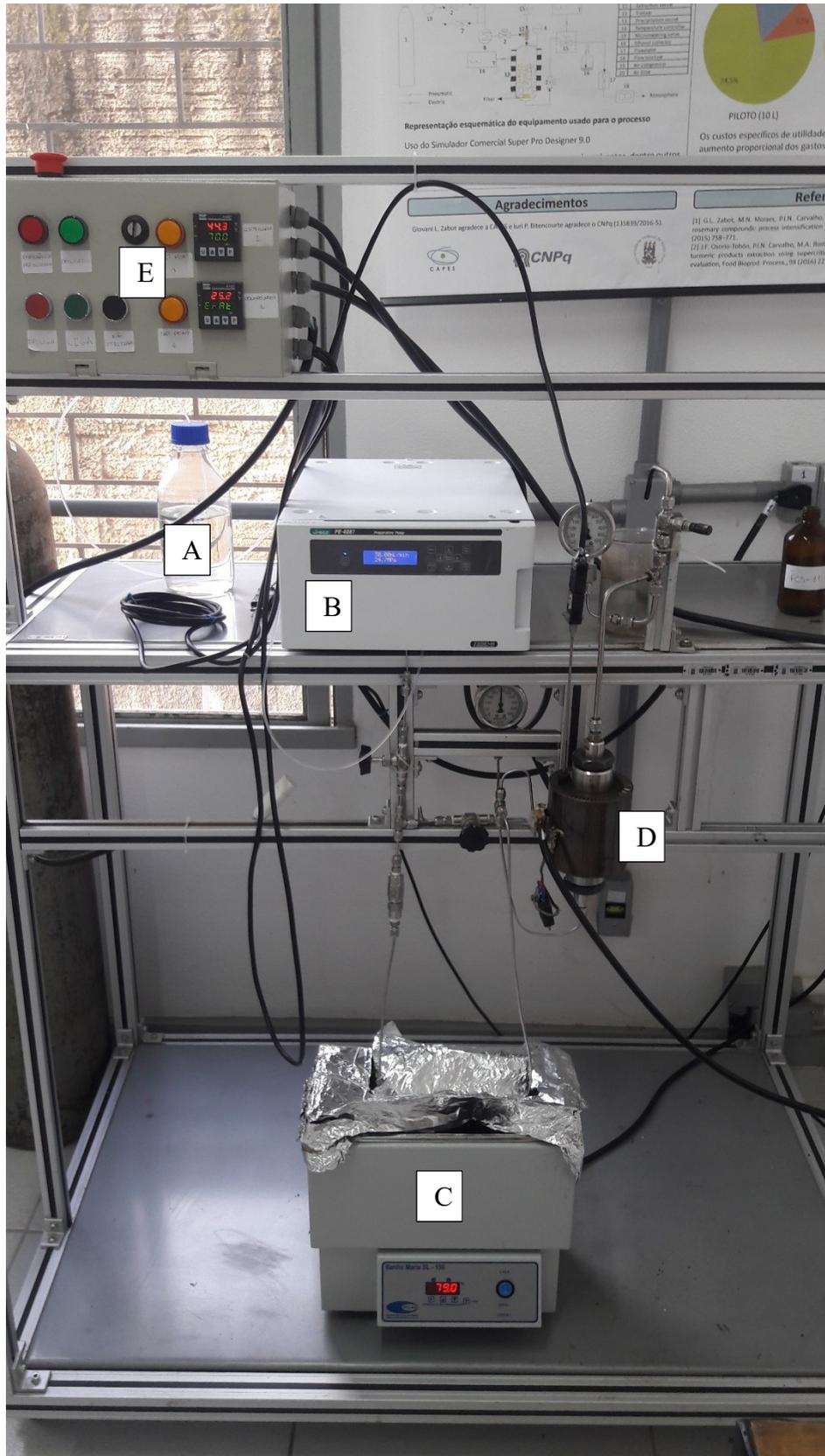
Os componentes que constituem o equipamento estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1-Lista de materiais e peças

Item	Material/Peça	Quantidade
1	Tubulação de aço inox com 3,17mm de diâmetro	-
2	Tubulação de aço inox com 1,58mm de diâmetro	-
3	Válvula de bloqueio	1 un.
4	Válvula de retenção (anti-retorno)	1 un.
5	Válvula micrométrica	1 un.
6	Válvula de alívio	1 un.
7	Manômetros	3 un.
8	Banho maria	1 un.
9	Bomba de deslocamento positivo de alta pressão	1 un.
10	Reator de aço inox 316 L	1 un.
12	Controlador de temperatura	1 un.
13	Manta térmica	1 un.

Fonte: Autor.

Figura 2-Equipamento multipropósito utilizado no estudo: A) Reservatório de água; B) Bomba de alta pressão; C) Banho maria; D) Reator e manta aquecedora; E) Controlador de temperatura.

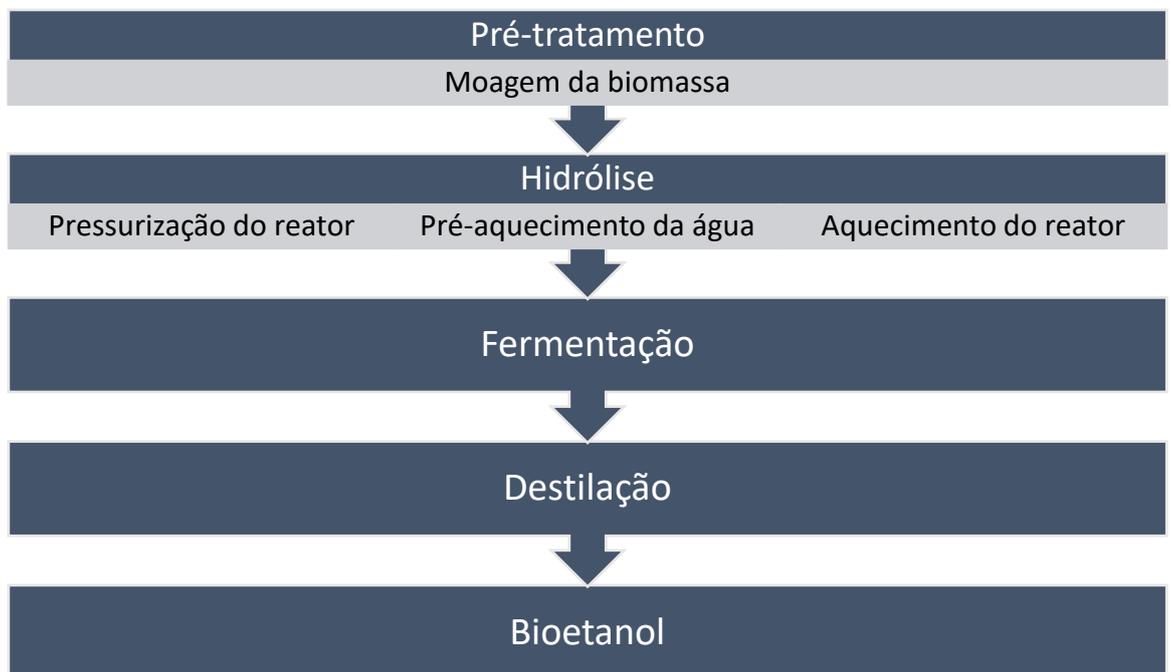


Fonte: Autor.

3.2 FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Foi realizado um fluxograma simplificado da rota termoquímica com o intuito de facilitar a divisão do consumo energético em cada etapa do processo de produção do bioetanol. A Figura 3 apresenta as etapas necessárias do processo. Para este estudo, utilizou-se resíduo da pré-limpeza da soja como biomassa lignocelulósica. O resíduo é formado por cascas, talos e grãos quebrados. Para facilitar, nomeou-se todo o resíduo como casca.

Figura 3-Fluxograma das etapas para produção do bioetanol



Fonte: Autor.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO

Com a finalidade de reduzir a granulometria da biomassa para facilitar a produção dos açúcares fermentescíveis durante a etapa de hidrólise, o pré-tratamento mecânico da biomassa foi realizado utilizando um moinho de facas da marca Solab modelo SL-30 com potência de 300 W, como pode ser visto na Figura 4.

Para o pré-tratamento das biomassas utilizadas, foram realizadas 40 moagens utilizando 10 g de matéria prima em cada moagem, dentre as 40 moagens, 20 foram utilizando a casca de soja e 20 utilizando a palha de soja. O tempo de cada moagem foi cronometrado, tomando como

referência para início o momento em que a matéria prima foi inserida no moinho, e para finalização da cronometragem o momento em que a matéria prima acabou de passar pelo moinho. Posteriormente foi calculada a média do tempo gasto para a moagem de cada matéria prima, estimando o tempo médio de moagem de 69,4 s para 10 g de casca de soja, e para 10 g da palha de soja, por exemplo, é necessário um tempo médio de moagem de 104,3 s.

Figura 4-Moinho de facas da marca Solab modelo SL-30



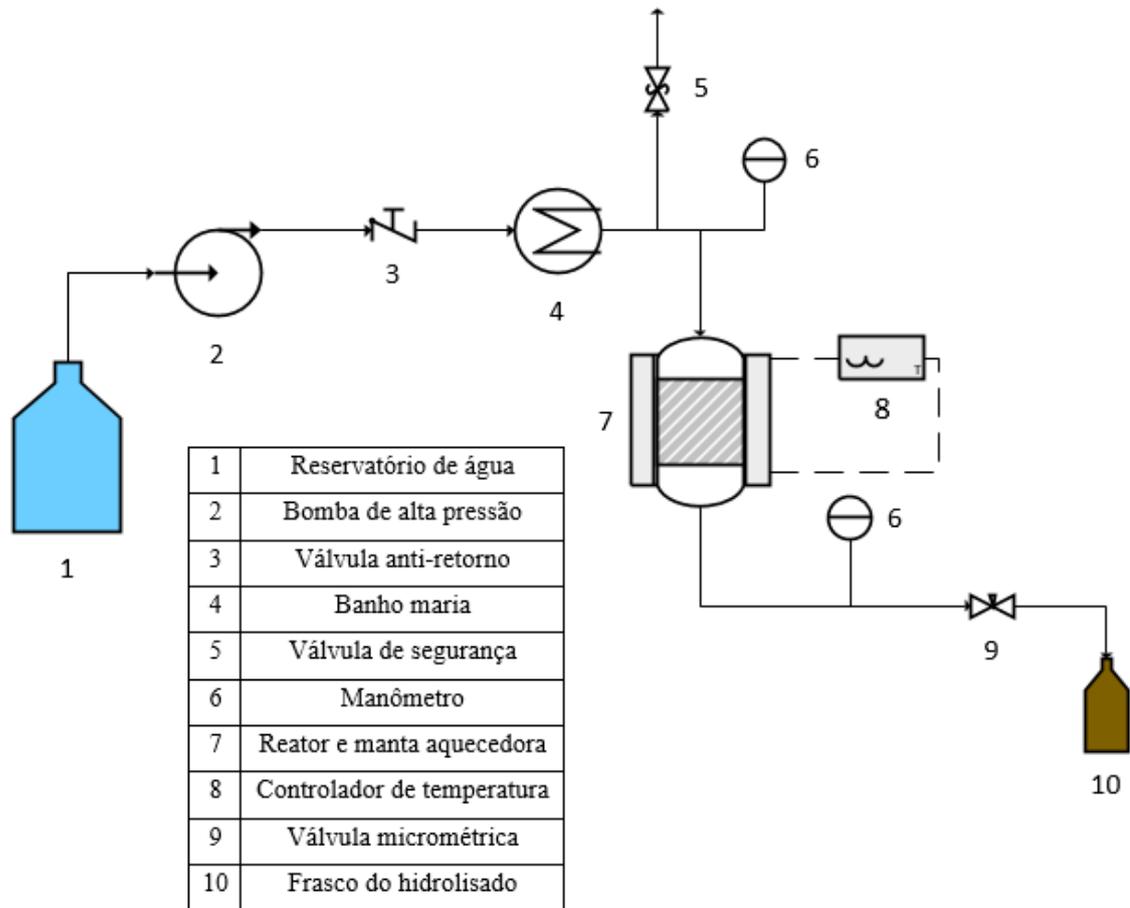
Fonte: Autor.

3.4 HIDRÓLISE

Neste trabalho, esta etapa é considerada um processo semicontínuo, devido ao fato do fornecimento de água ser um processo contínuo e o de biomassa um processo realizado por meio de bateladas. A biomassa é inserida no reator formando um leito fixo, logo após é bombeada a água, e só então o processo de hidrólise é realizado. Após o término, o reator tem de ser aberto, retirado o resíduo da biomassa e recolocada novamente mais biomassa, possibilitando a realização de outra hidrólise.

Para melhor compreensão, foi desenvolvido um fluxograma do equipamento multipropósito utilizado neste estudo para a hidrólise da biomassa, deste modo, facilitando o entendimento do funcionamento do equipamento, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5-Fluxograma do equipamento



Fonte: Autor.

Para pressurizar a água no reator em que é colocada a biomassa a ser hidrolisada, é utilizada uma bomba de deslocamento positivo de alta pressão, da marca Jasco, modelo PU-4087, conforme a Figura 6. A bomba tem capacidade de vazão máxima de 50 mL/min e pressão máxima de 50 MPa.

Figura 6-Bomba de alta pressão Jasco PU-4087



Fonte: Autor.

Entre a bomba utilizada para pressurização e o reator, é utilizado um banho maria sem agitação da marca Solab, modelo SL-150, como poder ser visualizado na Figura 7. Ele possui capacidade de 4 L de água e potência de 1000 W. A água é pré-aquecida à 80°C antes de entrar no reator.

Figura 7-Banho maria Solab SL-150



Fonte: Autor.

O reator utilizado é de aço inox com um volume interno de 50 mL, o qual pode ser visto envolto pela manta de aquecimento na Figura 9. É possível inserir no interior do reator cerca de 30 g de casca de soja ou 25 g de palha de soja. Esta é a quantidade de biomassa utilizada nas hidrólises.

Após a pressurização do reator, é iniciado então o seu aquecimento, utilizando uma manta térmica de 1500 W. Esta manta é controlada por um controlador de temperatura da marca Coel, modelo K49e com um relé de estado sólido. Partindo da temperatura ambiente, até chegar à temperatura utilizada na hidrólise, aproximadamente 220°C, o controlador envia energia para a manta aquecedora por meio de pulsos que duram, em média, 5 segundos, com um intervalo médio de tempo de 10 segundos entre os pulsos. Após chegar na temperatura desejada para dar início a hidrólise, o controlador mantém a temperatura seguindo os mesmos parâmetros utilizados durante o aquecimento. A Figura 8 e a Figura 9 mostram, respectivamente, o controlador e a manta aquecedora utilizada.

Figura 8-Quadro de controle com o controlador Coel K49e



Fonte: Autor.

Figura 9-Reator envolto na manta aquecedora



Fonte: Autor.

3.5 FERMENTAÇÃO E DESTILAÇÃO

Os dados de gastos energéticos referente à fermentação e destilação dos açúcares foram obtidos a partir de resultados de estudos reportados na literatura científica. Para Salla et al. (2009), os valores energéticos gastos nos processos de fermentação e de destilação dos açúcares fermentescíveis são de 0,06 MJ/L de etanol e de 4,85 MJ/L etanol, respectivamente.

3.6 MEDIÇÕES

As medições do consumo energético de cada equipamento utilizado antes e durante a etapa de hidrólise foram realizadas em triplicata, utilizando um medidor de consumo elétrico da marca Benetech, modelo GM86, apresentado na Figura 10, capaz de apresentar a tensão da

rede, a corrente que percorre o equipamento, o consumo instantâneo, o consumo total do equipamento medido, dentre outras informações.

O fabricante equipamento não disponibiliza dados de incerteza do equipamento, portanto foi realizada uma aferição do equipamento com um alicate amperímetro da marca Minipa, modelo ET-4080, com uma incerteza de $\pm 1,5\%$, ambos os equipamentos apresentaram valores de corrente e tensão semelhantes. Deste modo foi considerado, também, uma incerteza de $\pm 1,5\%$, para o medidor de consumo elétrico.

Figura 10-Medidor de consumo elétrico modelo GM86



Fonte: Autor.

3.7 CÁLCULO DA ANÁLISE ENERGÉTICA

Neste trabalho, para calcular o balanço de massa, foi considerada como base a diferença de quantidade de massa de cada um dos componentes nas entradas e saídas das etapas do processo. De maneira análoga, o balanço energético foi realizado com base em estimativas de entradas e saídas de energia obtidas durante o acompanhamento de todas as etapas da produção do bioetanol. Entretanto, não foram inclusos os gastos energéticos referentes ao cultivo da

matéria-prima vegetal, visto que o objetivo deste cultivo não é, exclusivamente, a produção de biocombustível, e sim destinado a outros usos.

Os cálculos energéticos foram realizados no Excel. Informações de propriedades térmicas e físico-químicas foram obtidas nos softwares e em livros de termodinâmica. Os cálculos tiveram como base as equações de balanço de massa e de energia, retiradas de Çengel e Boles (2013) e Moran et al. (2014), expressas como:

Balanço de massa:

$$m_{ent} - m_{sai} = \Delta m_{sistema} \quad (1)$$

onde,

m_{ent} – massa total que entra no sistema;

m_{sai} – massa total que sai do sistema;

$\Delta m_{sistema}$ – variação líquida da massa no sistema.

Balanço de energia:

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema} \quad (2)$$

onde,

E_{ent} – energia total que entra no sistema;

E_{sai} – energia total que sai do sistema;

$\Delta E_{sistema}$ – variação de energia massa do sistema.

Observando que a energia pode ser transferida sob forma de calor, trabalho e fluxo de massa, e que a transferência líquida de uma quantidade é igual à diferença entre as quantidades transferidas na entrada e na saída, o balanço da energia pode ser escrito mais explicitamente como:

$$\begin{aligned} E_{ent} - E_{sai} &= (Q_{ent} - Q_{sai}) + (W_{ent} - W_{sai}) + (E_{massa,ent} - E_{massa,sai}) \\ &= \Delta E_{sistema} \end{aligned} \quad (3)$$

onde,

E_{ent} – energia total que entra no sistema;

E_{sai} – energia total que sai do sistema;

Q_{ent} – calor total que entra no sistema;

Q_{sai} – calor total que sai do sistema;

W_{ent} – trabalho total que entra no sistema;

W_{sai} – trabalho total que sai do sistema;

$E_{massa,ent}$ – energia devido ao fluxo de massa total que entra no sistema;

$E_{massa,sai}$ – energia devido ao fluxo de massa total que sai do sistema;

$\Delta E_{sistema}$ – variação de energia no sistema.

4 RESULTADOS

Os cálculos apresentados nesta seção são referentes a 3 casos para produção de bioetanol. O primeiro caso é inicial, enquanto que o segundo e o terceiro são variações estudadas para otimização do processo.

4.1 PRIMEIRO CASO

Após realizadas as hidrólises e as medições em cada equipamento, os dados foram coletados e dispostos em quadros no Excel, facilitando os cálculos. Os Quadro 1 e Quadro 2 apresentam a quantidade de biomassa utilizada na hidrólise.

Quadro 1-Massa de palha de soja

Massa palha de Soja		
Hidrólise	Inicial (g)	Pós-hidrólise (g)
1	25,01	11,76
2	25,01	10,98
3	25,02	11,61
Média	25,01	11,45

Fonte: Autor.

Quadro 2-Massa de casca de soja

Massa casca de Soja		
Hidrólise	Inicial (g)	Pós-hidrólise (g)
1	30,02	17,93
2	30,01	17,69
3	30,02	16,94
Média	30,02	17,52

Fonte: Autor.

Com base nos dados acima, conhecendo-se a vazão mássica de água bombeada, e considerando que a densidade da glicose retirada de Çengel e Boles (2013) é de 1,56 g/cm³, é possível realizar o balanço mássico do sistema, para ambos os casos, utilizando a Equação (1). Para o primeiro caso, utilizando a palha de soja, obtemos:

$$m_{ent} - m_{sai} = 0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \left(25,01 \text{ g}_{\text{palha de soja}} + 30 \frac{\text{mL H}_2\text{O}}{\text{min}} \times 3 \text{ min} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} \right)_{\text{ent}} - \\ & \left[11,45 \text{ g}_{\text{palha de soja}} + 13,56 \text{ g}_{\text{glicose}} + \left(84\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} - 13,56 \text{ g}_{\text{glicose}} \times \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1\text{mL}}{1,5620\text{g}_{\text{glicose}}} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} \right) + 14,67 \text{ g}_{\text{vapor d'água}} \right]_{\text{sai}} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & (25,01 \text{ g}_{\text{palha de soja}} + 90 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{ent}} - (11,45 \text{ g}_{\text{palha de soja}} + \\ & 13,56 \text{ g}_{\text{glicose}} + 75,31 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} + 14,67 \text{ g}_{\text{vapor d'água}})_{\text{sai}} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Já para o caso em que é utilizada casca de soja, é obtido o seguinte resultado:

$$m_{\text{ent}} - m_{\text{sai}} = 0 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \left(30,02 \text{ g}_{\text{casca de soja}} + 30 \frac{\text{mL H}_2\text{O}}{\text{min}} \times 3 \text{ min} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} \right)_{\text{ent}} - \left[17,52 \text{ g}_{\text{casca de soja}} + \right. \\ & 12,5 \text{ g}_{\text{glicose}} + \left(84\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} - 12,5 \text{ g}_{\text{glicose}} \times \frac{1\text{mL}}{1,5620\text{g}_{\text{glicose}}} \times \frac{1\text{g}}{\text{mL}} \right) + \\ & \left. 14,01 \text{ g}_{\text{vapor d'água}} \right]_{\text{sai}} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & (30,02 \text{ g}_{\text{casca de soja}} + 90 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{e}} - (17,52 \text{ g}_{\text{casca de soja}} + 12,5 \text{ g}_{\text{glicose}} + \\ & 75,99 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} + 14,01 \text{ g}_{\text{vapor d'água}})_{\text{s}} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Para possibilitar o cálculo do balanço energético, os Quadros 3-6 apresentam os gastos energéticos das etapas de pré-tratamento e hidrólise, necessários para a obtenção de 84 mL do hidrolisado utilizando um reator de 50 mL.

Quadro 3-Consumo energético do moinho

MOINHO	
Tempo (min)	Consumo (kW)
30	0,07
21	0,05
58	0,12
Casca	15,28 ±0,23 J/g de biomassa
Palha	22,96 ±0,34 J/g de biomassa

Fonte: Autor.

Quadro 4-Consumo energético do banho maria

BANHO MARIA	
Tempo (min)	Consumo (kW)
50	0,43
52	0,43
49	0,42
Consumo total:	1536 ±23 kJ

Fonte: Autor.

Quadro 5-Consumo energético da bomba

BOMBA	
Tempo (min)	Consumo (kW)
37	0,01
30	0,01
31	0,01
Consumo total:	36 ±0,54 kJ

Fonte: Autor.

Quadro 6-Consumo energético da manta de aquecimento

MANTA DE AQUECIMENTO	
Tempo (min)	Consumo (kW)
30	0,22
31	0,23
31	0,22
Consumo total:	804 ±12 kJ

Fonte: Autor.

Com base nos Quadro 3, Quadro 4, Quadro 5 e Quadro 6, é possível calcular uma média do consumo total gasto para a produção de 84 mL de hidrolisado somando os gastos de cada etapa. Este consumo calculado é apresentado no Quadro 7.

Quadro 7-Consumo energético para produção de 84 mL de hidrolisado

CONSUMO PARA 84 mL	
Biomassa	Consumo (kJ/84 mL)
Casca	2376,43 ±35,65
Palha	2376,53 ±35,64

Fonte: Autor.

Em seus estudos Zhang et al. (2018), apresentam resultados da quantidade de etanol que é possível obter de diversas biomassas lignocelulósicas, após o processo de fermentação. Dentre as biomassas estudadas, a que apresentou maior rendimento, foi possível obter em média 0,312 L de etanol/kg de biomassa, e para a de menor rendimento, foi possível obter 0,200 L de etanol/kg de biomassa.

Valores referentes ao poder calorífico do etanol retirados de Çengel e Boles (2013) apresentam que o poder calorífico superior e inferior do etanol, respectivamente, é de 29.670 kJ/kg e de 26.810 kJ/kg. Multiplicando-se pela densidade do etanol que é de 0,790 kg/L, foi obtido respectivamente, 23.439,3 kJ/L e 21.179,9 kJ/L.

Para realização dos cálculos dos balanços energéticos, utilizando a Equação (2), foi escolhida a biomassa de maior consumo energético (2376,53 kJ para a palha) para produção de 84 mL de hidrolisado. Adotou-se para a energia total de entradas no sistema (E_{ent}) como sendo os gastos energéticos em cada equipamento e etapa utilizados, isto é, o consumo do moinho, do banho maria, da bomba, da manta aquecedora, e das etapas de fermentação e destilação, para a produção de 1 mL do bioetanol. Já para a energia total de saída do sistema (E_{sai}), foi admitida como sendo o poder calorífico do etanol (energia disponível no etanol) equivalente a 1 mL de etanol.

Foi adotado como base para os cálculos, os valores de etanol obtido para a maior e a menor condição de rendimento, apresentados nos estudos de Zhang et al. (2018). Para a condição de maior rendimento, são obtidos 0,312 L de etanol/kg. Após passar pelas etapas de fermentação e destilação é possível obter 7,8 mL de etanol usando 84 mL de hidrolisado, sendo que os resultados dos balanços energéticos estão apresentados abaixo:

- Poder calorífico Superior (23,439 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-304,7 \pm 4,57 \frac{kJ}{mL} + 23,439 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (10)$$

$$\Delta E_{sistema} = -281,261 \pm 4,57 \frac{kJ}{mL} \quad (11)$$

Como dito anteriormente, os cálculos de balanço energético estão apresentados para cada mL de etanol produzido, ou seja, o valor de 304,7 kJ/mL, é referente ao consumo apresentado no Quadro 7, dividido por 7,8 mL de etanol. A mesma lógica é utilizada nos demais cálculos de balanço energético apresentados.

- Poder calorífico Inferior (21,179 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-304,7 \pm 4,57 \frac{kJ}{mL} + 21,179 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (12)$$

$$\Delta E_{sistema} = -283,521 \pm 4,57 \frac{kJ}{mL} \quad (13)$$

Já para a condição de menor rendimento, 0,200 L de etanol/kg, na qual se obtém cerca de 5 mL de etanol, os resultados dos balanços energéticos estão apresentados abaixo:

- Poder calorífico Superior (23,439 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-475,3 \pm 7,12 \frac{kJ}{mL} + 23,439 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (14)$$

$$\Delta E_{sistema} = -451,861 \pm 7,12 \frac{kJ}{mL} \quad (15)$$

- Poder calorífico Inferior (21,179 kJ/mL):

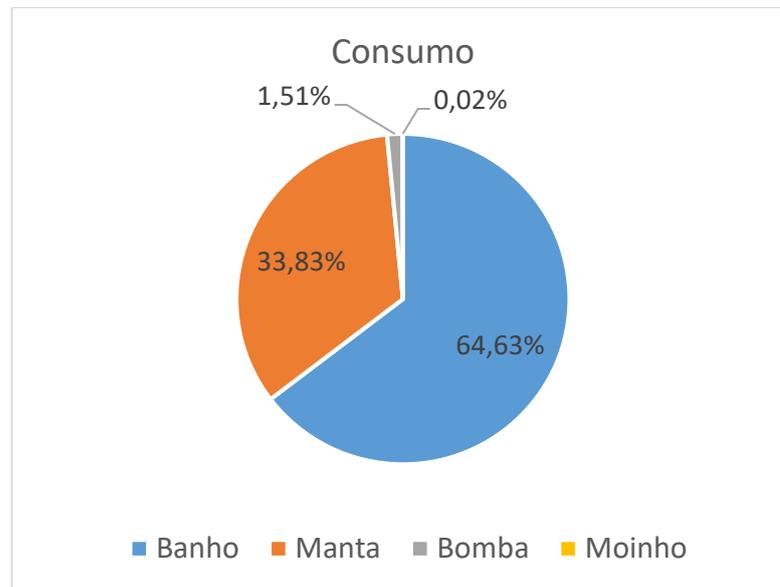
$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-475,4 \pm 7,12 \frac{kJ}{mL} + 21,179 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (16)$$

$$\Delta E_{sistema} = -454,221 \pm 7,12 \text{ kJ/mL} \quad (17)$$

Tomando como base os resultados apresentados nas Equações (10), (12), (14) e (16), é possível notar que o gasto energético é superior ao poder calorífico do etanol, o que torna inviável a produção de bioetanol em escala laboratorial para a rota escolhida. A Figura 11 apresenta, em porcentagem, o consumo de cada equipamento.

Figura 11-Consumo percentual de cada equipamento usado na hidrólise subcrítica



Fonte: Autor.

4.2 SEGUNDO CASO

Uma alternativa para a redução do consumo energético gasto para a produção do bioetanol, é a retirada do banho de pré-aquecimento do equipamento multipropósito, visto que este é o equipamento que mais consome energia.

Portanto, para o segundo caso, foi retirado o banho maria, e deu-se início, novamente, as medições do consumo. Os valores de consumo do moinho e da bomba permaneceram os mesmos, o único que teve um aumento, foi o da manta de aquecimento, já que a água não passava por um banho de pré-aquecimento. Isto acabou demandando mais energia para manter o reator na temperatura desejada. Os valores obtidos de consumo da manta aquecedora estão apresentados no Quadro 8.

Quadro 8-Consumo da manta sem o banho de pré-aquecimento

AQUECIMENTO DO REATOR	
Tempo (min)	Consumo (kW)
31	0,24
30	0,24
33	0,25
Consumo total:	876 ±13 kJ

Fonte: Autor.

Realizou-se novamente os cálculos do balanço energético, tomando como base a Equação (2), e escolhendo a biomassa de maior consumo energético (2376,53 kJ para a palha) para produção de 84 mL de hidrolisado, mantendo as mesmas condições apresentadas no primeiro caso. Os resultados dos balanços energéticos para a condição de maior rendimento, de 0,312 L de etanol/kg, que após passar pelas etapas de fermentação e destilação é possível obter cerca de 7,8 mL de etanol, estão apresentados abaixo:

- Poder calorífico Superior (23,439 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-117 \pm 1,75 \frac{kJ}{mL} + 23,439 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (18)$$

$$\Delta E_{sistema} = -93,561 \pm 1,75 \frac{kJ}{mL} \quad (19)$$

- Poder calorífico Inferior (21,179 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-117 \pm 1,75 \frac{kJ}{mL} + 21,179 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (20)$$

$$\Delta E_{sistema} = -95,821 \pm 1,75 \frac{kJ}{mL} \quad (21)$$

Já para a condição de menor rendimento, de 0,200 L de etanol/kg, que após passar pelas etapas de fermentação e destilação é possível obter cerca de 5 mL de etanol, os resultados estão apresentados abaixo:

- Poder calorífico Superior (23,439 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-182,5 \pm 2,74 \frac{kJ}{mL} + 23,439 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (22)$$

$$\Delta E_{sistema} = -159,061 \pm 2,74 \frac{kJ}{mL} \quad (23)$$

- Poder calorífico Inferior (21,179 kJ/mL):

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-182,5 \pm 2,74 \frac{kJ}{mL} + 21,179 \frac{kJ}{mL} = \Delta E_{sistema} \quad (24)$$

$$\Delta E_{sistema} = -161,321 \pm 2,74 \frac{kJ}{mL} \quad (25)$$

Como pode ser visto nos resultados dos balanços energéticos apresentados anteriormente, após a retirada do banho de pré-aquecimento houve redução no consumo de energia para a produção do bioetanol, porém a produção continuou sendo inviável. Todavia, é possível estimar, se para uma escala piloto, a produção do bioetanol pode vir a ser viável.

4.3 TERCEIRO CASO

O terceiro caso teve como objetivo estimar o consumo da produção de bioetanol em escala piloto. Para isso, foram realizadas hidrólises em um reator de 100 mL, e feitas novas medições. O Quadro 9 apresenta o consumo gasto para o aquecimento do reator. Para o consumo da bomba, este foi estimado um consumo de 1,2 vezes maior que o apresentado no Quadro 5, como pode ser visto no Quadro 10. Já para o consumo do moinho, este se manteve o mesmo, uma vez que o consumo e está apresentado para cada 1 g de biomassa, como apresentado no Quadro 3.

Quadro 9-Consumo da manta de aquecimento para o reator de 100 mL

AQUECIMENTO DO REATOR	
Tempo (min)	Consumo (kW)
28,0	0,24
26,75	0,35
28,5	0,32
Consumo total:	1224 ±18 kJ

Fonte: Autor.

Quadro 10-Consumo da bomba de pressurização para o reator de 100 mL

BOMBA	
Tempo (min)	Consumo (kW)
37	0,01
30	0,01
31	0,01
Consumo total:	43,2 ±0,65 kJ

Fonte: Autor.

Foi considerado que a indústria é capaz de trabalhar 8h por dia. Destas 8h, 30 minutos são destinados para o aquecimento do reator, 6h e 30 minutos para realização das hidrólises e 1h para a limpeza do equipamento. O tempo de duração de cada hidrólise é de 3 minutos, e projetando outro sistema de fechamento do reator, é possível realizar a troca da biomassa em 2 minutos, o que resultaria em 78 hidrólises por dia de trabalho.

Foram realizadas medições do consumo dos reatores de 50 mL e 100 mL durante 12 minutos, representando pouco mais de 2 hidrólises sequenciais. Os Quadro 11 e Quadro 12 apresentam o gasto energético das mantas de aquecimento.

Quadro 11-Consumo energético reator 50 mL (12 min)

MANTA 50 mL - 12 min	
Tempo (min)	Consumo (kW)
12	0,120
12	0,121
12	0,121
Consumo total:	434,22 ±6,5 kJ

Fonte: Autor.

Quadro 12-Consumo energético reator 100 mL (12 min)

MANTA 100 mL - 12 min	
Tempo (min)	Consumo (kW)
12	0,112
12	0,114
12	0,147
Consumo total: 446,87 ±6,7 kJ	

Fonte: Autor.

Uma comparação com base nos valores de aquecimento dos reatores de 50 mL e 100 mL (Quadro 8 e Quadro 9), consumo da bomba (Quadro 5 e Quadro 10), consumo do moinho (Quadro 3) e com os valores de aquecimento da manta durante 12 minutos de hidrólise (Quadro 11 e Quadro 12), foi realizada. O objetivo foi estimar o gasto energético em 78 hidrólises utilizando a biomassa de maior consumo energético (2376,53 kJ para a palha) para ambos reatores.

- Consumo energético de 78 hidrólises para o reator de 50 mL:

$$Consumo_{Reator\ 50\ mL}$$

$$= \text{Aquecimento reator} + \text{Bomba} + \text{Moinho} \\ + \text{Manta } 6,5h$$

$$= 876 \pm 13\ kJ + \left(36 \pm 0,54 \frac{kJ}{hidrólise} \times 78\ hidrólises \right) \\ + \left(\frac{0,574 \pm 0,01\ kJ}{hidrólise} \times 78\ hidrólises \right) \\ + \left(434,216 \pm 6,51\ kJ \times \frac{390min}{12\ min} \right) = \quad (26)$$

$$= 876 \pm 13\ kJ + 2808 \pm 42\ kJ + 44,77 \pm 0,67\ kJ + 14112,01 \pm 0,211\ kJ$$

$$Consumo_{Reator\ 50\ mL} = 17840,79 \pm 268\ kJ \quad (27)$$

- Consumo energético de 78 hidrólises para o reator de 100 mL:

$$Consumo_{Reator\ 100\ mL}$$

$$= \text{Aquecimento reator} + \text{Bomba} + \text{Moinho} \\ + \text{Manta } 6,5h \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
&= 1224 \pm 18,36 \text{ kJ} + \left(43,2 \pm 0,65 \frac{\text{kJ}}{\text{hidrólise}} \times 78 \text{ hidrólises} \right) \\
&\quad + \left(\frac{1,148 \pm 0,02 \text{ kJ}}{\text{hidrólise}} \times 78 \text{ hidrólises} \right) \\
&\quad + \left(446,874 \pm 6,70 \text{ kJ} \times \frac{390 \text{ min}}{12 \text{ min}} \right) = \\
&= 1224 \pm 18,36 \text{ kJ} + 3369,6 \pm 50 \text{ kJ} + 89,54 \pm 1,34 \text{ kJ} + 14523,41 \\
&\quad \pm 217 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

$$\text{Consumo}_{\text{Reator } 100 \text{ mL}} = 19206,56 \pm 288 \text{ kJ} \quad (29)$$

O Quadro 13 contém os valores de gastos por 1 L de etanol, incluindo os gastos na etapa de fermentação e destilação, para as condições de 0,312 L de etanol/kg de biomassa, e para 0,200 L de etanol/kg de biomassa.

Quadro 13-Consumo MJ/L de etanol

Consumo			
Reator	Condição	Litros de etanol	Consumo (MJ/L de etanol)
50 mL	0,312 L de etanol/kg	0,61	32,31 ±0,48
50 mL	0,200 L de etanol/kg	0,39	47,66 ±0,71
100 mL	0,312 L de etanol/kg	1,22	21,75 ±0,33
100 mL	0,200 L de etanol/kg	0,78	28,45 ±0,43

Fonte: Autor.

Tendo uma estimativa do consumo de 78 hidrólises mais os gastos em fermentação e destilação, para cada reator, é possível estimar o aumento de consumo exponencial entre os reatores, e replicar para reatores com volumes maiores utilizando a seguinte equação:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^M \quad (30)$$

onde,

C_1 – consumo energético do reator de 50 mL;

C_2 – consumo energético do reator de 100 mL;

V_1 – volume do reator de 50 mL;

V_2 – volume do reator de 100 mL;

M – fator exponencial de aumento de escala.

Substituindo os valores do Quadro 13 na Equação (30), e isolando o M , é possível obter:

$$21,7590 \text{ kJ} = 32,3113 \text{ kJ} \left(\frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \right)^M \quad (31)$$

$$M = 0,570427 \quad (32)$$

Aplicando na Equação (30), com o valor de M obtido, e duplicando os volumes dos reatores, é possível chegar em uma estimativa do consumo energético em escala industrial, para reatores com diferentes volumes, como é apresentado na Quadro 14.

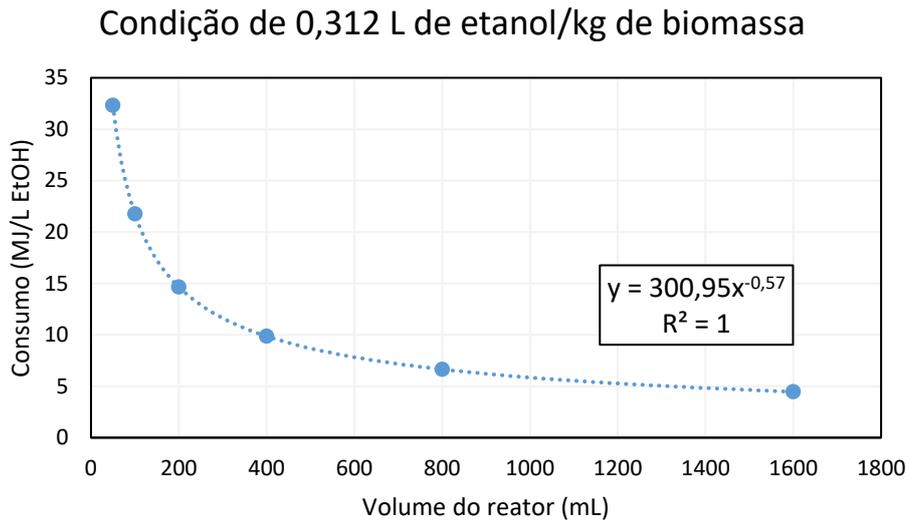
Quadro 14-Estimativa de consumo em escala piloto

50mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	0,6084	32,31 ±0,48
Pior condição	0,3900	47,66 ±0,71
100mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	1,2168	21,75 ±0,33
Pior condição	0,7800	28,45 ±0,43
200mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	2,4336	14,65 ±0,22
Pior condição	1,5600	19,16 ±0,29
400mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	4,8672	9,86 ±0,15
Pior condição	3,1200	12,90 ±0,19
800mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	9,7344	6,64 ±0,10
Pior condição	6,2400	8,68 ±0,13
1600mL		
Etanol (L)/78 Hidrólises		Gasto (MJ/L EtOH)
Melhor condição	19,4688	4,47 ±0,07
Pior condição	12,4800	5,85 ±0,09

Fonte: Autor.

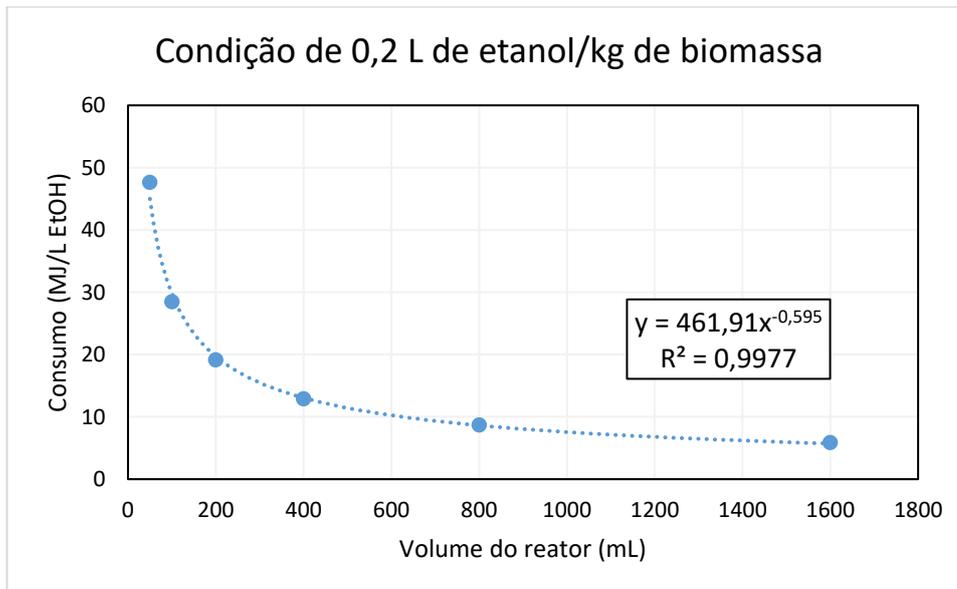
A partir dos dados do Quadro 14, foram criados gráficos de dispersão para as condições de maior e menor rendimento, que apresentam o consumo energético por 1 L de etanol produzido em função do volume do reator, como pode ser visto nas Figura 12 e Figura 13, para a condição de maior e a menor de rendimento respectivamente.

Figura 12-Consumo energético da condição de maior rendimento



Fonte: Autor.

Figura 13-Consumo energético da condição de menor rendimento



Fonte: Autor.

Baseado nestes gráficos, é possível obter as equações da linha de tendência para cada condição e, a partir destas estimar os volumes de reatores que devem ser utilizados para tornar a produção viável. As Equações (33) e (34) preveem o comportamento do consumo energético para ambas as condições.

- Consumo energético, para a condição de 0,312 L de etanol/kg de biomassa:

$$\text{Consumo}_{0,312 \text{ L/kg}} = 300,95x^{-0,57} \quad (33)$$

onde,

x – volume do reator em mL.

- Consumo energético, para a condição de 0,2 L de etanol/kg de biomassa:

$$\text{Consumo}_{0,2 \text{ L/kg}} = 461,91x^{-0,595} \quad (34)$$

onde,

x – volume do reator em mL.

A partir das Equações (33), (34) e (2), considerando o poder calorífico inferior do etanol (21,179 MJ/L), para tornar viável a produção, o consumo energético de produção, tem de ser menor que o poder calorífico supracitado. Os cálculos para realização do balanço energético estão apresentados abaixo.

- Consumo energético, para a condição de 0,312 L de etanol/kg de biomassa:

$$\text{Consumo}_{0,312 \text{ L/kg}} = 300,95 \times 107^{-0,57} \quad (35)$$

$$\text{Consumo}_{0,312 \text{ L/kg}} = 20,9771 \pm 0,31 \text{ MJ/L} \quad (36)$$

- Balanço energético, para a condição de 0,312 L de etanol/kg de biomassa:

$$E_{ent} - E_{sai} = \Delta E_{sistema}$$

$$-20,9771 \pm 0,31 \text{ MJ/L} + 21,179 \text{ MJ/L} = \Delta E_{\text{sistema}} \quad (37)$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = 0,2019 \pm 0,31 \text{ MJ/L} \quad (38)$$

- Consumo energético, para a condição de 0,2 L de etanol/kg de biomassa:

$$\text{Consumo}_{0,2 \text{ L/kg}} = 461,91 \times 179^{-0,595} \quad (39)$$

$$\text{Consumo}_{0,2 \text{ L/kg}} = 21,0916 \pm 0,32 \text{ MJ/L} \quad (40)$$

- Balanço energético, para a condição de 0,2 L de etanol/kg de biomassa:

$$E_{\text{ent}} - E_{\text{sai}} = \Delta E_{\text{sistema}}$$

$$-21,0916 \pm 0,32 \text{ MJ/L} + 21,179 \text{ MJ/L} = \Delta E_{\text{sistema}} \quad (41)$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = 0,0874 \pm 0,32 \text{ MJ/L} \quad (42)$$

Com base nos balanços energéticos, os volumes mínimos dos reatores para que o balanço energético seja positivo, têm de ser de 107 mL e de 179 mL, para a condição de 0,312 mL de etanol/kg de biomassa e para a condição de 0,2 mL de etanol/kg de biomassa, respectivamente. Cabe salientar que, nestes cálculos, apenas os gastos energéticos foram considerados. Não estão inclusos gastos com mão-de-obra nem gastos tributários e de investimento inicial, além de outros gastos relativos.

O Quadro 15 apresenta uma comparação entre os balanços energéticos do 1º, 2º e 3º caso, com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados. Fica fácil notar que os primeiros dois casos, tanto para a condição de maior ou para a de menor rendimento, a produção do bioetanol é inviável, tendo em vista que o balanço energético nos dois casos é negativo, ou seja, o gasto para a produção de 1 mL de etanol é superior a energia disponível em 1 mL de etanol. Já para o 3º caso o balanço energético é favorável, tendo em vista que o gasto para produção de 1 mL de etanol é inferior a energia em 1 mL de etanol, para volumes de reatores maiores que 107 mL e 179 mL para as condições de maior e menor rendimento, respectivamente.

Quadro 15-Comparação dos balanços energéticos entre os três casos

BALANÇO ENERGÉTICO DOS 3 CASOS			
	Energia gasta (kJ/mL)	Poder calorífico inferior do Etanol (kJ/mL)	Balanço energético (kJ/mL)
1º Caso – condição de maior rendimento	304,7 ± 4,57	21,179	-283,521 ± 4,25
1º Caso – condição de menor rendimento	475,4 ± 7,12	21,179	-454,221 ± 6,81
2º Caso – condição de maior rendimento	117 ± 1,75	21,179	-95,821 ± 1,44
2º Caso – condição de menor rendimento	182,5 ± 2,74	21,179	-161,321 ± 2,42
3º Caso – condição de maior rendimento (reator de 107 mL)	20,9771 ± 0,31	21,179	0,2019 ± 0,31
3º Caso – condição de menor rendimento (reator de 179 mL)	21,0916 ± 0,32	21,179	0,0874 ± 0,32

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi possível investigar a quantidade de insumos necessários para a obtenção dos açúcares fermentescíveis, indicando as entradas e saídas nos balanços de massa. Com a utilização de balanços de energia, foi possível calcular os gastos energéticos para produção de bioetanol em diferentes cenários e constatar que a rota escolhida para produção de bioetanol, a partir de resíduos de soja em escala laboratorial é inviável do ponto de vista energético, tanto para o primeiro caso quanto para o segundo caso

Além disso, foi possível estimar os gastos energéticos para produção de bioetanol em uma planta de escala piloto, e a partir destes constatar que para hidrólises em reatores com volumes superiores a 107 mL e de 179 mL, para a condição de 0,312 mL de etanol/kg de biomassa e para a condição de 0,200 mL de etanol/kg de biomassa, respectivamente, a produção de bioetanol pode ser viável.

Também é possível notar que quanto maior for o volume do reator onde são realizadas as hidrólises, maior é o consumo energético total gasto. Entretanto, dividindo esse consumo pela quantidade de litros de etanol produzido, e comparando este valor com o poder calorífico do etanol, o gasto específico por litro produzido de etanol é reduzido conforme aumenta-se o volume do reator. No entanto, esta redução se torna menos pronunciada conforme a capacidade de processamento é aumentada.

REFERÊNCIAS

- ABAIDE, E. R. et al. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 272, p.510-520, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.075>.
- ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, A. H.; ALJAAFARI, H. A.s.. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, [s.l.], v. 28, p.127-139, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 52, n. 2, p.858-875, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.013>.
- BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C., Progress in bioethanol processing. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.551-573, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2007.11.001>.
- BALAT, M.; BALAT, H., Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, [s.l.], v. 86, n. 11, p.2273-2282, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.015>.
- BANERJEE, S. et al. Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.77-93, jan. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.188>.
- BAZOTI, S. F. et al. Second-generation ethanol from non-detoxified sugarcane hydrolysate by a rotting wood isolated yeast strain. **Bioresource Technology**. Florianópolis, p. 582-587. ago. 2017. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417313123?via%3Dihub>>. Acesso em: 30 maio 2019.
- BILDIRICI, M. E.. The effects of militarization on biofuel consumption and CO₂ emission. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 152, p.420-428, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.103>.
- CAMPOS, A. T. et al. Balanço energético na produção de feno de alfafa em sistema intensivo de produção de leite. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.245-251, fev. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782004000100038>.
- CANILHA, L. et al. Bioconversion of Hemicellulose from Sugarcane Biomass Into Sustainable Products. **Sustainable Degradation Of Lignocellulosic Biomass - Techniques**,

Applications And Commercialization, [s.l.], p.1-30, 15 maio 2013. InTech.
<http://dx.doi.org/10.5772/53832>.

CARDENAS-TORO, F. P. et al. Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 93, p.42-48, set. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.009>.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C.. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 13, p.4754-4766, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.097>.

COCERO, M. J. et al. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 133, p.550-565, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O., **Biomassa para energia**. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 2008. 736 p.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J., **Transferência de Calor e Massa: uma abordagem prática**. 4. ed. Porto Alegre: Amgh Editora Ltda., 2012. 904 p.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A., **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: Amgh Editora Ltda., 2013. 1020 p.

DRUMM, F. C. et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.66-78, 7 abr. 2014. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010537>.

FARIAS, D. **Produção de etanol de segunda geração por Scheffersomyces stipitis a partir de pentoses em processo extrativo a vácuo**. 2014. 225 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/256559/1/Farias_Daniele_D.pdf>. Acesso em: 25 out. 2019.

HU, Z.; WANG, G.; YU, H.. Anaerobic degradation of cellulose by rumen microorganisms at various pH values. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.59-62, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2004.05.004>.

LEE, J.. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal Of Biotechnology**, [s.l.], v. 56, n. 1, p.1-24, jul. 1997. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656\(97\)00073-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656(97)00073-4).

LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Org.). **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. (Coleção PROPe Digital - UNESP). ISBN 9788579832567. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/123648>>.

LORENZI, B. R., **Etanol de Segunda Geração no Brasil: política e translações**. 2018. 186 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Política, Universidade Federal de São Carlos (ufscar), São Carlos, 2018. Disponível em:
 <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/9593/LORENZI_Bruno_2018.pdf?sequence=5&isAllowed=y>. Acesso em: 18 out. 2019.

MC MILLAN, J.D., **Pretreatment of lignocellulosic biomass**. In: **Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production**. American Chemical Society, Washington, DC, 1994 p. 292–324.

MORAN, M. J. et al. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2014. 820 p.

MORI, N. R. **Etanol celulósico a partir de palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamento e conversão biotecnológica não convencionais**. 2015. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2015.

MOSIER, N. et al. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 96, n. 18, p.1986-1993, dez. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.013>.

NIGAM, P. S.; SINGH, A., Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.52-68, fev. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F., O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDS** 32, 2009 p. 117-156. dez. 2009. Disponível em:<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/10017/1/RB%2032%20O%20etanol%20de%20segunda%20gera%c3%a7%c3%a3o_limites%20e%20oportunidades_P_BD.pdf>. Acesso em: 13 junho 2019.

SÁ, J. M. e et al. Balanço energético da produção de grãos, carne e biocombustíveis em sistemas especializados e mistos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.], v. 48, n. 10,

p.1323-1331, out. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-204x2013001000003>.

SALADINI, F. et al. Guidelines for emergy evaluation of first, second and third generation biofuels. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 66, p.221-227, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.073>.

SALLA, D. A. et al. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)1. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, Pb, v. 14, n. 4, p.444-448, 05 out. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v14n4/v14n04a15.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2019.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A., Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 13, p.5270-5295, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.013>.

SANTOS, D.S., **Produção de etanol de segunda geração por *zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. 2012. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/etanol-de-2a-geracao-por-zymomonas-mobilis.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2019.

SANTOS, T. M. B.; LUCAS JÚNIOR, J. Balanço energético em galpão de frangos de corte. Engenharia Agrícola. **Associação Brasileira de Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 1, p. 25-36, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/27755>>. Acesso em: 22 junho 2019.

SILVA, N. L. C.. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://ladebio.org.br/download/bioetanol-2a-geracao-de-biomassa-residual.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

SPATARI, S.; BAGLEY, D. M.; MACLEAN, H. L.. Life cycle evaluation of emerging lignocellulosic ethanol conversion technologies. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 2, p.654-667, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.067>.

SUN, Y.; CHENG, Ji.. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 83, n. 1, p.1-11, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7).

TOMÊ, J. A. T. R. **Desenvolvimento do pré-tratamento por explosão com vapor da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração via hidrólise enzimática.** 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2014.

ZHANG, Y. et al. Diverse lignocellulosic feedstocks can achieve high field-scale ethanol yields while providing flexibility for the biorefinery and landscape-level environmental benefits. **Gcb Bioenergy**, [s.l.], v. 10, n. 11, p.825-840, 25 jul. 2018. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1111/gcbb.12533>.

ZHU, Guangyong et al. Reducing sugars production from sugarcane bagasse wastes by hydrolysis in sub-critical water. **Clean Technologies And Environmental Policy**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.55-61, 14 mar. 2012. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10098-012-0476-3>