

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE ARARAQUARA

GABRIEL FACHETI

**SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A
PARTIR DO HIDROLISADO CELULÓSICO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Araraquara
2023

GABRIEL FACHETI

**SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A
PARTIR DO HIDROLISADO CELULÓSICO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Kelly Johana Dussán Medina

ARARAQUARA
2023

Facheti, Gabriel

SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DO HIDROLISADO
CELULÓSICO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR /
Gabriel Facheti – Araraquara, 2023

51 p.: il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Johana Dussán Medina

1. biomassa. 2. biorrefinaria. 3. ácido levulínico. 4.
hidrólise

GABRIEL FACHETI

**SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A
PARTIR DO HIDROLISADO CELULÓSICO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 30 de janeiro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Kelly Johana Dussán Medina
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Arnaldo Sarti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof^a. Dr^a. Maria Angélica Martins Costa
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por todo o apoio e encorajamento desde o ensino médio e por terem me permitido sonhar com uma universidade pública.

Aos meus amigos, por terem tornado a vida universitária mais leve e divertida.

Ao Instituto de Química, à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Que todos tenham a mesma oportunidade que um dia eu tive. Vida longa à universidade pública.

A minha professora e orientadora Kelly Johana Dussán Medina, pela orientação e pela excelente profissional que é.

A todos os professores, funcionários, técnicos e corpo diretivo que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na minha graduação.

RESUMO

A busca por alternativas aos combustíveis fósseis que sejam ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis nunca foi tão presente como agora. Uma das alternativas mais interessantes é a biomassa lignocelulósica. Seu uso para a produção de combustíveis e de químicos com alto valor agregado já é estudado há décadas, porém com a chegada do conceito das biorrefinarias, os estudos têm se tornado cada vez mais diversificados. É neste contexto que o presente trabalho propõe a simulação de um processo de produção de ácido levulínico a partir de biomassa de cana-de-açúcar, a fim de futuramente integrar um complexo industrial para a criação de uma biorrefinaria. Com uma mistura de palha e cana-de-açúcar, simulou-se o processo considerando as seguintes etapas: pré-tratamento com hidróxido de sódio, para que houvesse a separação dos componentes da estrutura lignocelulósica; filtração, que separou a polpa celulósica do licor negro; lavagem da polpa, para a retirada de qualquer componente indesejado; hidrólise da celulose até a formação do ácido levulínico; e purificação, na qual, com três colunas de destilação em série, foi possível obter mais de 28 ton/h de ácido levulínico com uma pureza de 99,7%. É imprescindível, no entanto, que se façam esforços para a otimização do processo, o que garantiria ao ácido levulínico preços mais competitivos no mercado. Por isso, foi feito a integração energética das correntes e dos trocadores de calor envolvidos no processo. O resultado gerado pelo *software* Aspen Energy Analyzer conferiu uma economia de 62% nos custos envolvendo utilidades e unidades trocadoras de calor. Por fim, ao executar o Aspen Capital Cost Estimator, foi conferido um lucro de mais de 76 milhões de dólares. Além disso, foi possível constatar a viabilidade do projeto por meio da Taxa Interna de Retorno (TIR) e do Retorno sobre o Investimento (ROI), visto que ambos foram maiores que a Taxa Mínima de Atratividade (TMA).

Palavras-chave: biomassa, biorrefinaria, ácido levulínico, hidrólise.

ABSTRACT

The search for alternatives to fossil fuels that are environmentally sustainable and economically viable has never been as present as it is now. One of the most exciting alternatives is lignocellulosic biomass. Its use to produce fuels and chemicals with high added value has been studied for decades, but with the arrival of the concept of biorefineries, studies have become increasingly diversified. In this context, the present work proposes the simulation of a levulinic acid production process from sugarcane biomass, to integrate an industrial complex to create a biorefinery in the future. Starting from a mixture of bagasse and straw of sugar cane, the process was simulated considering the following steps: pre-treatment with sodium hydroxide, so that there was the separation of the components of the lignocellulosic structure; filtration, which separated the cellulosic pulp from the black liquor; pulp washing, to remove any unwanted component; hydrolysis of cellulose to the formation of levulinic acid; and purification, in which, with three distillation columns in series, it was possible to obtain more than 28 tonne/h of levulinic acid with a purity of 99.7%. However, efforts must be made to optimize the process, which would guarantee levulinic acid at more competitive prices on the market. Therefore, the energetic integration of the streams and heat exchangers involved in the process was carried out. The result generated by the Aspen Energy Analyzer software provided savings of 62% in costs involving utilities and heat exchanger units. Finally, after executing Aspen Capital Cost Estimator, the profit shown was about US\$ 76 million. Furthermore, it was possible to verify the viability of the project through the Internal Rate of Return (IRR) and the Return on Investment (ROI), since both were higher than the Minimum Rate of Attractiveness (TMA).

Keywords: biomass, biorefinery, levulinic acid, hydrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Composição mássica (%m/m) da biomassa lignocelulósica.	15
Figura 2 – Estrutura lignocelulósica.....	15
Figura 3 – Derivados do ácido levulínico.	19
Figura 4 – Esquema da produção do ácido levulínico a partir da celulose.	19
Figura 5 – Esquema cinético de formação do ácido levulínico com reações indesejadas.	20
Figura 6 – PFD do processo de produção de ácido levulínico.	26
Figura 7 – Esquema do pré-tratamento da biomassa.....	28
Figura 8 – Esquema da torre de lavagem.	30
Figura 9 – Esquema de produção do ácido levulínico a partir da polpa celulósica...31	
Figura 10 – <i>Dowstream</i> do processo de produção do ácido levulínico.....	33
Figura 11 – Diagrama de temperatura vs. composição para a mistura água/ácido fórmico a 1 atm.....	34
Figura 12 – Diagrama de temperatura vs. composição para a mistura água/ácido fórmico a 1×10^{-4} atm.	35
Figura 13 – Curvas compostas obtidas no Aspen Energy Analyzer para o processo de produção do ácido levulínico.	38
Figura 14 – Rede de trocadores de calor obtida para o processo.	41
Figura 15 – Resumo do custo total do projeto.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do ácido levulínico.	18
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos das reações.	20
Tabela 3 – Parâmetros usados para a avaliação econômica.....	23
Tabela 4 – Custos das matérias-primas e valor de venda dos produtos.	23
Tabela 5 – Composição química da biomassa de cana-de-açúcar.....	24
Tabela 6 – Vazão de cada componente na corrente de biomassa.	25
Tabela 7 – Descrição dos equipamentos.	27
Tabela 8 – Resultados do caso base.....	39
Tabela 9 – Utilidades do processo.....	39
Tabela 10 – Resultados do melhor <i>design</i> encontrado pelo Aspen Energy Analyzer.	40
Tabela 11 – Resumo dos resultados gerados pelo <i>software</i>	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resultados do balanço de massa e de energia das correntes do moinho, dos misturadores e da bomba.	29
Quadro 2 – Resultados do balanço de massa e de energia das correntes do reator e do filtro.	29
Quadro 3 – Resultados do balanço de massa na torre de lavagem.	30
Quadro 4 – Resultados do balanço de massa na etapa de produção do ácido levulínico.	32
Quadro 5 – Resultados do balanço de massa na T-101.	33
Quadro 6 – Resultados do balanço de massa na T-103.	35
Quadro 7 – Resultados do balanço de massa na T-102.	36
Quadro 8 – Resultados do balanço de massa na T-104.	37

LISTA DE SIGLAS

AL – Ácido Levulínico

ACCE – Aspen Capital Cost Estimator

AEA – Aspen Energy Analyzer

CSTR – *Continuous Stirred-Tank Reactor Model*

PBP – *Payback Period*

PFD – *Process Flow Diagram*

RYield – Reator de rendimento

ROI – Retorno sobre o Investimento

TIR – Taxa Interna de Retorno

TMA – Taxa Mínima de Atratividade

VPL – Valor Presente Líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	A BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR	14
2.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA	14
2.3	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA	16
2.4	BIORREFINARIAS	17
2.5	O ÁCIDO LEVULÍNICO	17
3	OBJETIVOS	20
3.1	OBJETIVO GERAL	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4	MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1	<i>SOFTWARES</i>	21
4.1.1	Aspen Plus	21
4.1.2	Aspen Energy Analyzer (AEA)	21
4.1.3	Aspen Capital Cost Estimator (ACCE)	22
4.2	PARÂMETROS PARA A SIMULAÇÃO	23
4.2.1	Caracterização da mistura bagaço + palha de cana	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	VAZÃO DE ENTRADA	25
5.2	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO	25
5.3	INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA NO PROCESSO	38
5.4	AVALIAÇÃO ECONÔMICA	42
6	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral que, ainda hoje, o uso de combustíveis fósseis é feito por praticamente todos os países do planeta, principalmente para a geração de energia. Segundo Our World in Data (2022), os combustíveis fósseis correspondiam a 82,28% de toda a geração de energia no mundo no ano de 2021. Aliado a isso, tais combustíveis também fazem parte de uma quantidade enorme de processos industriais como matéria-prima. Nota-se, portanto, que a economia global é extremamente dependente de tais recursos, os quais não são renováveis e são os principais causadores do aquecimento global.

É neste contexto que começaram a surgir alternativas renováveis ao uso dos combustíveis fósseis. Uma das mais interessantes é o uso de biomassas lignocelulósicas. A palha e o bagaço da cana-de-açúcar são os principais exemplos em solo brasileiro, uma vez que são geradas em quantidades vultuosas nos processos agroindustriais. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), na safra de 2021/2022, foram produzidos mais de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Desse total, cerca de 182 milhões de toneladas é biomassa advinda do bagaço e da palha – o bagaço representa cerca de 60% do total (CNPEM, 2022). Embora a maior parte dessa biomassa seja utilizada para fins energéticos (CANAL AGRO, 2022), há uma grande oportunidade para o desenvolvimento de atividades mais nobres como os biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado.

O ponto mais importante para que esta conversão seja bem-sucedida, é que haja tecnologias capazes de processar e refinar a biomassa, de modo que a maior parte seja aproveitada durante os processos industriais. Neste sentido, surge o termo biorrefinaria, uma planta industrial de processamento que, ao utilizar biomassa como insumo e ter seus processos e equipamentos altamente integrados, produz uma gama de produtos de maior valor agregado (NALI; RIBEIRO; HORA).

O fracionamento da biomassa pode ser feito utilizando ácidos minerais diluídos, soluções alcalinas diluídas, oxidação úmida, líquidos iônicos e delignificação oxidativa (BADIEI *et al*, 2014). Independentemente do método, o importante é que durante o pré-tratamento haja a obtenção dos principais constituintes da estrutura lignocelulósica: os polissacarídeos celulose e hemicelulose, o polímero fenólico lignina e os extrativos (CANTERO *et al.*, 2019). Os polissacarídeos, que representam a maioria da matriz lignocelulósica, dão origem às moléculas menores de açúcares após

reações de despolimerização. As principais moléculas geradas são a glicose (6 carbonos), unidade formadora da celulose, e xilose (5 carbonos) e arabinose (5 carbonos), açúcares provenientes da hemicelulose (SANTOS, 2021). Esses açúcares podem ser convertidos em outros produtos químicos como o ácido levulínico, um precursor potencial para polímeros do tipo *nylon*, borrachas sintéticas e plásticos, atuando como um substituto aos químicos obtidos a partir do petróleo (BEVILAQUA, 2010; GAUDERETO, CABRAL, RODRIGUES, 2017). De acordo com Data Bridge (2022), o mercado do ácido levulínico, que atualmente é focado na Ásia, movimentou cerca de US\$ 28 milhões no ano de 2021 e a tendência é de crescimento de 14,17% até o ano de 2029, o que indica a importância cada vez maior do composto na indústria. Apesar dos sinais positivos do mercado, os preços do ácido levulínico ainda são altos, entre 4,50 e 100,00 dólares por quilo (MADE IN CHINA, 2022), o que o faz perder em competitividade com os intermediários derivados de petróleo (PATEL *et al.*, 2010).

A produção de ácido levulínico com custos menores poderia, portanto, aumentar o seu uso na indústria e, conseqüentemente, diminuir o uso de químicos baseados em petróleo. Por isso as pesquisas voltadas para a obtenção desse composto a partir da biomassa tem sido bastante motivada. Diante disso, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar técnica e economicamente o processo de produção de ácido levulínico a partir da biomassa de cana-de-açúcar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR

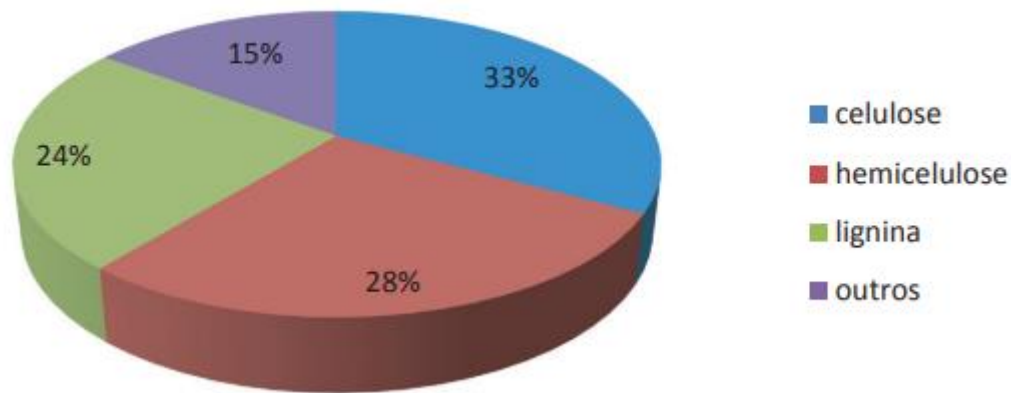
Em decorrência das suscetíveis crises e da possibilidade de esgotamento do petróleo, bem como a intensificação do efeito estufa, acelerou-se a busca por fontes alternativas ambientalmente sustentáveis e mais baratas, que pudessem suprir o uso cada vez maior desse combustível fóssil e frear o aquecimento global. Neste contexto, uma das matérias-primas mais promissoras é a biomassa lignocelulósica, devido a sua abundância e o seu caráter renovável. A biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica proveniente de fonte vegetal renovável, incluindo resíduos agrícolas, resíduos de madeira, algas e outros resíduos vegetais (MACHADO *et al.*, 2016; RODRIGUES, 2011).

Uma das maiores fontes de biomassa é aquela que vem da cana-de-açúcar, a qual é produzida em grandes quantidades no Brasil. Na safra de 2021/2022, foram produzidos mais de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (CONAB, 2022). Cerca de 28% desse total corresponde ao bagaço, logo, apenas na safra mencionada, foram geradas cerca de 182 milhões de toneladas de bagaço (RODRIGUES, 2011). Boa parte desse bagaço gerado é utilizado para a geração de energia devido ao seu alto valor energético. Entretanto, em termos econômicos e ambientais, essa estratégia é desinteressante, visto o potencial dos constituintes desse material para a produção de químicos de alto valor agregado (SANTOS, 2021). Dessa forma, é interessante diversificar o uso da biomassa, destinando ao menos uma parte dela para a produção de outros materiais mais rentáveis.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

Ao se analisar quimicamente a composição do bagaço da cana-de-açúcar, bem como a de outros tipos de biomassa, encontrar-se-á principalmente celulose, hemicelulose e lignina organizadas em estruturas complexas. No entanto, existem outros compostos presentes em menor quantidade como, por exemplo, cinzas e extrativos (JÚNIOR, 2013). A Figura 1 mostra a composição da biomassa de cana-de-açúcar em detalhes.

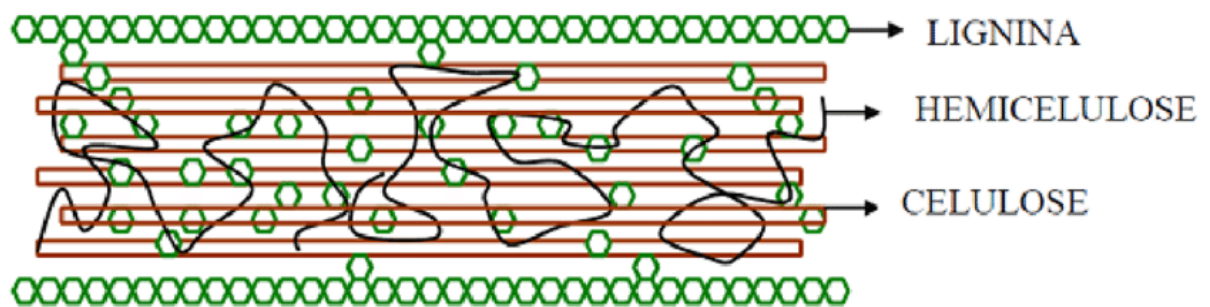
Figura 1 – Composição mássica (%m/m) da biomassa lignocelulósica.



Fonte: JÚNIOR, 2013.

O problema, entretanto, de se trabalhar com a biomassa é que ela apresenta um caráter altamente recalcitrante, visto que os componentes que a compõe estão fortemente unidos entre si. Tal união forma uma matriz que é extremamente difícil de ser rompida (KUCHARSKA *et al.*, 2018). Na Figura 2 é possível observar como é formada a fibra lignocelulósica.

Figura 2 – Estrutura lignocelulósica.



Fonte: MACHADO, CORDEIRO, 2016.

Observando-se a Figura 2, nota-se que a celulose, muitas vezes o componente de interesse, está protegida pela lignina e revestida pela hemicelulose. Dessa forma, faz-se necessário o uso de pré-tratamentos da biomassa para que haja o rompimento da estrutura e a separação dos componentes, a fim de que eles possam ser utilizados em etapas posteriores (KUCHARSKA *et al.*, 2018; MOSIER *et al.*, 2005).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A literatura é vasta em se tratando de pré-tratamentos da biomassa, contudo é fundamental que esse processo seja satisfatório na quebra da estrutura lignocelulósica. Os principais pré-tratamentos conhecidos e aplicados atualmente envolvem métodos físicos, químicos e biológicos. A escolha do pré-tratamento e das condições em que será aplicado, dependem do tipo de biomassa e de qual componente o usuário busca, além dos custos envolvidos no processo (SANTOS, 2021; QUINELATO, 2016).

Um pré-tratamento que tem por objetivo a celulose é dito eficiente quando remove a hemicelulose e a lignina, diminui a cristalinidade da celulose e, conseqüentemente, aumenta a formação dos açúcares em etapas enzimáticas e/ou processos químicos. Além disso, é interessante que a formação de compostos inibidores seja minimizada (BADIEI et al, 2014; KUCHARSKA *et al.*, 2018).

Os pré-tratamentos físicos são aqueles que utilizam, por exemplo, moinhos de bola ou de facas. O objetivo é de diminuir o tamanho de partícula e, por consequência, aumentar a área de superfície, facilitando a ação de reagentes que serão utilizados em etapas posteriores (QUINELATO, 2016; KUCHARSKA *et al.*, 2018).

Os pré-tratamentos envolvendo químicos podem utilizar ácidos, bases, solventes orgânicos, líquidos iônicos e processos como oxidação e ozonização (QUINELATO, 2016; KUCHARSKA *et al.*, 2018).

Em relação ao uso de ácidos, o mais comum é o ácido sulfúrico, contudo, outros ácidos podem ser utilizados – como o ácido clorídrico e o ácido fosfórico. O objetivo principal deste método é o rompimento da estrutura lignocelulósica por meio da solubilização da hemicelulose e da dissolução da lignina (BADIEI et al, 2014; KUCHARSKA *et al.*, 2018).

No tratamento com bases, que utiliza preferencialmente o hidróxido de sódio, ocorre a degradação do éster e das cadeias glicosídicas, o que leva à modificação da estrutura da lignina e descristalização da celulose e solvatação parcial da hemicelulose (BADIEI et al, 2014; QUINELATO, 2016).

Os métodos biológicos envolvem o uso de microrganismos, geralmente fungos, que secretam enzimas e degradam a lignina e a hemicelulose, mas deixam a celulose intacta. Apesar de ocorrerem em condições suaves e serem ambientalmente

amigáveis, este tipo de pré-tratamento é bastante demorado e possui um baixo rendimento em relação a outras tecnologias (BRODEUR, 2011).

2.4 BIORREFINARIAS

Com o uso cada vez mais frequente de biomassas como matéria-prima, as indústrias passaram a construir unidades integradas de tratamento, conversão e processamento de biomassa. Tais complexos foram chamados de “biorrefinarias”, uma vez que são similares a uma refinaria de petróleo. A ideia principal por trás de uma refinaria é, por meio de processos sustentáveis, converter biomassa em produtos químicos, combustíveis e energia (RODRIGUES, 2011).

De acordo com o documento *Biorefinery Roadmap* (FNR, 2012), a biorrefinaria pode ser dividida em duas partes: refino primário e refino secundário.

No refino primário, inicialmente ocorre o pré-tratamento da biomassa e a consequente separação dos componentes.

O refino secundário é o passo seguinte no processamento dos elementos gerados durante o refino primário. Os precursores são, completa ou parcialmente, refinados em produtos acabados ou semiacabados. Os subprodutos decorrentes dos refinamentos primário e/ou secundário são utilizados para a geração de energia ou para a produção de outros produtos.

2.5 O ÁCIDO LEVULÍNICO

Em 2004, o *National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy* identificou 12 produtos químicos que poderiam ser produzidos a partir de biomassa. Estes químicos são, também, chamados de químicos-plataforma, pois podem servir de base para outros produtos mais complexos (MURANAKA *et al.*, 2014). O ácido levulínico (ácido 4-oxopentanóico, ácido β -acetilpropiónico ou ácido γ -cetoaléico), é um dos produtos que podem ser gerados a partir de biomassa dentro de uma biorrefinaria. Este ácido é altamente solúvel em água quente e em solventes orgânicos polares, bem como em outros ácidos diluídos. Seu pKa é em torno de 4,59, o que o torna um ácido fraco (SANTOS, 2021; MARTINS, 2018). Na Tabela 1 estão resumidas algumas propriedades do ácido levulínico (AL).

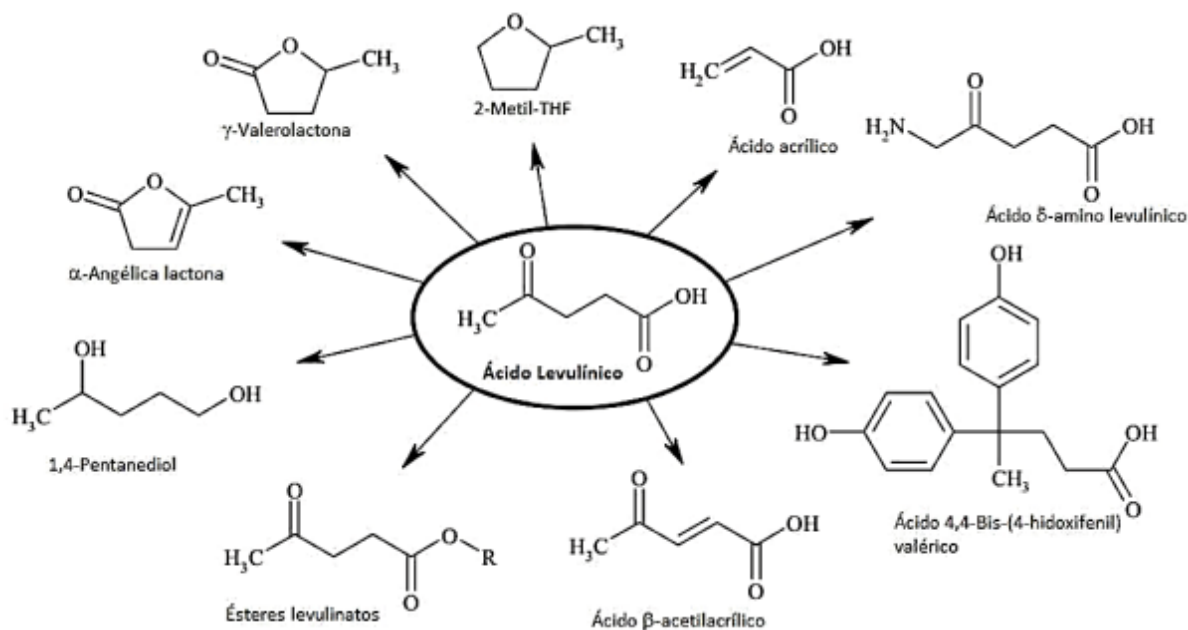
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do ácido levulínico.

PROPRIEDADES FÍSICAS	VALORES
Cor	Branca
pKa	4,59
Ponto de fusão (°C)	37
Ponto de ebulição (°C)	246
Densidade (g.cm ⁻³)	1,14
Solubilidade (água e solventes polares orgânicos)	Solúvel
Índice de refração [20 °C]	1,447
Tensão superficial (dina cm ⁻¹) [25 °C]	39,7
Calor de vaporização (kJ mol ⁻¹) [150 °C]	0,58
Calor de fusão (kJ mol ⁻¹)	79,8

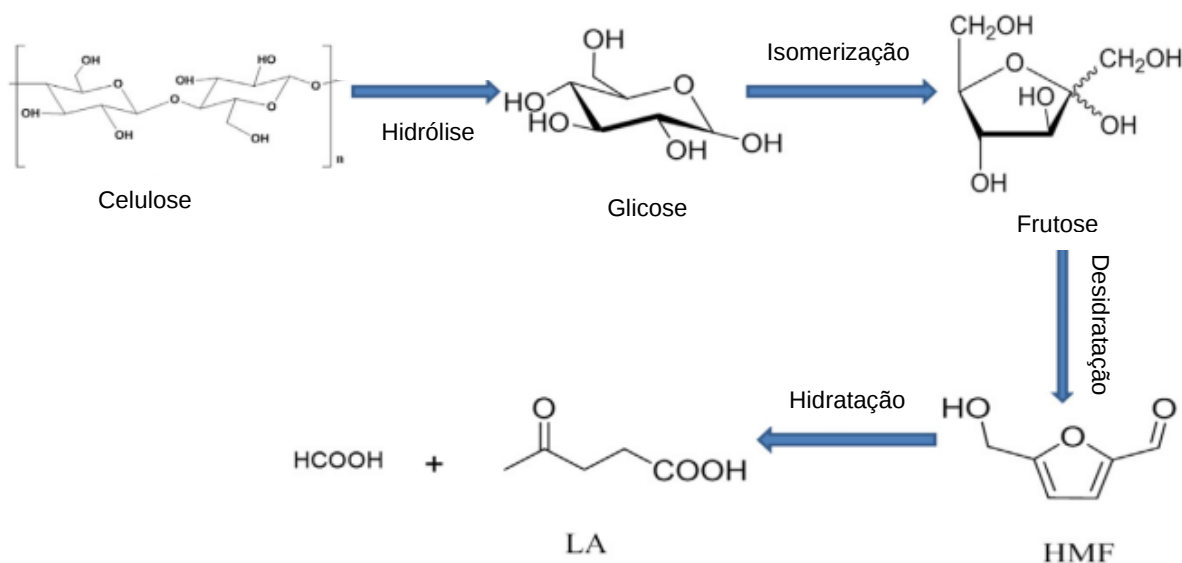
Fonte: YAN *et al.* (2015), adaptado.

O que torna o AL um produto químico interessante para a indústria é o fato de que a sua molécula possui a presença de uma carboxila (-CO) e uma cetona (-C=O). Estes grupos são altamente reativos e permitem que o AL seja transformado em diversos outros produtos como polímeros tipo *nylon*, borracha artificial e plásticos. Ele também pode servir como um intermediário para alguns tipos de medicamentos e outros materiais de grande valor agregado (MURANAKA *et al.*, 2014; MARTINS, 2018). A Figura 3 mostra a estrutura do AL e alguns de seus químicos derivados.

A literatura mostra que o AL pode ser obtido por diversos métodos, tais como a alquilação de nitroalcanos, oxidação de cetonas com ozônio, hidrólise ácida de álcool furfurílico ou éster de acetil succinato e a carbonilação de cetonas (RAMBO *et al.*, 2011). No entanto, estes métodos demandam condições muitas vezes severas, além de consumir reagentes caros. Dessa forma, as pesquisas estão cada vez mais direcionadas ao uso de biomassa para a produção de AL (MARTINS, 2018). Na Figura 4, é possível observar o esquema de obtenção do AL a partir da biomassa celulósica.

Figura 3 – Derivados do ácido levulínico.

Fonte: GIRISUTA, JANSSEN, HEERES (2007), adaptado.

Figura 4 – Esquema da produção do ácido levulínico a partir da celulose.

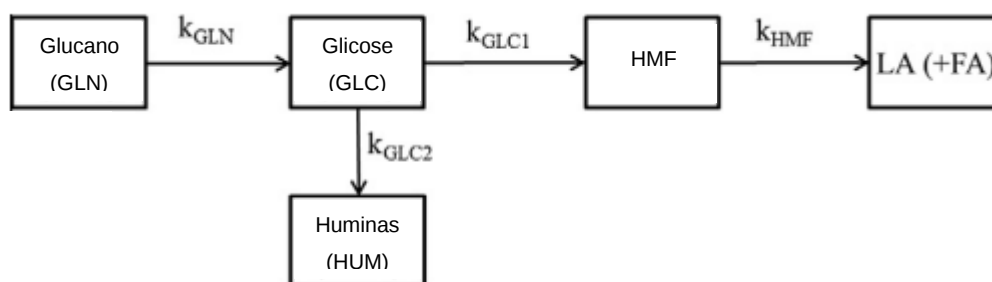
Fonte: YAN *et al.* (2015), adaptado.

A produção do AL começa, então, com a hidrólise ácida da celulose – comumente se usa o ácido sulfúrico como catalisador. Em seguida, a glicose formada sofre a isomerização em frutose, a qual, por desidratação, produz hidroximetilfurfural (HMF). Este, por fim, é transformado em ácido levulínico e ácido fórmico, nas mesmas proporções (MARTINS, 2018). Este modelo, no entanto, não

mostra a formação de macromoléculas insolúveis indesejadas, também conhecidas como huminas (GIRISUTA *et al.*, 2013). Segundo Girisuta *et al.* (2013), estas reações indesejadas podem ser minimizadas com o uso de temperaturas mais baixas, visto que as huminas são favorecidas em altas temperaturas – neste trabalho as huminas serão consideradas desprezíveis por conta da temperatura otimizada.

O esquema cinético da produção de AL pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Esquema cinético de formação do ácido levulínico com reações indesejadas.



Fonte: GIRISUTA *et al.* (2013), adaptado.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos das reações de formação do AL.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos das reações.

	$A_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (kJ/mol)}$
k_{GLN}	$1,59 \times 10^{18}$	144,85
k_{GLC1}	$6,56 \times 10^{18}$	152,14
k_{GLC2}	$6,94 \times 10^{19}$	161,41
k_{HMF}	$2,71 \times 10^{14}$	101,63

Fonte: GIRISUTA *et al.* (2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar técnica e economicamente a produção de ácido levulínico a partir do hidrolisado celulósico da biomassa de cana-de-açúcar.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir o diagrama de fluxo de processo (PFD) da planta de produção de ácido levulínico;
- Realizar os balanços de massa e de energia da planta, usando o simulador Aspen Plus v12.1;
- Realizar a integração energética do processo com o *software* Aspen Energy Analyzer;
- Avaliar economicamente o processo utilizando o *software* Aspen Capital Cost Estimator.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SOFTWARES

4.1.1 Aspen Plus

O Aspen Plus® é um *software* de simulação de processos químicos, desenvolvido originalmente pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts em conjunto com o Departamento de Energia dos Estados Unidos – atualmente o *software* é comercializado pela empresa AspenTech.

O Aspen Plus auxilia pesquisadores e empresas na simulação e modelagem de processos químicos, por meio da especificação de fluxos de matéria, trabalho e calor. O programa conta ainda com uma vasta gama de unidades de bloco de operação tais como bombas, reatores, trocadores de calor, colunas de destilação, entre outros, que, juntamente com uma grande base de dados de propriedades físicas de componentes puros, o processo é criado e os algoritmos de convergência resolvem equações de balanço de massa e energia (MAGNUSSON, 2005).

4.1.2 Aspen Energy Analyzer (AEA)

A integração energética do processo é um passo importante dentro da simulação, uma vez que o uso da energia das correntes quentes e frias pode ser aproveitado no requerimento de outra e vice-versa, criando uma rede de troca de calor

que diminui a necessidade de fontes externas de calor e, conseqüentemente, barateia o produto final.

Para que a integração energética seja feita de maneira correta, usa-se o *software* Aspen Energy Analyzer (AEA), voltado especificamente para essa função. Essa ferramenta encontra as melhores combinações entre as correntes do processo e as correntes adicionais, criando redes de troca de calor com base na metodologia *Pinch*. A análise *Pinch* envolve a aplicação de princípios fundamentais da termodinâmica em processos que contém trocas térmicas limitadas, assumindo uma diferença mínima de temperatura, $\Delta T_{\min}$ (comumente se usa um $\Delta T_{\min}$ de 10 °C), entre as correntes em estudo. O método tem por objetivo utilizar a energia disponível em um conjunto de correntes quentes para aquecer correntes frias do processo, poupando, assim, o uso de utilidades e, por consequência, barateando o processo (LINNHOFF *et al.*, 1982; ARROTÉIA, 2019).

A aplicação da tecnologia *Pinch* pode ser feita de várias maneiras, porém há dois métodos mais conhecidos: o das curvas compostas, baseado em representação gráfica, e da cascata térmica, que é um método matemático (ARROTÉIA, 2019). O AEA utiliza o método das curvas compostas para encontrar o *Pinch*.

4.1.3 Aspen Capital Cost Estimator (ACCE)

O Aspen Capital Cost Estimator é um poderoso *software* do ecossistema Aspen Tech voltado para a análise econômica de um projeto. Nele é possível indexar vários tipos de custos e taxas, o que torna a análise bem fiel à realidade. Todos os valores usados, que podem ser vistos na Tabela 3 e 4, correspondem ao período de outubro de 2022 a novembro de 2023 – nesse período 1 dólar correspondia a 5,34 reais.

Tabela 3 – Parâmetros usados para a avaliação econômica.

Parâmetros	Valor
Extensão do projeto (anos)	25
Tempo de construção (anos)	2
Depreciação linear (anos)	10
Taxa de Retorno (ROR)	15%
Capital de trabalho	5%
Taxas	22%
Tarifa de energia elétrica (R\$/kWh) [NGSOLAR, 2022]	0,98
Tarifa de água industrial (R\$/m³) [SABESP, 2022]	65,70
Início da planta	2023

Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 4 – Custos das matérias-primas e valor de venda dos produtos.

Componentes	Valor (US\$/t)
Biomassa [AGRO2BUSINESS, 2022]	11,23
Hidróxido de sódio [MADE-IN-CHINA, 2022]	280,00
Ácido sulfúrico [MADE-IN-CHINA, 2022]	160,00
Ácido levulínico [MADE-IN-CHINA, 2022]	10000,00
Ácido fórmico [MADE-IN-CHINA, 2022]	600,00

Fonte: Próprio autor (2023).

4.2 PARÂMETROS PARA A SIMULAÇÃO

Muitos processos que envolvem biomassa como matéria-prima, utilizam como base processos desenvolvidos pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos (NREL), devido ao seu pioneirismo no estudo de materiais lignocelulósicos e da falta de alguns parâmetros importantes dentro do Aspen Plus.

Os modelos termodinâmicos mais indicados para processos que envolvem biomassa é o *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL) para o coeficiente de atividade dos líquidos, lei de Henry para gases dissolvidos e Redlich-Kwong-Soave (RKS) para a fase vapor. Em adição, para a parte de envolve sólidos, foi usado também o método *Solids* (NREL, 1996).

O artigo publicado pelo laboratório ainda fornece maneiras de incluir componentes, bem como os seus parâmetros, que não estão presentes no Aspen Plus. Um deles é a própria biomassa, que deve ser incluída manualmente sob a fórmula $\text{CH}_{1,64}\text{N}_{0,23}\text{O}_{0,31}\text{S}_{0,0035}$ (NREL, 1996).

A classe de corrente selecionada no simulador foi MCINCPD, que permite três possíveis subcorrentes: MIXED, CIPD e NCPD. Juntas elas permitem a utilização de componentes convencionais em todas as fases (sólida, líquida ou gasosa) e sólidos não-convencionais, bem como a distribuição de tamanho de partícula (PSD).

4.2.1 Caracterização da mistura bagaço + palha de cana

Segundo Santos (2021) em sua dissertação – a qual serve como base para este trabalho –, a mistura de bagaço e palha de cana-de-açúcar foi seca e submetida a moagem em um moinho de facas para que atingisse uma granulometria de cerca de 5 mm. Em seguida, depois de passar por todo o pré-tratamento, a biomassa foi caracterizada quanto aos seus teores de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos, de acordo com metodologia padrão de caracterização de carboidratos e lignina. Como a caracterização utiliza diversos equipamentos, cada um deles com erros intrínsecos, é normal que a soma da composição seja maior que 100%. Dessa forma, para que a simulação apresente valores corretos, é importante normalizar os valores da composição para 100%.

Os resultados podem ser vistos na Tabela 5, juntamente com os valores já normalizados.

Tabela 5 – Composição química da biomassa de cana-de-açúcar.

Componentes	Valor real (%)	Valor normalizado (%)
Celulose	41,92	37,08
Lignina	28,16	24,91
Hemicelulose	25,41	22,47
Extrativos	8,42	7,45
Cinzas	4,72	4,17
Acetil	4,43	3,92
Total	113,06	100,00

Fonte: SANTOS (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VAZÃO DE ENTRADA

A quantidade de biomassa a ser processada foi definida com base na safra de 200 dias de 2019/2020 da Usina São Martinho, que totalizou 22,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Segundo Silva *et al.* (2016), a porcentagem mássica de bagaço e palha gerados por tonelada de cana-de-açúcar é de 26,5% de bagaço e 8,2% de palha. Além disso, considerando que a maior parte da biomassa é queimada para a geração de energia – cerca de 90% –, 10% será usado para a produção de ácido levulínico. Portanto, a vazão de biomassa que entra no processo é de 163,38 toneladas/h.

Na Tabela 6 estão apresentadas as quantidades de cada componente que compõe a biomassa, utilizadas como matéria-prima do processo de produção de AL.

Tabela 6 – Vazão de cada componente na corrente de biomassa.

Componentes	Vazão (ton/h)
Celulose	60,58
Lignina	40,69
Hemicelulose	36,72
Extrativos	12,17
Cinzas	6,82
Acetil	6,40
Total	163,38

Fonte: Próprio autor (2023).

5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO

A Figura 6 apresenta o *Process Flow Diagram* (PFD) do processo de produção e purificação de ácido levulínico, utilizado para a avaliação técnico-econômica.

Para facilitar o entendimento do PFD, a Tabela 7 a seguir descreve a inicial de cada equipamento envolvido no processo.

Tabela 7 – Descrição dos equipamentos.

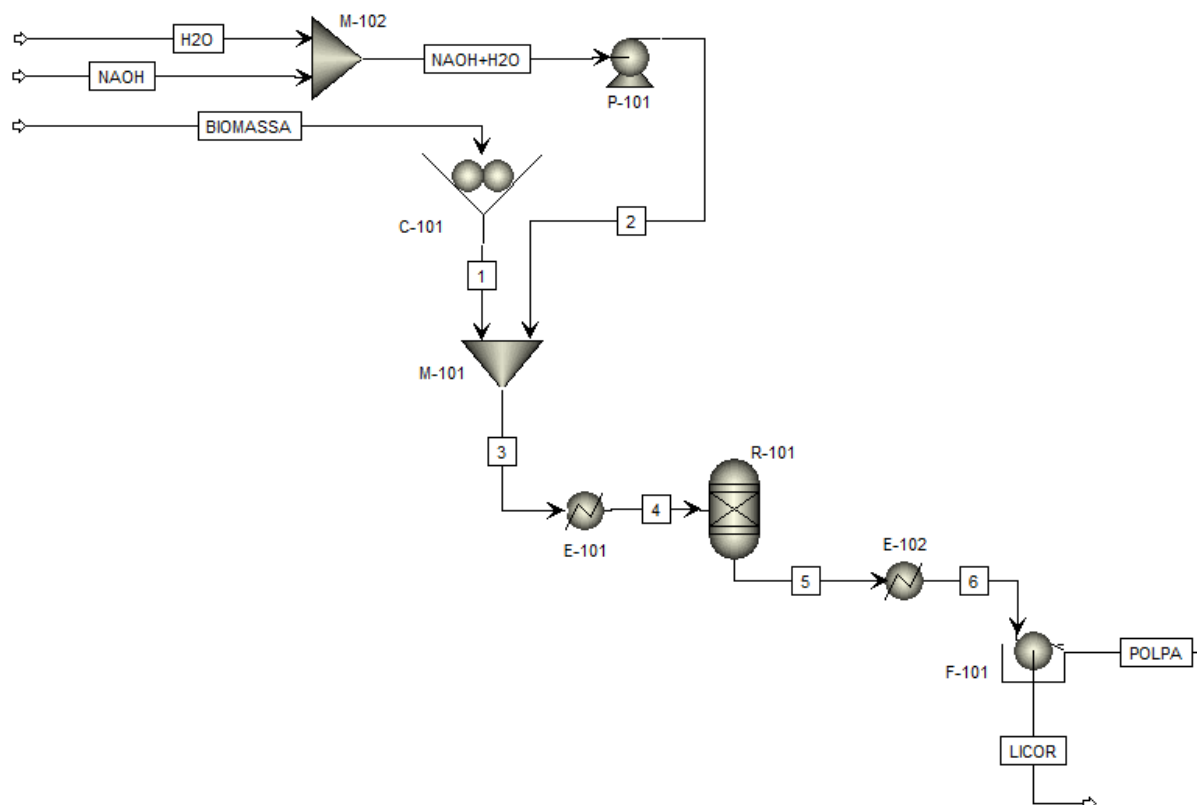
Inicial	Descrição
C	Moinho de facas
E	Trocador de calor
F	Filtro
M	Misturador
P	Bomba centrífuga
R-101	Reator de rendimento
R-102	Reator CSTR
T	Torre de destilação
W	Torre de lavagem

Fonte: Próprio autor (2023).

O processo de produção do AL se inicia com a moagem da matéria-prima – até a granulometria de 5 mm no máximo –, seguida do pré-tratamento com hidróxido de sódio. Este entra no processo com uma concentração de 5% (m/v) em água e uma vazão 20 vezes maior que a de biomassa. O pré-tratamento é simulado em um reator do tipo RYield, ou seja, um reator baseado em rendimento. Muitos artigos da literatura usam este tipo de reator na parte do pré-tratamento, uma vez que é possível saber o rendimento de cada um dos componentes. Além disso, é importante assegurar a temperatura de trabalho (110 °C) do reator, para que a hidrólise ocorra de forma satisfatória (SANTOS, 2021).

Após a hidrólise, a corrente é resfriada para que haja apenas a fase líquida e não se perca nada na filtração. No filtro, ocorre a separação do licor negro, que pode ser tratado posteriormente e usado para a geração de energia, e da polpa celulósica, que dará continuidade ao processo. A Figura 7 mostra esta primeira parte do processo com mais detalhes.

Figura 7 – Esquema do pré-tratamento da biomassa.



Fonte: Próprio autor (2023).

Os Quadros 1 e 2 mostram as vazões de entrada e saída de cada operação unitária ilustrada na Figura 7, além das condições de operação do reator de pré-tratamento e o calor envolvido em cada equipamento.

Quadro 1 – Resultados do balanço de massa e de energia das correntes do moinho, dos misturadores e da bomba.

Correntes	BIOMASSA	NAOH	H2O	1	2	3	4
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	50
Pressão (atm)	1	1	1	1	2	1	1
Vazão mássica (ton/h)	163,38	163	3104	163,38	3267	3430,38	3430,38
Vazão mássica por componente (ton/h)							
Biomassa	163,38			163,38		163,38	163,38
Água			3104		3104	3104	3104
NaOH		163			163	163	163
Calor envolvido (Watt)							
C-101				Desprezível			
M-101 e M-102				Desprezível			
P-101				140364			
E-101				$8,43 \times 10^7$			

Fonte: Próprio autor (2023).

Quadro 2 – Resultados do balanço de massa e de energia das correntes do reator e do filtro.

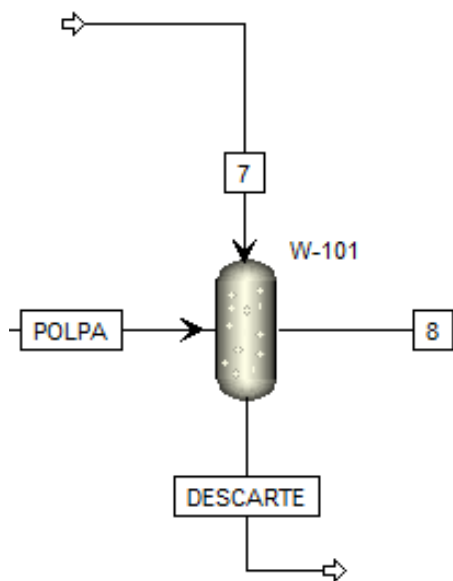
Correntes	5	6	POLPA	LICOR
Temperatura (°C)	110	50	55	55
Pressão (atm)	1	1	1	1
Vazão mássica (ton/h)	3430,38	3430,38	101,33	3329,05
Vazão mássica por componente (ton/h)				
Água	3104	3104	38,10	3065,90
NaOH	163	163	2	161
Celulose	60,61	60,61	42,21	18,40
Hemicelulose	36,76	36,76	7,07	29,69
Lignina	40,68	40,68	4,85	35,83
Acetil	6,37	6,37	0,08	6,29
Cinzas	6,86	6,86	6,86	
Extrativos	12,09	12,09	0,15	11,94
Calor envolvido (Watt)				
R-101		$1,91 \times 10^6$		
E-102		$1,51 \times 10^8$		
F-101		$1,79 \times 10^7$		

Fonte: Próprio autor (2023).

Nesta parte, é importante salientar que o filtro não é capaz de separar totalmente as correntes, uma vez que alguns componentes estão sólidos ou dissolvidos na solução de NaOH. Entretanto, a maior parte da celulose, componente de interesse, segue na polpa para a produção de AL.

Na sequência, a corrente da polpa passa por uma torre de lavagem – foi usado água (corrente 7) para a lavagem da polpa –, para que seja removida a maior parte dos componentes indesejados, conforme pode ser visto na Figura 8. Os resultados foram apresentados no Quadro 3.

Figura 8 – Esquema da torre de lavagem.



Fonte: Próprio autor (2023).

Quadro 3 – Resultados do balanço de massa na torre de lavagem.

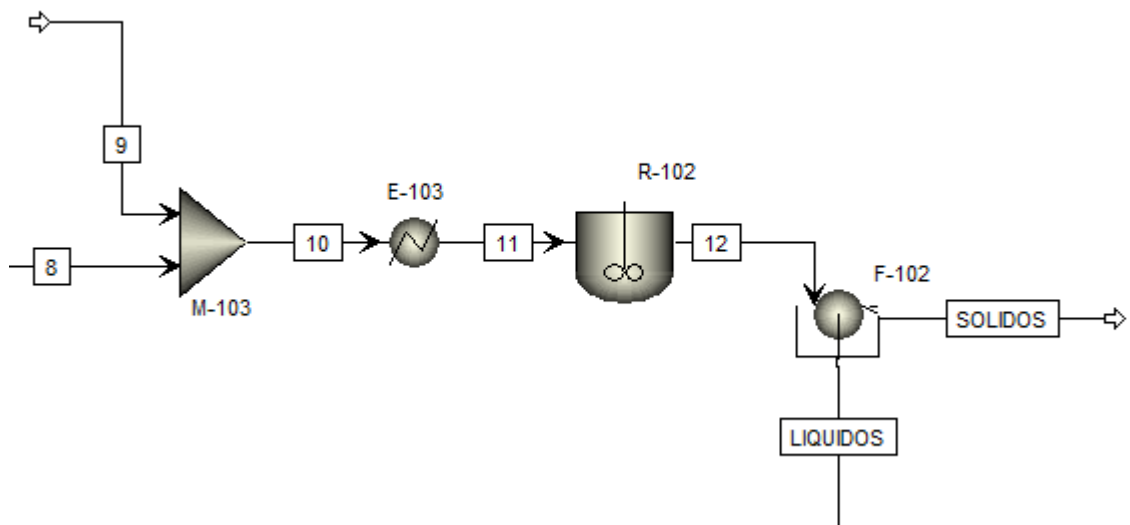
Correntes	POLPA	7 (água)	8	DESCARTE
Temperatura (°C)	55	25	45,97	45,97
Pressão (atm)	1	1	1	1
Vazão mássica (ton/h)	101,33	25	65,96	60,38
Vazão mássica por componente (ton/h)				
Água	38,10	25	5,67	57,43
NaOH	2		0,20	1,80
Celulose	42,21		42,01	0,20
Hemicelulose	7,07		6,74	0,33
Lignina	4,85		4,45	0,40
Acetil	0,08		0,01	0,07
Cinzas	6,86		6,86	
Extrativos	0,15		0,01	0,14
Calor envolvido (Watt)				
W-101		Desprezível		

Fonte: Próprio autor (2023).

As cinzas, *a priori*, ficariam retidas no filtro, ou seriam removidas pela água de lavagem. Contudo, por se tratarem de um sólido não convencional, isso não acontece. Portanto, elas seguem na corrente de processo.

A próxima etapa do processo é a de produção do ácido levulínico, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 – Esquema de produção do ácido levulínico a partir da polpa celulósica.



Fonte: Próprio autor (2023).

Nesta etapa, então, a polpa celulósica que vem da corrente 8 é misturada com a corrente 9 de ácido sulfúrico diluído. Esta contém a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), responsável por hidrolisar a polpa celulósica no reator CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor Model*). A corrente 9 deve possuir vazão 8 vezes maior que a quantidade de polpa celulósica, além de uma concentração de 2% (v/v) (SANTOS, 2021).

Em seguida, a corrente 10 é aquecida a 140 °C e dá entrada no reator. Este funciona à temperatura constante de 170 °C e 8 atm. Além disso, o tempo de residência é de 352 min (SANTOS, 2021; SOLIS-SANCHEZ *et al.*, 2022; GAUDERETO, CABRAL, RODRIGUES, 2017). Ao sair do reator, a corrente 12, contendo o produto de interesse, passa por um outro filtro, a fim de retirar qualquer resquício de sólidos presentes.

Os resultados desta etapa estão apresentados no Quadro 4.

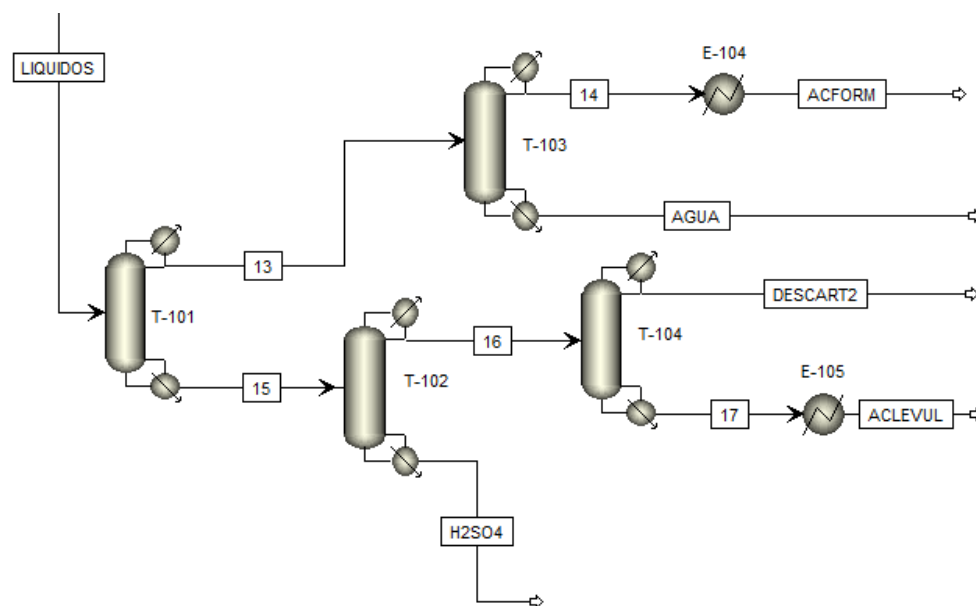
Quadro 4 – Resultados do balanço de massa na etapa de produção do ácido levulínico.

Correntes	8	9	10	11	12	SÓLIDOS	LÍQUIDOS
Temperatura (°C)	45,97	25	25,97	140	170	190	190
Pressão (atm)	1	1	1	1	8	1	1
Vazão mássica (ton/h)	65,96	478	543,96	543,96	543,96	25,82	518,13
Vazão mássica por componente (ton/h)							
Água	5,67	468,40	474,07	474,07	474,68	10,29	464,39
Ácido sulfúrico		9,60	9,60	9,60	9,60	0,21	9,39
Cinzas	6,86		6,86	6,86	6,86	6,86	
Celulose	42,01		42,01	42,01	0,20	0,18	0,02
Hemicelulose	6,74		6,74	6,74	2,93	2,89	0,04
Lignina	4,45		4,45	4,45	4,45	4,41	0,04
Extrativos	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	
Glicose					0,61	0,01	0,60
Xilose					1,00	0,02	0,98
Furfural					2,12	0,04	2,08
Ácido levulínico					29,54	0,64	28,90
Ácido fórmico					11,70	0,25	11,45
Calor envolvido (Watt)							
M-103	Desprezível						
E-103	$3,20 \times 10^8$						
R-102	$-2,43 \times 10^8$						
F-102	$2,57 \times 10^8$						

Fonte: Próprio autor (2023).

A última etapa do processo é a de *dowstream*, em que é feita a purificação do ácido levulínico e do ácido fórmico para a posterior venda. A purificação é feita com quatro colunas de destilação, como mostra a Figura 10.

Na primeira delas, a T-101, ocorre a separação das correntes 13, composta majoritariamente por água e AF, e 15, composta majoritariamente por H₂SO₄ e AL. Os resultados podem ser observados no Quadro 5.

Figura 10 – *Dowstream* do processo de produção do ácido levulínico.

Fonte: Próprio autor (2023).

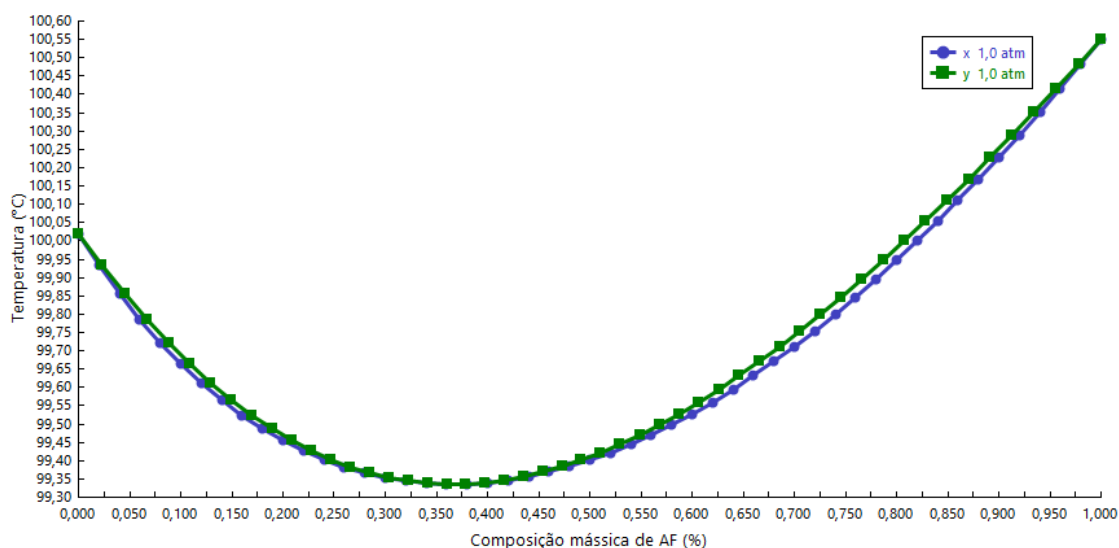
Quadro 5 – Resultados do balanço de massa na T-101.

Correntes	LÍQUIDOS	13	15
Temperatura (°C)	190	99,84	203,52
Pressão (atm)	1	1	1
Vazão mássica (ton/h)	518,13	477,68	40,45
Vazão mássica por componente (ton/h)			
Água	464,39	464,15	0,24
Ácido sulfúrico	9,39		9,39
Celulose	0,02		0,02
Hemicelulose	0,04		0,04
Lignina	0,04		0,04
Glicose	0,60		0,60
Xilose	0,98		0,98
Furfural	2,08	2,08	
Ácido levulínico	28,90		28,90
Ácido fórmico	11,45	11,44	0,01
Detalhes da T-101			
Número de estágios	38		
Estágio de alimentação	9		
Razão de refluxo (mássico)	0,3		
Calor requerido no refeedor (Watt)	$5,40 \times 10^7$		
Calor liberado no condensador (Watt)	$-3,46 \times 10^8$		

Fonte: Próprio autor (2023).

Na sequência, a corrente 13 passa pela coluna de destilação T-103. Nesta, o ácido fórmico será separado da água. Entretanto, como é possível notar pela Figura 11, a separação por destilação em condições normais é praticamente impossível.

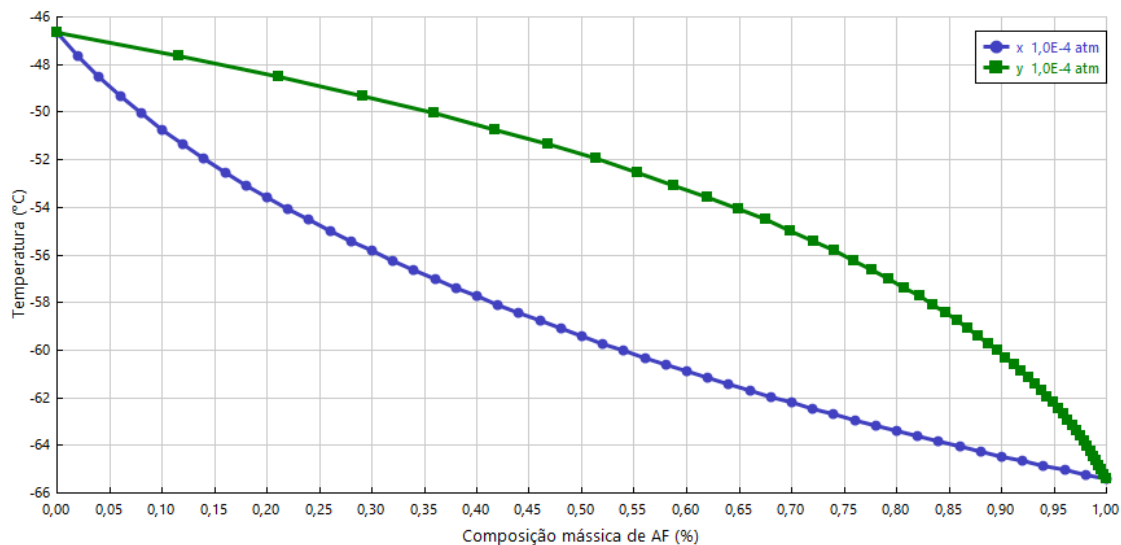
Figura 11 – Diagrama de temperatura vs. composição para a mistura água/ácido fórmico a 1 atm.



Fonte: Próprio autor (2023).

Segundo Mahidan, Benyounes e Shen (2020), se a pressão possuir efeito significativo no azeótropo formado pelas duas substâncias, é possível separá-las apenas com a diminuição da pressão. Por isso, foram feitas simulações de separação a baixa pressão, e a melhor delas está representada na Figura 12 em que a pressão foi de 1×10^{-4} atm.

Figura 12 – Diagrama de temperatura vs. composição para a mistura água/ácido fórmico a 1×10^{-4} atm.



Fonte: Próprio autor (2023).

A partir da Figura 11, é possível notar que a separação da água e do ácido fórmico por destilação em condições normais é praticamente impossível. Em contrapartida, quando a pressão é mais baixa, a separação torna-se possível. O Quadro 6 mostra os resultados da T-103.

Quadro 6 – Resultados do balanço de massa na T-103.

Correntes	13	14	ÁGUA
Temperatura (°C)	99,84	-64,95	-46,82
Pressão (atm)	1	0,0001	0,0001
Vazão mássica (ton/h)	477,68	7,84	469,85
Vazão mássica por componente (ton/h)			
Água	464,15	0,15	464
Furfural	2,08		2,08
Ácido levulínico			28,90
Ácido fórmico	11,44	7,68	3,76
Detalhes da T-103			
Número de estágios	20		
Estágio de alimentação	10		
Razão de refluxo (mássico)	2		
Razão de <i>boilup</i> (mássico)	0,05		
Calor requerido no refeedor (Watt)	$1,47 \times 10^7$		
Calor liberado no condensador (Watt)	$-8,70 \times 10^7$		

Fonte: Próprio autor (2023).

O ácido fórmico na corrente 14 ainda passa por um trocador de calor para deixa-lo em temperatura ambiente. A sua pureza é de 98% (m/m), o que permite com que ele seja comercializado como um produto secundário para complementar a receita do negócio, visto que possui um bom valor de venda.

Voltando à torre de destilação T-101, a corrente 15, passa por uma outra destilação, com o intuito de retirar o ácido sulfúrico e alguns outros componentes do processo. No Quadro 7, estão apresentados os resultados da T-102.

Quadro 7 – Resultados do balanço de massa na T-102.

Correntes	15	16	H₂SO₄
Temperatura (°C)	203,52	181,52	278,67
Pressão (atm)	1	1	1
Vazão mássica (ton/h)	40,45	29,27	11,18
Vazão mássica por componente (ton/h)			
Água	0,24	0,24	
Ácido sulfúrico	9,39	0,11	
Celulose	0,02		0,02
Hemicelulose	0,04		0,04
Lignina	0,04		0,04
Glicose	0,60		0,60
Xilose	0,98		0,98
Ácido levulínico	28,90	28,90	28,90
Ácido fórmico	0,01	0,01	3,76
Detalhes da T-103			
Número de estágios	60		
Estágio de alimentação	37		
Razão de refluxo (mássico)	2,9		
Calor requerido no refeedor (Watt)	2×10^7		
Calor liberado no condensador (Watt)	$-2,01 \times 10^7$		

Fonte: Próprio autor (2023).

O ácido levulínico que deixa a T-102, na corrente 16, já possui uma pureza de 98,7%, porém é possível deixa-lo ainda mais puro, o que aumenta o seu valor de venda. Por isso, há uma outra torre de destilação, responsável por retirar praticamente todos os componentes indesejados da corrente 16, deixando o AL com uma pureza de 99,6%. Os resultados da T-104 estão expostos no Quadro 8.

O ácido levulínico, ao deixar a coluna, ainda passa por um trocador de calor para deixa-lo em temperatura ambiente, facilitando o armazenamento.

Quadro 8 – Resultados do balanço de massa na T-104.

Correntes	16	17	DESCART2
Temperatura (°C)	181,52	257,02	104,86
Pressão (atm)	1	1	1
Vazão mássica (ton/h)	29,27	28,22	1,05
Vazão mássica por componente (ton/h)			
Água	0,24		0,24
Ácido sulfúrico	0,11	0,11	
Ácido levulínico	28,90	28,10	0,80
Ácido fórmico	0,01		0,01
Detalhes da T-103			
Número de estágios	10		
Estágio de alimentação	8		
Razão de refluxo (mássico)	0,5		
Calor requerido no refeedor (Watt)	$1,75 \times 10^6$		
Calor liberado no condensador (Watt)	$-4,69 \times 10^5$		

Fonte: Próprio autor (2023).

É interessante notar que, durante todo o processo de produção do AL, a quantidade de ácido sulfúrico não se alterou. Isso ocorre porque o ácido tem o papel de apenas catalisar a reação, de modo que não é consumido em nenhuma etapa. Em contrapartida, alguns componentes foram formados como subprodutos das reações que ocorrem no R-102. Aqui podem ser citados a própria celulose, que serve de reagente para a reação principal, e a xilose – gerada na decomposição da hemicelulose –, que formará também o furfural.

Solis-Sanchez *et al.* (2022) realizou uma simulação de produção de ácido levulínico, porém com a diferença de que o processo já começa com a celulose em uma solução a 70%. A vazão inicial, sendo de 14000 kg/h, contém, portanto, 9800 kg/h de celulose. A produção de AL reportado foi de 6312 kg/h, o que representa rendimento em torno de 64%. Este resultado fica bem próximo do obtido no presente estudo, no qual foram produzidos 28,10 ton/h de AL com uma vazão de 42,01 ton/h de celulose no reator CSTR, totalizando um rendimento de 67% aproximadamente.

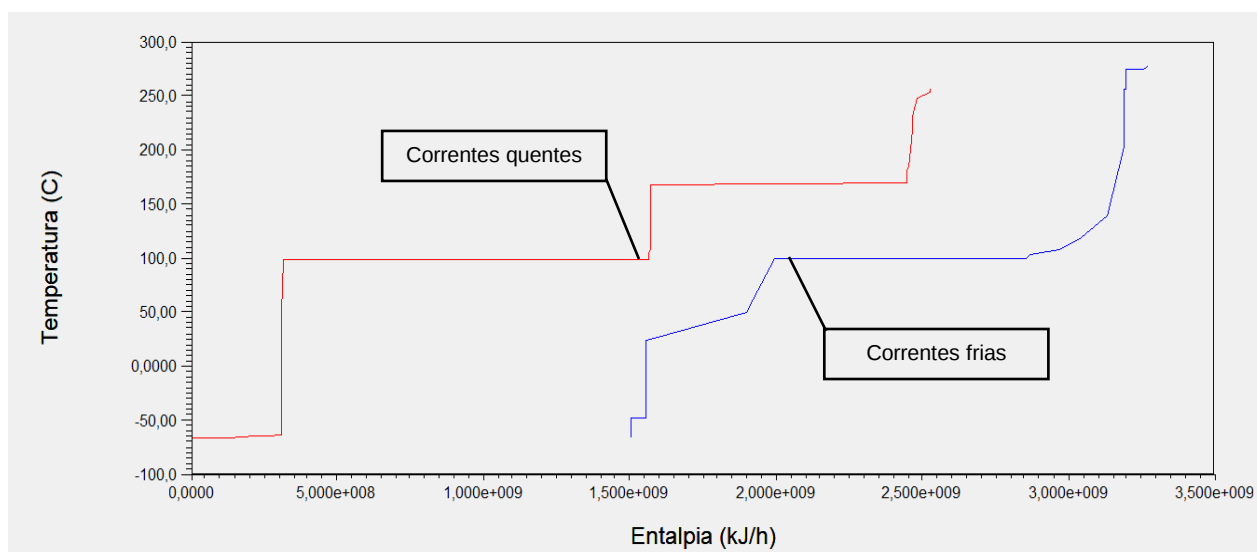
A diferença nos resultados dos trabalhos pode ser por conta dos parâmetros cinéticos envolvidos nas reações dentro do reator CSTR. Tais parâmetros são bastante diferentes, o que pode explicar o maior rendimento observado neste trabalho em relação ao trabalho de Solis-Sanchez *et al.* (2022).

5.3 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA NO PROCESSO

O primeiro passo, feito ainda no Aspen Plus, consistiu em ativar a opção *Energy Savings*, na qual o programa realiza os cálculos preliminares da energia que poderia ser economizada. A princípio, o Aspen Plus apontou que poderia ser economizado pelo menos 66,85% de energia. No entanto, essa análise preliminar é apenas uma estimativa e não deve ser considerada, visto que ela não considera de fato a integração energética. Para verificar, de fato, a economia gerada deve-se utilizar o AEA.

Já no AEA, as curvas compostas do processo são exibidas, conforme mostra Figura 13. As curvas compostas, como dito anteriormente, são usadas pelo programa para encontrar o *Pinch* do processo. Além disso, o programa exibe todos os dados do caso base (sem qualquer otimização), visto na Tabela 8.

Figura 13 – Curvas compostas obtidas no Aspen Energy Analyzer para o processo de produção do ácido levulínico.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 8 – Resultados do caso base.

	Valor	% da meta
Aquecimento (US\$/s)	0,61	492
Resfriamento (US\$/s)	0,13	33
Operação (US\$/s)	0,74	140
Capital (US\$)	$1,90 \times 10^7$	203
Custo total (US\$/s)	1,93	173
Número de unidades	14	82
Número de cascos	172	782
Área total (m²)	$8,13 \times 10^4$	148

Fonte: Próprio autor (2023).

Além de todos os parâmetros já importados do Aspen Plus, bem como alguns outros parâmetros presentes na Tabela 3, é importante adicionar algumas utilidades para o processo. Isso facilita o trabalho do programa e evita que algumas utilidades sejam utilizadas em excesso, o que poderia encarecer o processo. As utilidades adicionadas foram apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Utilidades do processo.

Utilidade	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de saída (°C)
Ar comprimido	30	35
Refrigerante 4	-103	-102
<i>Fired Heater 1000</i>	1000	400
<i>Low Pressure Steam</i>	125	124
<i>Medium Pressure Steam</i>	175	174

Fonte: Próprio autor (2023).

Do distanciamento das curvas no gráfico da Figura 13 é possível obter parâmetros necessários para a integração energética, como os consumos mínimos das utilidades quentes e frias, o ponto de estrangulamento energético e a diferença mínima de temperatura entre as curvas ($\Delta T_{\min} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A partir disso, foi possível encontrar *designs* possíveis para a rede de trocadores de calor. O resultado que prevê a melhor configuração está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do melhor *design* encontrado pelo Aspen Energy Analyzer.

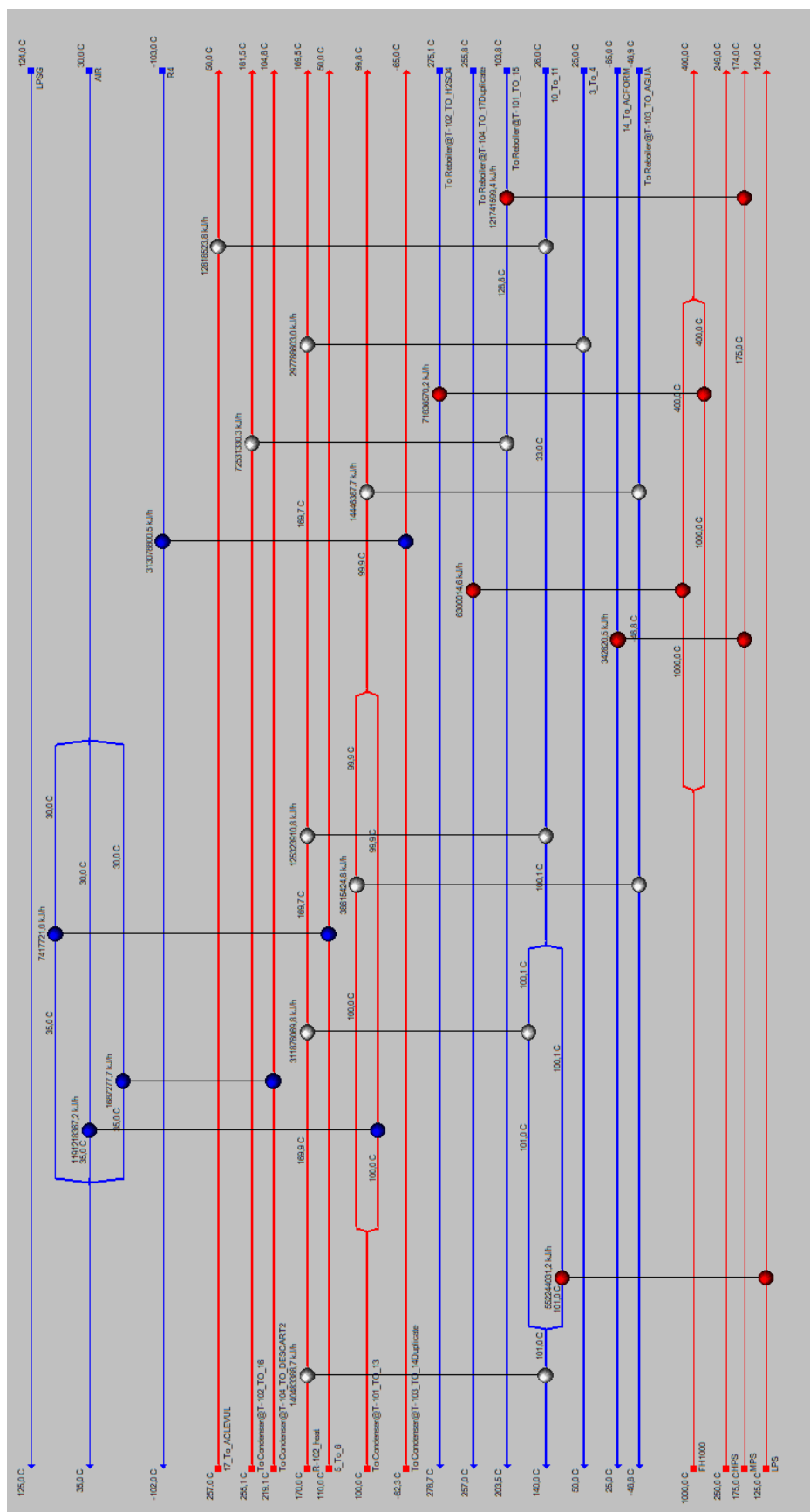
	Valor	% da meta
Aquecimento (US\$/s)	0,25	100
Resfriamento (US\$/s)	0,41	100
Operação (US\$/s)	0,66	101
Capital (US\$)	$1,58 \times 10^7$	120
Custo total (US\$/s)	0,74	103
Número de unidades	17	113
Número de cascos	147	253
Área total (m²)	$6,71 \times 10^4$	100

Fonte: Próprio autor (2023).

Em relação ao caso base, aquele sem qualquer otimização, houve uma melhora significativa de quase 62% em relação ao custo total. A economia encontrada no AEA fica abaixo dos 66,85% estimado pelo Aspen Plus porque a porcentagem da meta do melhor *design* não atingiu os 100% em todos os pontos analisados. De qualquer maneira, é visível que a integração energética foi de extrema importância para este processo.

O AEA, além de otimizar o uso de utilidades e correntes, também mostra a rede de trocas de calor, a qual pode ser vista na Figura 14.

A interpretação da figura pode parecer complicada *a priori*, porém a ideia é simples. As linhas azuis representam as correntes frias de processo, enquanto as vermelhas representam as correntes quentes. Além disso, é possível notar bolinhas de três cores diferentes. As bolinhas representam os trocadores de calor do processo. Os cinzas são usados para mostrar correspondências de troca de calor entre uma corrente quente de processo e uma corrente fria de processo. Os trocadores de calor vermelhos representam correspondências entre uma utilidade quente e uma corrente fria de processo. Por fim, os trocadores de calor azuis representam correspondências entre uma utilidade fria e uma corrente quente de processo.



5.4 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Após executar o ACCE, foi gerado um relatório com toda a descrição dos custos e dos ganhos. O resumo dos resultados pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11 – Resumo dos resultados gerados pelo *software*.

Descrição	Valor
Custo total do projeto (US\$)	149.800.721,01
Custo total de operação (US\$/ano)	497.307.292,92
Custo total com matérias-primas (US\$/ano)	428.945.808,65
Custo total com utilidades (US\$/ano)	28.346.907,01
Total com a venda de produtos (US\$/ano)	573.529.360,84
Encargos operacionais (US\$/ano)	162.000,00
Custo total operacional de trabalho e manutenção (US\$/ano)	2.010.000,00
Despesas gerais (US\$/ano)	1.005.000,00
Custos gerais e administrativos (US\$)	36.837.577,25

Fonte: Próprio autor (2023).

Em relação ao custo total do projeto, aquele a ser investido para dar início à produção, o programa detalha todos os custos envolvidos, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Resumo do custo total do projeto.

Fonte: Próprio autor (2023).

Com base na Tabela 11, é possível notar que o lucro anual pode chegar a 76 milhões de dólares. Contudo, é necessário realizar uma análise econômica mais profunda, a fim de atestar a viabilidade do projeto. A partir do fluxo de caixa, é possível determinar alguns parâmetros importantes para avaliar a viabilidade econômica. Alguns deles são o Valor Presente Líquido (VPL), Retorno sobre o Investimento (ROI), *Payback Period* (PBP) e Taxa Interna de Retorno (TIR).

O VPL consiste em trazer para a data zero todos os fluxos de caixa de um projeto e soma-los ao investimento inicial, usando como taxa de desconto a Taxa Mínima de Atratividade – aqui definida em 15%. Através deste cálculo é possível encontrar se o valor atual do investimento é positivo ou negativo. É uma das medidas mais recomendadas financeiramente porque contabiliza o valor do dinheiro no tempo (CAMARGO, 2017).

O ROI mede o retorno sobre o investimento em relação ao custo dele, ou seja, o ganho ou a perda em relação ao valor inicial investido. É calculado através da subtração entre as receitas e os custos gerados pelo investimento após um período, e depois dividido pelos próprios custos (DE PAULA, 2016).

O PBP é o tempo necessário para recuperar o investimento inicial do projeto. É um cálculo simples que não deve ser analisado isoladamente, mas sim sempre em conjunto com os demais parâmetros (CAMARGO, 2017).

A TIR pode ser definida como a taxa de desconto que faz com que o VPL de um projeto seja igual a zero. Portanto, a TIR é uma métrica usada para avaliar qual o percentual de retorno de um projeto para a empresa (CAMARGO, 2017).

Para este processo a VPL foi positiva, o ROI foi de 17,31% ao ano, o PBP foi de 1,68 anos e a TIR foi de 70%. Com base nos resultados, é possível afirmar, portanto, que o projeto é economicamente viável e o investimento inicial será recuperado em menos de 2 anos.

6 CONCLUSÕES

A biomassa lignocelulósica pode, a longo prazo, tornar-se uma das matérias-primas mais importantes na indústria química em geral, mas principalmente no conceito das biorrefinaria. Isso se deve ao seu baixo custo e à sua versatilidade na produção de diversos produtos de alto valor agregado.

Um ponto que dificultou a criação da simulação foi o pré-tratamento da biomassa, pois lidar com sólidos no Aspen Plus é uma tarefa difícil. No entanto, o reator de rendimento (RYield) mostrou-se uma solução viável para hidrólise da biomassa em seus componentes – composição, a qual foi obtida experimentalmente por Santos (2021). Na sequência, com o uso de um filtro e uma coluna de lavagem, foi possível eliminar a maior parte dos componentes indesejáveis da corrente, permitindo uma hidrólise mais estável no reator CSTR. Nele atingiu-se uma conversão de cerca de 67% de celulose em ácido levulínico, totalizando 28 ton/h. Por fim, com o uso de três colunas de destilação em série, foi possível alcançar uma pureza de 99,7% para o ácido levulínico, o que o deixa com um alto valor agregado.

Para que o ácido levulínico se torne uma matéria-prima mais acessível à indústria, foi feito o uso da ferramenta Aspen Energy Analyzer. Com ele foi possível realizar a integração energética entre as correntes de processo e os trocadores de

calor. A partir das análises do software, foi possível economizar em torno de 62% em relação ao uso de utilidades e de trocadores de calor.

Por fim, ao realizar a avaliação econômica da planta, observou-se um lucro anual de mais de 76 milhões de dólares. Após o uso de alguns parâmetros comuns da Ciência Econômica, foi possível constatar a viabilidade do projeto, uma vez que TIR e o ROI ficaram acima da TMA. Além disso, o curto PBP de 1,68 anos é outro fator extremamente relevante em termos econômicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRO2BUSINESS. **Bagaço de cana-de-açúcar.** Disponível em: <https://agro2business.com/marketplace/1649>. Acesso em: 21 nov. 2022.
- ARROTÉIA, D. R. Aplicação da metodologia pinch em uma planta de tratamento de gordura. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo.
- BADIEI, M., ASIM, N., JAHIM, J. M., & SOPIAN, K. (2014). Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. **APCBEE Procedia**, 9, 170-174, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.030>.
- BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review, **Enzyme Research**, v. 2011, p.1-17, 2011.
- CANAL AGRO. **Cana-de-açúcar gera energia elétrica no Brasil.** Disponível em: <https://summitagro.estadao.com.br/noticias-do-campo/cana-de-acucar-gera-energia-eletrica-no-brasil/>. Acesso em: 15 nov. 2022.
- CAMARGO, R. F. **Como o método Payback pode ajudar na Análise do Tempo de Retorno do Investimento em Projetos.** 2017. Disponível em: <https://www.treasy.com.br/blog/payback-tempo-de-retorno-do-investimentos/#Indicadores-associados-a-rentabilidade-do-projeto>. Acesso em: 23 nov. 2022.

CAMARGO, R. F. **Taxa Interna de Retorno: como a TIR é aplicada na análise de viabilidade de investimento em um projeto?** 2017. Disponível em: <https://www.treasy.com.br/blog/taxa-interna-de-retorno-tir/>. Acesso em: 23 nov. 2022.

CAMARGO, R. F. **Veja como o Valor Presente Líquido (VPL) ajuda na análise de viabilidade de um investimento.** 2017. Disponível em: <https://www.treasy.com.br/blog/valor-presente-liquido-vpl/>. Acesso em: 23 nov. 2022.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. **Companhia Nacional de Abastecimento – Conab**, v. 7- SAFRA 2020/21, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-57, 2021.

DE PAULA, G. B. **ROI (Retorno Sobre o Investimento): a palavra de ordem no ambiente empresarial!** 2016. Disponível em: <https://www.treasy.com.br/blog/roi-retorno-sobre-o-investimento/>. Acesso em 23 nov. 2022.

GAUDERETO, H., CABRAL, L., RODRIGUES, F. Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. **ENGEVISTA**, V. 19, n.1, p. 236-255, Janeiro 2017.

GIRISUTA, B., JANSSEN, L., HEERES, H. Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. **Chemical Engineering Research and Design**, 2006, 84(5), 339-349. DOI: <https://doi.org/10.1205/cherd05038>

GIRISUTA, B., JANSSEN, L., HEERES, H. J. Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2007, 46 (6), 1696-1708. DOI: 10.1021/ie061186z

GIRISUTA, B., DUSSAN, K., HAVERTY, D., LEAHY, J., HAYES, M. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, 2013, 217, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>

JUNIOR, V. A. S. Esterificação do ácido levulínico catalisada por montmorilonita k10 com CO₂ supercrítico como co-solvente. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Kucharska K, Rybarczyk P, Hołowacz I, Łukajtis R, Glinka M, Kamiński M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. **Molecules**, 2018. DOI: 10.3390/molecules23112937.

LINNHOFF, B., TOWNSEND, D. W., BOLAND, D., HEWITT, G. F., THOMAS, B. E. A., Guy, A. R., & Marsland, R. H. (1982). A user guide on process integration for the efficient use of energy. **The Institution of Chemical Engineers**, Rugby, 1982.

MACHADO, G. *et al.* Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. **Natural Resources**, Porto Alegre, 2016. 115-129.

MACHADO, N., CORDEIRO, M. ESTUDO DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO CAROÇO DE AÇAÍ (*Euterpe oleraceae* Mart) PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL, 2016.

MADE-IN-CHINA. CAS 123-76-2 Levulinic Acid with Best Price. Disponível em: <https://feitianindustry.en.made-in-china.com/product/kwLfZANdkuYS/China-CAS-123-76-2-Levulinic-Acid-with-Best-Price.html>. Acesso em: 21 nov. 2022.

MADE-IN-CHINA. Good Price 25kg Drums Formic Acid. Disponível em: <https://hncyhg.en.made-in-china.com/product/PZVfBIDonkcT/China-Good-Price-25kg-Drums-Formic-Acid.html>. Acesso em: 21 nov. 2022.

MADE-IN-CHINA. Factory Price Naoh CAS 1310-73-2 Sodium Hydroxide. Disponível em: <https://chuangyuchem.en.made-in-china.com/product/qOkGwFLMyIRe/China-Factory-Price-Naoh-CAS-1310-73-2-Sodium-Hydroxide.html>. Acesso em: 21 nov. 2022.

MADE-IN-CHINA. Sulfuric Acid with Competitive Price and CAS No. 7664-93-9. Disponível em: <https://kunyabiological.en.made-in-china.com/product/kZMtfiCTMFwW/China-Sulfuric-Acid-with-Competitive-Price-and-CAS-No-7664-93-9.html>. Acesso em: 21 nov. 2022.

MAHIDA, B., BENYOUNES, H., SHEN, W. Process analysis of pressure-swing distillation for the separation of formic acid–water mixture. **Chemical Papers**. 2020, 75. 10.1007/s11696-020-01329-5.

MARTINS, F. P. Avaliação da atividade catalítica do sulfato de ferro (iii) na esterificação do ácido levulínico para a produção de bioaditivos de gasolina. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Viçosa.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic

biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

MURANAKA, Y., SUZUKI, T., SAWANISHI, H., HASEGAWA, I., MAE, K. Effective Production of Levulinic Acid from Biomass through Pretreatment Using Phosphoric Acid, Hydrochloric Acid, or Ionic Liquid. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2014, 53, 29, 11611–11621.

NALI, E., RIBEIRO, L., HORA, A. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? BNDES Setorial 43, p. 257-294. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9578/2/BS%2043%20Biorrefinaria%20integrada%20%C3%A0%20ind%C3%BAstria%20de%20celulose%20no%20Brasil.%20_P_BD.pdf. Acesso em: 15 nov. 2022.

NG SOLAR. **Preço da energia elétrica CPFL 2022**. Disponível em: <https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl>. Acesso em: 21 nov. 2022.

OUR WORLD IN DATA. **Share of primary energy from fossil fuels**. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/fossil-fuels-share-energy>. Acesso em 12 set 2022.

PATEL, AD, SERRANO-Ruiz, JC, DUMESIC, JA, ANEX, RP. Technoeconomic analysis of 5-nonanone production from levulinic acid. **Chem Eng J** 2010; 160:311.

QUINELATO, C. Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado de São Paulo. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

RODRIGUES, J. A. R. “Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis”, **Química Nova**, vol. 34, nº 07, São Paulo, Brasil, 2011.

SABESP. **COMUNICADO - 1/22**. Disponível em: https://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/tabelas_tarif%C3%A1rias/comunicado_01_2022.pdf. Acesso em: 21 nov. 2022.

SANTOS, M. G. Processo de conversão de biomassa lignocelulósica visando a produção de ácido levulínico usando um catalisador à base de lignina. 2021. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

SILVA, J. F. L. *et al.* Integrated furfural and first-generation bioethanol production: Process simulation and techno-economic analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2017. 623- 634.

SOLIS-SANCHEZ, J. L., ALCOCER-GARCIA, H., SANCHEZ-RAMIREZ, E., SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G. Innovative reactive distillation process for levulinic acid production and purification. **Chemical Engineering Research and Design**, 2022, 183, 28-40. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.04.041>

YAN, K., JARVIS, C., GU, J., YAN, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2015, 51, 986-997. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.021>.