

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUANA PEREIRA DE SOUZA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA
VINHAÇA E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE NO SETOR
SUCROENERGÉTICO

PALOTINA

2020

LUANA PEREIRA DE SOUZA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA
VINHAÇA E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE NO SETOR
SUCROENERGÉTICO

Dissertação apresentada, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Bioenergia, no
Curso de Pós-Graduação em Bioenergia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton Jose Alves

Coorientador: Prof. Dr: Carlos Eduardo Borba

PALOTINA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S729 Souza, Luana Pereira de
Modelagem e simulação da produção de biogás a partir da vinhaça e estimativa de produção de gás de síntese no setor sucroenergético / Luana Pereira de Souza – Palotina, 2020. 104f.

Orientador: Helton Jose Alves
Coorientador: Carlos Eduardo Borba
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Energia alternativa. 2. Reforma a seco do biogás. 3. Hidrogênio. I. Alves, Helton Jose. II. Borba, Carlos Eduardo. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.95

TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -
UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR -40002012041P8

ATA Nº41

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO UNIOESTE - UFPR

No dia oito de julho de dois mil e vinte às 14:00 horas, na sala Via link: <https://meet.jit.si/labmatercovid19>, Banca Remota, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação da mestranda **LUANA PEREIRA DE SOUZA**, intitulada: **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE NO SETOR SUCROENERGÉTICO**, sob orientação do Prof. Dr. HELTON JOSE ALVES. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE -UFPR da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: HELTON JOSE ALVES (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), JOEL GUSTAVO TELEKEN (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), EDSON ANTONIO DA SILVA (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, HELTON JOSE ALVES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

Palotina, 08 de Julho de 2020.

Assinatura Eletrônica

09/07/2020 17:30:45.0

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/07/2020 17:09:54.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/07/2020 16:43:00.0

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 45449

Para autenticar este documento/assinatura, acesse

<https://www.pppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>

e insira o código 45449



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR PALOTINA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -

UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR 40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LUANA PEREIRA DE SOUZA** intitulada: **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE NO SETOR SUCROENERGÉTICO**, sob orientação do Prof. Dr. HELTON JOSE ALVES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 08 de Julho de 2020.

Assinatura Eletrônica

09/07/2020 17:30:45.0

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/07/2020 17:09:54.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/07/2020 16:43:00.0

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil
CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br
Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 45449
Para autenticar este documento/assinatura, acesse
<https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 45449

Palotina, 29 de Junho de 2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por ter me guiado a seguir meu caminho, de fazer um mestrado aqui no Paraná. Não foi fácil vir do Nordeste sozinha para outro estado, de cultura e costumes completamente diferentes; mas sei, que minha fé me ajudou a vencer todas as dificuldades.

Agradeço aos meus orientadores Helton e Carlos por todos os ensinamentos passados durante a elaboração desta dissertação. Foi um grande aprendizado desenvolver este trabalho.

Agradeço a Copel por me conceder a bolsa de estudos, foi uma satisfação fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Agradeço ao grupo de pesquisa LABMATER pelo apoio, ajuda com as pesquisas, aprendizado e orientação.

Agradeço a minha família por lutar comigo; a distância nos deixa tristes, mas quando temos por quem lutar, toda a solidão torna-se, força. Obrigada, por sempre estar comigo nos pensamentos e nas orações.

Agradeço em especial a Valéria Alves, por aguentar minhas crises, meus momentos de estresse, e de extrema solidão, de forma a preenche-los, com sorrisos, apoios e abraços. Por mais que sejamos diferentes culturalmente, o que nos levou a alguns desentendimentos, nunca vou esquecer o que fez comigo, obrigada pela sua amizade.

“Duvide do que vem fácil. E não desista do que é difícil.”

Jhennifer Oliveira

RESUMO

A indústria sucroenergética apresenta na sua cadeia produtiva, etapas do processo que, se não adequadamente gerenciadas podem desencadear no meio ambiente impactos indesejáveis, principalmente associados ao solo e à água. A vinhaça, por exemplo é o principal resíduo gerado do processo de destilação do etanol hidratado, estima-se que para cada litro de etanol produzido são gerados entre 10 a 13 litros de vinhaça. Assim, seu aproveitamento na produção do biogás se torna relevante ambientalmente por evitar o lançamento inadequado no meio ambiente e por promover um destino mais nobre para esse resíduo, em vista que, geralmente são utilizados apenas na fertirrigação dos canaviais. Na unidade industrial, há também a possibilidade da aplicação do biogás no processo de reforma a seco. Este consiste, na conversão do CH_4 e CO_2 em H_2 e CO (gás de síntese). Assim, as usinas sucroenergéticas tradicionais que, normalmente, produzem etanol, açúcar e geram eletricidade, passariam a produzir outro vetor energético, o hidrogênio, de maior valor agregado. A partir da modelagem e simulação computacional foi possível estimar a quantidade de vinhaça produzida em uma usina sucroenergética, localizada no Norte do Paraná, e, posteriormente, estimar a produção diária de biogás produzido em reator contínuo de fluxo ascendente. A partir da quantidade de biogás gerado, foi estimado o potencial em gerar o gás de síntese. Os resultados demonstraram uma produção diária de vinhaça de 87.183 Kg/h. Os resultados da produção de biogás geraram um total de 183.989 litros ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 308 \text{ K}$) de biogás em 30 dias. Os resultados da produção de gás de síntese apresentaram os melhores rendimentos do gás hidrogênio, correspondentes a faixas de entrada do biogás em 44% metano e 56% de dióxido de carbono, com uma produção de 1,740 litros/hora e de CO em 1,907 litros/hora de H_2 . ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 1073 \text{ K}$).

Palavras-chave: energia alternativa, reforma a seco do biogás, hidrogênio.

ABSTRACT

The sugar-energy industry presents on its productive chain, steps of the process in which, without appropriate managing can trigger unwanted environmental impacts, mostly related to soil and water. Stillage, for example, is the main waste generated from the hydrous ethanol distillation process, estimating the production of 10 to 13 liters of stillage from each ethanol liter produced. Therefore, its better-use on biogas manufacturing becomes environmentally relevant for avoiding improper disposal into the environment, and for fostering a better destination for this waste, as they are generally used only for sugarcane crop field fertilization. In the industrial unit, there is also the possibility of the biogas application on the dry reforming process. It consists of the CH_4 and CO_2 conversion into H_2 and CO (synthesis gas). Thereby, the traditional sugar-energy plants that normally produce ethanol, sugar, and electricity, would start producing another energetic vector, the hydrogen, with greater added value. From the modeling and computational simulation it was possible to estimate the stillage amount produced in one sugar-energy plant, located in the north of Paraná State, and, afterward, estimate the daily biogas output, produced in a continuous ascending flow reactor. From the biogas output amount, it was estimated the potential to generate the synthesis gas. Results have shown a daily stillage production of 87.183 Kg/h. The biogas production results generated an amount of 183.989 liters ($P = 1$ bar, $T = 308$ K) of biogas in 30 days. The synthesis gas production showed better income for hydrogen gas, corresponding to the biogas input of 44% methane and 56% carbon dioxide, with a 1,740 liters/hour production of H_2 and a CO 1,907 liters/hour ($P = 1$ bar, $T = 1073$ K).

Keywords: renewable energy, dry reforming, biogas, hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. USINAS SUCROENRGÉTICAS NO BRASIL	23
FIGURA 2. FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE CANA	26
FIGURA 3. PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO ETANOL HIDRATADO	29
FIGURA 4. ESQUEMA DO REATOR DE LEITO FIXO E FLUXO ASCENDENTE ...	35
FIGURA 5. PRINCIPAIS ROTAS DE GERAÇÃO E CONVERSÃO DE GÁS DE SÍNTESE.....	38
FIGURA 6. FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE SIMULAÇÃO	45
FIGURA 7. PROCESSO FERMENTATIVO.....	46
FIGURA 8. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS FLUXOS ENTRE CADA ESTÁGIO EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO (B) ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO....	50
FIGURA 9. PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO ETANOL HIDRATADO	54
FIGURA 10. PROCESSO SIMPLIFICADO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA	56
FIGURA 11. LAYOUT DO SISTEMA REACIONAL.....	63
FIGURA 12. REATOR CONSTRUÍDO PARA REFORMA A SECO DO METANO ...	64
FIGURA 13. FLUXOGRAMA DE COMPOSIÇÕES DOS GASES DE ENTRADA.....	65
FIGURA 14. SIMULAÇÃO REATOR RS.....	67
FIGURA 15. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE BOXPLOT	68
FIGURA 16. RESULTADO DAS CORRENTES DE SAÍDA DA CONDIÇÃO SIMULADA	76
FIGURA 17. ANÁLISE DO PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA A.....	79
FIGURA 18. ANÁLISE DO PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA B.....	79
FIGURA 19. PERFIL DE COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR E LÍQUIDA NOS ESTÁGIOS DA COLUNA A.....	80
FIGURA 20. PERFIL DE COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR E LÍQUIDA NOS ESTÁGIOS DA.....	80
FIGURA 21. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS- (A) SUBSTRATO ORGÂNICO -S1, (B) ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS-S2, (C) CONCENTRAÇÃO DE BACTÉRIAS ACIDOGÊNICAS-X1, (D) CONCENTRAÇÃO DE BACTÉRIAS METANOGÊNICAS-X2, (E) CARBONO INORGÂNICO-C, (F)	

ALCALINIDADE Z, (G) PH, (H) VAZÃO VOLUMÉTRICA DE DIÓXIDO DE CARBONO- QCO ₂ , (I) - VAZÃO VOLUMÉTRICA DE METANO-QCH ₄	82
FIGURA 22. GRÁFICO PRIMEIRA REAÇÃO (32%CH ₄ :68%CO ₂).....	86
FIGURA 23. GRÁFICO SEGUNDA REAÇÃO (44%CH ₄ :56%CO ₂).....	87
FIGURA 24. GRÁFICO TERCEIRA REAÇÃO (53%CH ₄ :47%CO ₂).....	87
FIGURA 25. GRÁFICO QUARTA REAÇÃO (71%CH ₄ : 28%CO ₂).....	88
FIGURA 26.CONVERSÃO XCO ₂ SIMULADO.....	90
FIGURA 27.CONVERSÃO XCO ₂ EXPERIMENTAL.....	90
FIGURA 28.CONVERSÃO XCH ₄ EXPERIMENTAL.....	91
FIGURA 29.CONVERSÃO XCH ₄ SIMULADO.....	91
FIGURA 30.RENDIMENTO EXPERIMENTAL YH ₂ (1); RENDIMENTO SIMULADO YH ₂ (2).....	91

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. CONVERSÃO E EQUAÇÕES PARA FORMAÇÃO DOS PRODUTOS	47
QUADRO 2. ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS	48
QUADRO 3. COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DO MOSTO	49
QUADRO 4. PRINCIPAIS VALORES DE ENTRADA USADOS PARA MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS	60
QUADRO 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO VINHO DAS CORRENTES VINHAÇA E ETANOL-H.....	74
QUADRO 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO VINHO DAS CORRENTES ÁLCOO-2ª, FLEGMAÇA E ÓLEO FÚSIL	75
QUADRO 7. BALANÇO DE MASSA TOTAL COLUNA- A E COLUNA-B EM KG/H .	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DA VINHAÇA GERADA A PARTIR DE DIFERENTES MOSTOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	31
TABELA 2. RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO EM DIFERENTES REATORES ANAERÓBIOS	36
TABELA 3. REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO	40
TABELA 4. COMPARAÇÃO DO CALOR LIBERADO DURANTE A COMBUSTÃO DE DIVERSOS COMBUSTÍVEIS	43
TABELA 5. DADOS DE ENTRADA DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CO ₂	48
TABELA 6. COMPOSIÇÃO MÉDIA DO VINHO DELEVEDURADO DA USINA DO SETOR SUCROENERGÉTICO.	52
TABELA 7. ESPECIFICAÇÃO DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DO VINHO, VAPOR-A, VAPOR-B	53
TABELA 8. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO.....	54
TABELA 9. RESULTADOS SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CO ₂	70
TABELA 10. CONVERSÃO XCO ₂ E XCH ₄	89
TABELA 11. RENDIMENTO YH ₂ E RAZÃO H ₂ /CO	89
TABELA 12. RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE H ₂ E CO NO SETOR SUCROENERGÉTICO.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_{ij} Parâmetros de interação entre os grupos i e j ;
- A_{ij} Parâmetro de energia do modelo de Wilson;
- B Parâmetro da equação de Peng-Robinson na forma reduzida;
- B Parâmetro da equação de Riedel;
- B Produto de fundo;
- D Destilado;
- F_j Corrente de alimentação do estágio j ;
- h Entalpia da fase líquida; H Entalpia da fase vapor;
- k_{ij} Parâmetro de interação binária da equação de Peng-Robinson;
- K Constante de equilíbrio químico;
- K Relação de equilíbrio líquido-vapor;
- l_{ij} Parâmetro de interação binária da equação de Peng-Robinson;
- L_j Corrente de líquido saindo do estágio j ;
- N_p Número total de estágios; N_r Número total de reações;
- q Qualidade da corrente de alimentação;
- q_j Parâmetro da área superficial do elemento j ;
- Q_j Calor retirado do estágio j ;
- r_B Razão de refluxo no refeedor;
- r_D Razão de refluxo no condensador;
- T Temperatura;

- T_j Temperatura do estágio j ;
- U_j Saída lateral de líquido do estágio j ;
- V_j Corrente de vapor saindo do estágio j ; W_j Saída lateral de vapor do estágio j ;
- x_{ij} Fração molar do componente i na corrente de líquido j ;
- X_k Fração molar do grupo k ;
- y_{ij} Fração molar do componente i na corrente de vapor j ;

Letras gregas

- α Volatilidade relativa;
- γ Coeficiente de atividade;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	JUSTIFICATIVA.....	21
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL.....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1	O SETOR SUCROENERGÉTICO	23
3.2	UNIDADE INDUSTRIAL SUCROENERGÉTICA	25
3.2.1	Cadeia Produtiva do etanol hidratado.....	26
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	30
3.3.1	Aspectos físico-químicos	30
3.4	PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA	31
3.4.1	Tipos de reatores para a biodigestão anaeróbia	33
3.4.2	Reatores de leito fixo e fluxo ascendente	34
3.5	ALTERNATIVAS DE UTILIZAÇÃO DO BIOGÁS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA	37
3.6	PROCESSOS DE OBTENÇÃO E CONVERSÃO DO GÁS DE SÍNTESE....	38
3.7	REFORMA A SECO DO BIOGÁS	40
3.7.1	Catalisadores.....	41
3.7.2	Purificação do hidrogênio	42
3.7.3	Hidrogênio e sua aplicação energética.....	42
3.8	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE CO ₂ NAS DORNAS DE FERMENTAÇÃO	46
4.2	SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO	50
4.2.1	Especificação das propriedades	52
4.2.1.1	Especificação dos componentes	52
4.2.1.2	Especificação do método de propriedade.....	53
4.2.2	Especificação da corrente de alimentação	53

4.2.3	Especificação da simulação	53
4.2.3.1	Especificação dos Equipamentos	54
4.2.4	Validação de Modelo	55
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA EM REATORES LEITO FIXO E FLUXO ASCENDENTE	56
4.4	ENSAIOS REACIONAIS DE REFORMA A SECO DO METANO.....	63
4.4.1	Reator para a reforma a seco do metano	63
4.4.2	Definição do sistema reacional	64
4.4.3	Preparo do reator para a reforma a seco do metano.....	64
4.4.4	Ativação de catalisadores	65
4.4.5	Ensaio Reacionais	65
4.4.6	Coleta dos Gases	65
4.4.7	Cromatografia gasosa (CG).....	66
4.5	SIMULAÇÃO DA REFORMA SECA DO METANO	66
4.5.1	validação de modelo.....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE CO ₂ NAS DORNAS DE FERMENTAÇÃO	70
5.2	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO.....	73
5.2.1	Balanço de massa da vinhaça álcool 2ª e flegmaça.....	76
5.3	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA EM REATORES CONTÍNUOS DE LEITO FIXO.	82
5.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS REACIONAIS.....	86
5.5	SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H ₂ DO BIOGÁS GERADO DA VINHAÇA	92
6	CONCLUSÃO.....	94
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	95
	REFERÊNCIAS.....	96

1 INTRODUÇÃO

Aumento da demanda energética, juntamente com a eventual redução da oferta de combustíveis convencionais e crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, estão impulsionando a comunidade científica a pesquisar e desenvolver fontes alternativas de energia, que sejam menos poluentes, renováveis e que reduzam o impacto ambiental.

Diante desse aspecto, a procura por rotas alternativas aos combustíveis fósseis, tem se intensificado nos últimos anos (SEVERO et al., 2019). Bem como novos conceitos de biorrefinaria e economia circular estão surgindo para integrar usinas produtoras de biocombustíveis.

Tais conceitos sugerem a aplicação de tecnologias de desenvolvimento sustentáveis para reduzir o consumo de combustíveis fósseis, através do reaproveitamento dos subprodutos gerados dentro da cadeia industrial, convertendo-os em bioenergia. Com isso, há uma recirculação da energia produzida dentro da biorrefinaria, além de uma otimização da biomassa para produtos que garantem melhores retornos econômicos, reduzindo assim o desperdício (SANTOS et al., 2017; UBANDO et al., 2020).

No Brasil a produção de etanol a partir do processamento da cana-de-açúcar, representa a rota mais promissora na produção de biocombustíveis. Porém, alcançar a sustentabilidade em sua produção, envolve conceitos além do marketing aplicado a este biocombustível e que exigem aplicações de projetos que visem o tratamento, descarte e reaproveitamento de resíduos sejam considerados (ELIA NETO, 2016b).

Uma alternativa de reaproveitamento, seria por meio da produção de biogás a partir da vinhaça uma vez que o país possui uma grande produção de vinhaça proveniente do processo de produção de etanol e apresenta potencial de aplicação para geração do biogás.

Com esta produção do biogás, o setor sucroenergético além de evitar quantidades excessivas de lançamento da vinhaça no solo (fertirrigação); é possível direcionar em um novo contexto energético, no processo de produção de gás de síntese, através da reforma a seco.

A reforma a seco é um processo na qual utilizam dois gases que contribuem com o efeito estufa (CH_4 e CO_2) e geram o H_2 e CO (gás de síntese), e com seu

aproveitamento, torna-se relevante ambientalmente por reduzir suas emissões, e por gerar água como resíduo, quando aplicado em células combustíveis; além de alcançar uma valorização dos subprodutos; evitando assim, custos correspondentes ao uso de fontes convencionas de energia elétrica (SCHULTZ e SOARES, 2014).

Desta forma, as usinas sucroenergéticas tradicionais que, normalmente, produzem o etanol, açúcar e geram eletricidade, passariam a produzir outro vetor energético, o hidrogênio.

Assim, o trabalho foi dividido em quatro etapas: a primeira consistiu na estimativa de produção de CO₂ nas dornas de fermentação; a segunda foi composta pela simulação do processo de destilação do vinho; a terceira pela modelagem da produção de biogás a partir da vinhaça; e na quarta, pela estimativa de produção de hidrogênio no setor sucroenergético.

1.1 JUSTIFICATIVA

O setor sucroenergético, em sua cadeia produtiva, gera grandes quantidades de subprodutos que não são utilizados para fins energéticos. Como exemplo, temos a vinhaça e o gás carbônico.

A vinhaça, é gerada no processo de destilação, e posteriormente utiliza-se apenas na fertirrigação do canavial, para suprir necessidades nutricionais do solo. Outra opção de utilização, seria através da produção de biogás, por meio da biodigestão anaeróbia da vinhaça, tendo em vista, que há um excedente da vinhaça na usina.

O CO₂, é gerado no processo fermentativo em reatores chamados de dornas. No Brasil existem dois tipos de dornas, abertas e fechadas. Independentemente do tipo de dorna utilizada esse CO₂ é perdido pelas usinas ao ser liberado na atmosfera.

Portanto, se as usinas pudessem aproveitar esses subprodutos, conseguiriam reduzir impactos causados pelos gases do efeito estufa, além de agregar valor, através de sua utilização em planta de gás de síntese, uma vez que o hidrogênio tem um alto valor de mercado e se trata de um importante vetor energético.

O estudo aborda a modelagem da produção de biogás a partir da vinhaça, produção de CO₂ nas dornas de fermentação e produção de gás de síntese a partir de diferentes composições do gás de entrada (CH₄ e CO₂).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A dissertação objetiva simular a produção de biogás a partir da vinhaça gerada por uma usina tradicional sucroenergética, e avaliar o seu potencial para a obtenção de gás de síntese rico em hidrogênio pelo processo de reforma a seco do biogás.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar, por meio de simulação do processo, a produção CO_2 no processo fermentativo na usina do setor sucroenergético;
- Simular o processo de obtenção do etanol hidratado a fim de determinar a quantidade de vinhaça produzida;
- Estimar, por meio de simulação do processo, a produção de biogás a partir da vinhaça gerada no processo de destilação da usina do setor sucroenergético;
- Avaliar o efeito da produção de metano e dióxido de carbono na produção de gás de síntese;
- Estimar, por meio de simulação do processo, a produção de gás de síntese a partir dos resultados obtidos da simulação do biogás.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O SETOR SUCROENERGÉTICO

Desde que foi trazida ao Brasil a cana-de-açúcar mostrou-se importante na economia nacional, sendo o país de maior produção, seguido por Índia e China; com a cultura da cana é possível produzir açúcar, álcool e bioeletricidade. Na fase inicial do Proálcool as usinas de açúcar conseguiram investimentos para ampliar destilarias existentes, instalar novas unidades produtoras anexas ou autônomas nas usinas. Com a expansão da cultura e com os investimentos no setor, a indústria alcooleira cresceu 600 milhões em um ano, entre 1975-1976, e 12,3 bilhões até o ano de 1986 (BIODIESELBR, 2006).

Atualmente o setor sucroenergético possui um grande potencial de produção de açúcar e álcool. Segundo a Nova Cana, existem no Brasil cerca de 411 usinas de açúcar e etanol espalhadas entre as regiões Sudeste, Centro-oeste, Nordeste, Sul e Norte. Dessas 411 usinas, estima-se que a produção de açúcar na safra 2019/20 deverá atingir 30,01 milhões de toneladas, a produção de etanol anidro 10,2 bilhões de litros e a produção de etanol hidratado, cerca de 23,6 bilhões de litros (CONAB, 2019). A Figura 1 apresenta um mapa da distribuição de usinas sucroenergéticas no Brasil.

FIGURA 1. USINAS SUCROENERGÉTICAS NO BRASIL



FONTE: Udop (2019).

Além da produção do açúcar e álcool a indústria sucroenergética produz grandes quantidades de co-produtos e resíduos. O principal co- produto gerado é o bagaço de cana, no qual, é utilizado para alimentar as caldeiras, fornecendo assim, energia térmica para gerar vapor, na qual promove o movimento das turbinas conectadas aos geradores de energia elétrica.

De acordo com a União da Indústria de Cana de Açúcar (ÚNICA), uma tonelada de cana produz aproximadamente 280 Kg de bagaço e 234 Kg de palhas e pontas. Em 2017 a capacidade de produção de bioeletricidade no setor sucroenergético a partir da biomassa da cana de açúcar foi de 11.247 (MW), representando 7% da potência outorgada no Brasil e 77% de toda a biomassa, são provenientes desse setor (ÚNICA, 2017).

A indústria sucroenergética apresenta, na sua cadeia produtiva, etapas de processo que se não adequadamente gerenciadas, podem desencadear no meio ambiente impactos indesejáveis, principalmente os associados ao solo e à água. A vinhaça, por exemplo é o principal resíduo gerado do processo de destilação do etanol hidratado, em 2014 foram gerados cerca de 280 bilhões de litros de vinhaça, sendo que 97% de sua totalidade foram lançado no solo para práticas de fertirrigação, para suprir necessidades de adubação potássica e contribuir com outros nutrientes essenciais.

Contudo, como o volume lançado no solo é feito sem controle, acabam por contaminar o lençol freático pelo excesso de vinhaça no solo, ocasionando alguns efeitos negativos. São citados: a degradação da qualidade do solo, salinização do solo, lixiviação de metais e sulfatos, emissão de gases do efeito estufa, como o óxido nitroso (N_2O), que é cerca de 300 vezes mais poluente do que dióxido de carbono (CO_2), além de oferecer perdas da qualidade da matéria-prima (cana-de-açúcar), com atraso na maturação, diminuição do teor da sacarose, aumento do teor de cinzas e elevação do nível de potássio e amido no caldo (SILVEIRA, 2015).

Toda essa vinhaça que é lançada no solo representa um desperdício de potenciais usos mais nobres deste resíduo. A literatura aponta, que a utilização de $1m^3$ de vinhaça, pode chegar a produzir $114 Nm^3$ de biogás, com um teor de metano de 60%, e quando aplicado a um conjunto de moto gerador com eficiência de 40%, produz 230 kWh de energia elétrica (ELIA NETO, 2016b).

O biogás quando purificado, pode ser aplicado no processo de reforma a seco do metano a fim de produzir o gás de síntese, composto este formado pela mistura (CO e H₂) (SCHULTZ, E. L.; SOARES, 2014).

A utilização do hidrogênio surgiu como fonte alternativa de energia, que pode ser usado para gerar energia elétrica através de células combustíveis; contém a maior quantidade de energia por unidade de massa (141,86KJ/g) em relação a outros hidrocarbonetos conhecidos, como: metano (55,53KJ/g), propano (50,36KJ/g) e gasolina (47,5KJ/g). Além de ser um importante vetor energético, o hidrogênio é relevante na indústria e outros setores da indústria química, farmacêutica, alimentícia, metalúrgica e eletrônica (SANTOS, 2005).

No tópico a seguir, baseia-se na descrição da unidade industrial do setor sucroenergético, onde consistiu o estudo.

3.2 UNIDADE INDUSTRIAL SUCROENERGÉTICA

A usina sucroenergética, foi constituída no dia 05 de Julho de 1980, por iniciativa de um grupo de agricultores. No dia 04 de abril de 1981, houve o lançamento da Destilaria de Álcool, iniciando-se então a construção da unidade industrial.

No ano 1981, iniciou-se o projeto de plantio de cana, com 1.475,86 hectares, estabelecendo-se um plano gradativo de aumento da área plantada, para um total de 14.238,33 hectares efetivamente plantados.

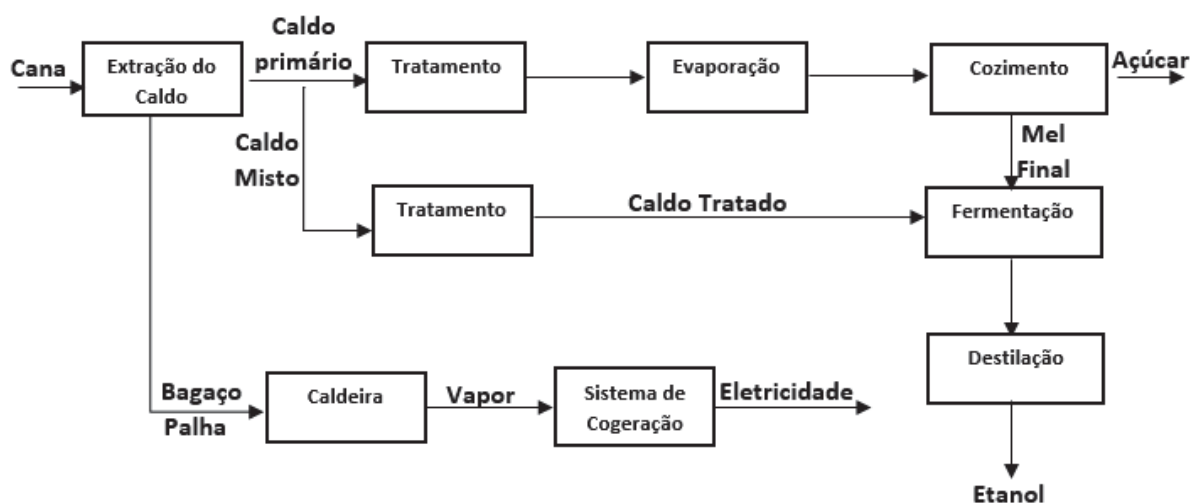
Em 1989, a ALCOPAR “Associação dos Produtores de Álcool e Açúcar do Paraná” juntamente com o governo estadual, conseguiram para o Estado do Paraná cotas para a produção de açúcar pelas destilarias; tendo a usina conseguido também sua cota para produzir açúcar, fato que envidou grandes esforços para início da construção da Fábrica de Açúcar.

Atualmente a usina conta com uma entrada de mais de 6 mil toneladas de cana-de-açúcar por dia no processo industrial, apresentando uma produção diária de 506 mil litros de etanol hidratado e cerca de 4 mil litros de etanol anidro.

3.2.1 Cadeia Produtiva do etanol hidratado

A usina com destilaria anexa, utilizam o caldo primário para produzir açúcar e o caldo misto (caldo diluído) e mel final (melaço) para à produção do etanol. As etapas a seguir descreve de forma simplificada as operações que compõem o processo industrial da usina do setor sucroenergético na produção do etanol hidratado a partir da cana-de-açúcar: Lavagem da cana, preparo da cana, extração do caldo por moagem, tratamento do caldo misto, fermentação, centrifugação e destilação (BARRETO; COELHO, 2012). A figura 2 representa um fluxograma da produção de etanol da cana.

FIGURA 2. FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE CANA



FONTE: A autora (2020).

Lavagem: a cana passa por uma lavagem que tem por finalidade de reduzir os minerais e vegetais provenientes do campo, tais como: resíduo de terra, palha e fuligem.

Extração do caldo: O processo de extração, tem por objetivo a separação do caldo presente na fibra da cana-de-açúcar. A operação, acontece em um conjunto de cilindros (ternos) composto por ranhuras, no qual, o caldo é expelido da fibra por aplicações sucessivas de pressão. Por meio da extração, é possível obter o caldo primário e o caldo misto; o primário, representa o caldo com maior concentração de

açúcares, na qual é geralmente destinado ao processo de produção do açúcar. Por sua vez o caldo misto, representa o caldo que sofreu diluição com água, sendo este utilizado no processo de produção de etanol. Após etapa de extração, o caldo misto segue para etapa de tratamento (PALACIO, et al. 2012).

Tratamento do caldo: o caldo misto passa para um tratamento químico, no qual, objetiva a remoção de impurezas. O tratamento químico é composto por calagem, aquecimento e decantação. Após decantado o caldo límpido, segue para etapa de evaporação (PALACIO, et al. 2012).

Evaporação: uma parte do caldo tratado é submetido a etapa de evaporação, que tem por finalidade eliminar a água presente no caldo e concentrar em açúcares, produzindo assim o xarope como produto final. Uma parte do xarope concentrado é armazenado e outra segue para o processo fermentativo.

Fermentação: O processo fermentativo da usina foi conduzido de forma contínua, em quatro dornas fechadas disposta em série. A fermentação contínua, caracteriza por possuir alimentação do meio de cultura e, retirada do caldo fermentado de modo contínuo e com a mesma vazão. O processo inicia-se através da alimentação do mosto e, adição do fermento na dorna primária.

O processo de enchimento da dorna, demora por volta de quatro horas; após seu enchimento, segue por tubulação para dorna secundária; posterior para a dorna terciária A e dorna terciária B. O processo final da fermentação, é observado por meio da quantidade 7-8 de brix (quantidade sólidos solúveis) no meio fermentado. A seguir, o meio fermentado, é encaminhado para um tanque pulmão, na qual, alimenta a seção de separação, onde são produzidas duas frações uma de vinho de levedurado e outra de vinho levedurado (FACCIOTTI, 2001).

A primeira, segue para a dorna volante, para a sessão de destilação; e a segunda, corresponde a uma suspensão concentrada de levedura, denominada de leite de leveduras ou vinho levedurado. Esse meio concentrado, é encaminhado para cubas (A) de tratamento, onde sofre diluição com água, e segue para cuba B, que são adicionados, ácido sulfúrico, até alcançar faixas de pH entre, 2,2 e 3,0 em agitação

mecânica; e posterior permanece em repouso por uma a três horas, até ser novamente reutilizado em novo ciclo fermentativo (MOURA, et al. 2012).

De acordo com Papp, et al (2011), estima-se que para produzir um litro de etanol, libere aproximadamente 380 litros (CNTP) ou 679,8 Kg de gás carbônico. Atualmente, a maioria das destilarias brasileiras utilizam dornas de fermentação aberta representando uma perda desse gás para o meio ambiente.

Caso esse gás ao invés de ser lançado diretamente no ar, fosse captado, e utilizado em outros fins, como na carbonatação em cervejas, na produção de refrigerantes; bem como também, para fins energéticos, através do processo de produção de hidrogênio. O dióxido de carbono passaria a contribuir na produção de um produto de maior valor agregado na usina sucroenergética.

Destilação: a destilação é um processo de separação baseado no equilíbrio líquido-vapor de misturas e pela diferença de volatilidade dos componentes presentes; a operação unitária objetiva a separação do etanol das demais substâncias que compõem o vinho delevedurado. A operação de separação para obtenção do álcool hidratado, é realizado pelo conjunto, de duas colunas, com seções de destilação e de retificação. A Figura 3 representa a primeira coluna onde é formado por três segmentos: esgotamento do vinho (A), depuração do vinho (A1) e concentração de cabeça (D). A segunda coluna compõe a retificação com dois segmentos: esgotamento (B1) e concentração (B) (BARRETO; COELHO, 2012).

O vinho delevedurado entra na unidade de destilação, então é conduzido a um pré-aquecido de vinho (E) onde é aquecido em contracorrente com vapores do topo da coluna de retificação (B), até a temperatura 70°C. Em seguida, é encaminhado aos trocadores (K), sua finalidade é de completar o aquecimento do vinho, para faixas de 92-93°C, utilizando o calor do aquecimento parcial da vinhaça

Após o aquecimento, o vinho é alimentado na coluna (A1), denominada coluna de depuração, tem função promover um enriquecimento progressivo dos vapores no componente mais volátil. Esses vapores, mais voláteis (leves), alcançam o topo da coluna D localizada acima da coluna A1 e contém 6 pratos para concentração.

O vapor que sai da Coluna (D) não tem um índice de pureza desejado, contendo concentrações elevadas de aldeídos e ésteres. O vapor então, é condensado no trocador de calor, retornando uma parte do líquido condensado por

refluxo para o prato superior, permitindo, desta forma um contato entre vapor ascendente e líquido descendente, e a outra parte do líquido condensado, é retirado como álcool de segunda. O fundo da coluna D, é fechado, e nele sai a flegma líquida, que será alimentada na seção de retificação.

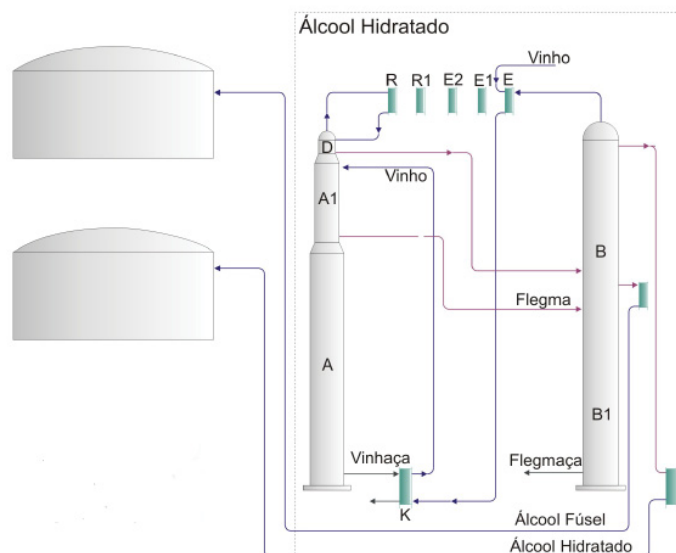
A coluna (A), está localizada sobre a coluna A1 e possui entre 16 e 24 pratos, o vinho que entrou na coluna (A1), desce para coluna (A) transferindo componentes voláteis para a fase de vapor, promovendo um empobrecimento do material mais volátil para a fase líquida. O vinho ao chegar na base da coluna recebe aquecimento pelo vapor de processo com pressão de 1,0-1,5kgf/cm, originando como produto de fundo da coluna, a vinhaça, quase isento em etanol.

A vinhaça, sai da coluna e passa a ser acumulada nos vertedores para posterior utilização no aquecimento dos trocadores de calor (K). Perto do topo da coluna A, sai o flegma de vapor, de graduação em 40% em massa, passa a ser alimentado na seção de retificação entre a coluna de esgotamento (B1) e coluna de concentração (B).

A segunda coluna (B), é alimentada com a flegma líquida e flegma vapor que objetiva, concentrar gradativamente em etanol, de modo a alcançar concentrações entre 92,6 a 93,8 de etanol em massa.

A vinhaça é um resíduo gerado de todo o esgotamento do vinho no processo de produção de etanol, representa um dos grandes inconvenientes em uma destilaria principalmente por seu volume excessivo. A Figura 3 apresenta o processo de destilação do etanol.

FIGURA 3. PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO ETANOL HIDRATADO



FONTE: Iglesias (2009).

Seguindo a etapa de produção de etanol, o próximo tópico traz a parte da caracterização da vinhaça, incluindo aspectos físico-químicos, potencial poluidor, potencial fertilizante, produção de biogás e principais alternativas de utilização do biogás para geração de energia.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

3.3.1 Aspectos físico-químicos

A vinhaça, representa o principal efluente gerado do processo de produção do etanol, estima-se que seu processo, gere como resíduo entre 10 a 13 litro de vinhaça, por litro de etanol produzido. Composta, por uma suspensão de sólidos, rico em substâncias orgânicas e minerais; apresenta características ácidas e corrosivas relacionadas ao processo fermentativo (BNDES; GGEE, 2008).

A cada tipo de mosto vai gerar diferentes composições de vinhaça, como mostrado na Tabela 1, a quantidade de DQO e DBO e de nutrientes como N, P, K e SO_4^{2-} , são maiores no mosto a partir do melado.

No setor sucroenergético brasileiro, a principal tecnologia empregada para o aproveitamento da vinhaça, é através de sua utilização em práticas de fertirrigação nas lavouras de cana-de-açúcar. De acordo com a literatura, tal prática, atende a dois objetivos principais: dar destino adequado ao efluente, sob o ponto de vista do controle da poluição hídrica superficial e promover melhorias nas características do solo, devido ao seu potencial fertilizante (ELIA NETO, 2016b).

Dentre os benefícios decorrentes dessa prática, podem ser citados: a elevação do pH do solo, o aumento da disponibilidade de alguns nutrientes, melhoria na retenção de água e da capacidade de troca catiônica (CTC), aumento da população microbiana, imobilização de certos nutrientes e redução de consumo de adubos minerais (SILVEIRA, 2015).

Entretanto, quando aplicado sem critérios de dosagens corretas por hectare, pode causar certo impacto ambiental; sobretudo, por causa da sua elevada concentração de matéria orgânica, na qual é medida através da DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de oxigênio) e podem chegar a

valores entre 100 g/L e 50 g/L, ou seja, muito superiores aos verificados nos esgotos sanitários (FUSS; GARCIA, 2012; RPANEWS,2018).

Contudo, é possível direcionar, a vinhaça para produção de biogás, como alternativa na produção de energia e geração de um subproduto com menor carga orgânica e com satisfatório potencial fertilizante.

A Tabela 1 mostra a composição da vinhaça a partir de diferentes mostos da cana-de-açúcar, onde o tipo de mosto adotado na fermentação origina diversas concentrações de composições da vinhaça.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DA VINHAÇA GERADA A PARTIR DE DIFERENTES MOSTOS DA CANA-DE-AÇÚCAR

Referências	Tipo de Mosto	DQO (g/L)	DBO (g/L)	N_(total) (g/L)	P_(total) (g/L)	K (g/L)	SO₄²⁻ (g/L)	pH
Marques et al., (2006)	Caldo	33,00	16,50	0,70	0,21	2,1	0,76	4,04
Nery et al., (2018)	Caldo	24,10	15,30	0,41	-	1,47	0,65	4,20
Silva et al., (2020)	Caldo	30,04	-	1,5	-	2,05	1,11	4,04
Marques et al., (2006)	Melaço	65,00	23,00	1,61	0,29	7,83	6,4	5,0
Ndobeni et al., (2019)	Melaço	41,50	10,38	0,77	0,16	-	0,14	10
Marques et al., (2006)	Misto	45,00	19,80	0,71	0,2	4,6	3,73	4,60
Santos et al., (2019)	Misto	42,93	23,18	0,72	0,09	3,82	2	4,63
Prazeres et al., (2019)	Misto	31,60	15,80	0,15	0,051	2,4	-	4,29

3.4 PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA

O biogás é uma mistura de gases composta principalmente de 60-65% de metano (CH₄), 35-40% de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH₃). O biogás apresenta um grande potencial de uso como alternativa aos combustíveis fósseis, podendo ser purificado e utilizado em caldeiras para a geração de calor.

A produção de biogás, a partir do uso da vinhaça, possui finalidade: produção de energia, contribui para o mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), geração de um subproduto com potencial fertilizante e menor teor de matéria orgânica.

Para se produzir o biogás é necessário fazer uma biodigestão anaeróbia, que consiste na biodegradação de sua carga orgânica na ausência de oxigênio. Esse processo é conduzido em um reator que produz biogás e um biofertilizante, como produto final.

A degradação da matéria orgânica em um ambiente anaeróbio só pode ser obtido, por microorganismos capazes de utilizar moléculas, ao invés de oxigênio, como receptor de hidrogênio. Esses microorganismos, são arqueas metanogênicas que atuam na conversão da matéria orgânica, em biogás, através de cinco etapas de uma sequência de reações biológicas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfogênese (PARSAEE et al,2019).

Inicialmente os biodigestores são carregados com vinhaça e passam pelo processo de hidrólise. Durante a hidrólise, as bactérias hidrolíticas liberam enzimas que degradam os compostos complexos presentes no material orgânico, como os carboidratos, proteínas e lipídeos, convertendo-os em substância menos complexa: ácidos graxos, aminoácidos e açúcares.

Na segunda fase ocorre a acidogênese, onde os compostos intermediários formados na fase anterior, são decompostos em ácidos graxos voláteis (AGV) de cadeia curta (ácido acético, propiônico e butírico). Nesta etapa também são produzidos álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio; pelos microrganismos anaeróbios facultativos, através da fermentação. (BALDACIN e PINTO, 2015).

Na terceira etapa, acetogênese, ocorre o processo de formação de ácido acético, esses compostos, são convertidos pelas bactérias acetogênicas nos do precursores biogás (ácido acético, hidrogênio e gás carbônico).

Na quarta etapa ocorre a metanogênese, os compostos simples como o dióxido de carbono, hidrogênio, ácido acético, gerados na etapa anterior, são metabolizados pelas arqueas metanogênicas, havendo a liberação de metano e dióxido de carbono. Esta etapa é realizada por bactérias estritamente anaeróbias obrigatórias, conhecidas com Archaea methanogens.

Na quinta e última fase a sulfatogênese, caracteriza pela presença de sulfato, sulfito ou outros compostos, ocasionar uma oxidação da matéria orgânica, gerando como produtos finais o H_2S e CO_2 . A presença de tais compostos está associada ao mau odor e à corrosão de estruturas metálicas.

A partir da quebra microbiológica produz o biogás e um biofertilizante como produto final. O biofertilizante preserva os mesmos nutrientes da vinhaça, porém com um conteúdo orgânico menor e impactos reduzidos quando aplicados ao solo (JOPPERT, et al 2017).

Desse modo podemos entender que a produção de biogás respeita a sequência descrita, na qual cada fase depende da outra, para que ocorra a quebra microbiológica dos microrganismos presentes no substrato (resíduo orgânico), além de ser fundamental manter condições anaeróbias no meio. A seguir destaca-se alguns dos principais reatores utilizados na biodigestão anaeróbia.

3.4.1 Tipos de reatores para a biodigestão anaeróbia

O Brasil possui um clima tropical que favorece a produção de biogás, entre os reatores mais utilizados no país, destaca-se: lagoas anaeróbias, decanto-digestores, reatores anaeróbios, reatores anaeróbios de manta de lodo, reatores de leito expandido e reatores de leito fixo (CAMPOS, et al 2000).

Na estação de tratamento de esgoto sanitário, a lagoa anaeróbia são aquelas que junto, com, lagoas facultativas ou de maturação, formam sistemas denominado de lagoas de estabilização. A lagoa anaeróbia, é um reator de grandes dimensões, sem agitação e requer maiores volumes para uma mesma vazão. O fluxo no interior do reator, é no sentido horizontal, favorecendo a sedimentação de sólidos, durante a entrada e saída do líquido. No fundo do reator são caracterizados pela formação de cargas excessivas de lodos.

O decanto-digestores são bastante empregado no tratamento anaeróbio de esgotos. Sua estrutura é formada por tanques simples, divididas em compartimentos horizontais ou verticais, utilizados para reter por decantação os sólidos contidos no esgoto. Os sólidos orgânicos decantados, permanecem armazenados no interior do reator, até serem removidos. A vantagem do decanto-digestores, consiste na estrutura simples, e sua principal limitação comparado a outros reatores anaeróbios, apresenta

uma baixa eficiência de remoção da matéria orgânica dissolvida, mesmo com tempo de detenção hidráulico maior.

Reatores UASB, são reatores de tratamento biológico de esgotos e efluentes industriais, utilizados na decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Apresenta uma coluna de escoamento ascendente, composta de uma zona de digestão, zona de sedimentação e um dispositivo separador de fases gás-sólido-líquido. O afluente percorre o reator e após ser distribuído no fundo, segue uma trajetória ascendente até encontrar a manta de lodo, que contém substrato orgânico que atuam na biodegradação e digestão anaeróbica do conteúdo orgânico, gerando como subproduto, gás metano, gás carbônico e sulfídrico (FREITAS, et al., 2019).

Os reatores anaeróbios de leito expandido e fluidificado, são reatores contínuos, na qual, ambos utilizam biomassa imobilizadas em meio suporte por aderência dos microrganismos presentes, pelas suas características hidrodinâmicas, são móveis no interior. A obtenção de alto desempenho, são caracterizados por utilizar partículas de menores dimensões e poros com alta área superficial para a formação de uma grande quantidade de lodo. Uma das dificuldades na adoção desse reator, tem sido o controle operacional e necessita de maiores cuidados.

O reator de leito fixo, consiste em uma adaptação do reator expandido, porém não apresentam expansão do leito onde encontra-se o material orgânico, pois a biomassa é anexada por todo o comprimento do reator e assim, não há expansão do lodo. Portanto por se tratar de um sistema na qual foi aplicado neste trabalho, foi discutido no tópico seguinte.

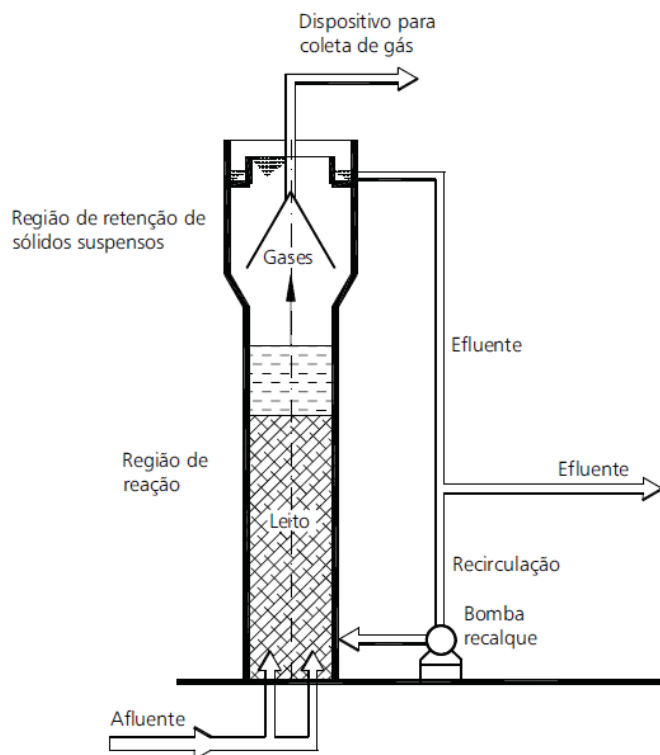
3.4.2 Reatores de leito fixo e fluxo ascendente

Nestes reatores apresentam vazões de alimentação e velocidades ascensionais constantes, há três fases distintas: sólido, líquido e gasoso; no primeiro é formado por biopartículas que tem função de reter a biomassa no reator; a fase líquida, é constituída da água residuária; e a fase gasosa é composta pelo biogás gerado no processo anaeróbio.

Possuem separador de fases e sistema de recirculação aplicados à coletas de gases e ao controle da velocidade na região da reação. A eficiência do reator depende da interação entre os microrganismos, bem como da movimentação das

partículas aderidas ao suporte na qual se desenvolve o biofilme. A Figura 4 apresenta um esquema do reator de leito fixo e fluxo ascendente (FUESS et al., 2017).

FIGURA 4. ESQUEMA DO REATOR DE LEITO FIXO E FLUXO ASCENDENTE



FONTE: CAMPOS et al., (2000).

As principais vantagens deste reator consistem:

- Crescimento celular imobilizados, com menores variações de (pH, temperatura e taxa de carregamento orgânico);
- Maiores conversões dos substratos;
- Menor consumo de energia;
- Controle operacional mais fácil.

A seguir, na Tabela 2 apresenta uma lista de diferentes rendimentos da produção de gás metano em reatores, consultado na literatura por diversos autores.

TABELA 2. RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE METANO EM DIFERENTES REATORES ANAERÓBIOS

Referências	Reator	Origem da Vinhaça	Temperatura °C	DQO (g L ⁻¹)	ORL Kg DQO (m ⁻³ dia ⁻¹)	(TRH) horas	EDQO(%)	YCH4 CH4 L g ⁻¹ /DQO removido	Porcentagem de metano (%)
Aquino et al., (2017)	FVR	Caldo de cana	30	32,2	15	30 horas	73	0,30	-
FUESS et al., (2017)	ASTBR	Caldo de cana	55	20	30	7,5 horas	73,2	0,29	-
Siqueira et al., (2013)	AFBR	Caldo de cana	30	20	19,9	24 horas	70	0,28	-
Fernández et al., (2013)	AFBR	Melaço de cana	32	53,17	10	11 horas	75	0,34	-
Wang et al., (2011)	AFBR	Melaço de cana	60	33	10	7,2 horas	76	0,032	-
Craveiro et al., (1996)	UASB	Caldo de cana	40	31,3	10,5	4,9 horas	88	0,22	-
Pompermayer e Júnior (2003)	UASB	Caldo de cana	55	20	26,50	10,80 horas	72	0,30	60
Nery, et al (2018)	UASB	Caldo de cana	25	19,22 ± 2,41	0,5 a 32,4	20,64 horas	72	0,29	76

*Abreviações: FVR= reator de leito fixo; APBR = reator anaeróbico de leito compactado (equivalente ao PBR); UASB = reator anaeróbico de leito ascendente ; AFBR = reator anaeróbico de leito fluidizado ; ASTBR = reator anaeróbico de leito estruturado (equivalente ao FVR); OLR = taxa de carregamento orgânico ; HRT = tempo de retenção hidráulica ; ER DQO = eficiência de remoção do DQO(%); YCH4 = rendimento de metano;

FONTE: DIVERSOS AUTORES

3.5 ALTERNATIVAS DE UTILIZAÇÃO DO BIOGÁS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

O biogás é uma energia promissora por possuir um grande potencial e diversas possibilidades para seu uso e aplicação. A tecnologia de primeira geração (1G), representa uma das aplicações mais utilizadas; na qual representa o emprego do biogás, como combustível para gerar calor ou energia elétrica, através da cogeração.

Atualmente, com avanços das pesquisas sobre combustíveis alternativos, levou a muitos pesquisadores a utilizar o biogás, de modo a explorar seu potencial na geração de produtos de maior valor agregado. A tecnologia empregada, é chamada de segunda geração (2G) incluem principalmente a produção de gás de síntese biometanol, álcoois superiores, e hidrocarbonetos (GAO et al., 2018).

O gás de síntese é uma mistura que consiste principalmente de CO e H_2 . Esse produto gasoso é atraente e tem um valor elevado de venda; possui muitas aplicações na indústria química, e pode ser produzido através de reações de reforma catalítica. Os tipos reformas mais utilizados, são: a vapor, a seco do biogás e reforma oxidativa parcial do metano.

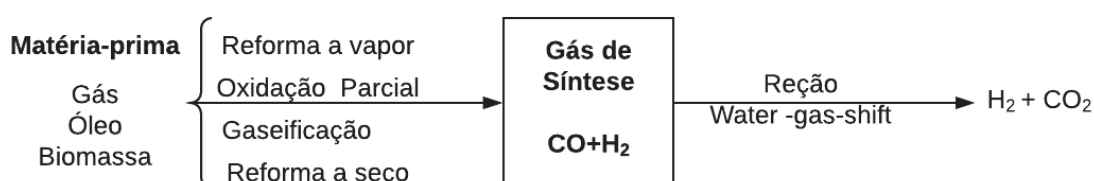
O processo de reforma a seco, vem a ser atrativa no Brasil tendo em vista que o país apresenta 127 usinas de biogás e uma produção diária no ano de 2015, de 1,6 milhões Nm^3 /dia e 584 bilhões m^3 de biogás/ano; representando uma geração de eletricidade de 3835GWh, e em 2016, alcançando valores de 450MW (FREITAS et al., 2019). Assim o direcionamento desse biogás para aplicar no processo de reforma a seco, é possível de ser realizado após a purificação, como o mesmo é constituído de componentes tóxicos como o sulfeto de hidrogênio, que provoca severos problemas corrosivos nos equipamentos, além de causar o envenenamento de catalisadores a base de níquel, torna-se importante sua purificação (SCHULTZ E SOARES, 2014).

No tópico a seguir é apresentado o processo de obtenção e conversão do gás de síntese.

3.6 PROCESSOS DE OBTENÇÃO E CONVERSÃO DO GÁS DE SÍNTESE

O método de obtenção de gás de síntese, são realizados através de quatro processo principais, os de gaseificação da biomassa, por reforma a vapor, autotérmica, por oxidação parcial e reforma a seco. A figura 5 mostra as principais rotas de geração e conversão de gás de síntese

FIGURA 5. PRINCIPAIS ROTAS DE GERAÇÃO E CONVERSÃO DE GÁS DE SÍNTESE



FONTE: Adaptado Van De Loosdrecht E Niemantsverdriet, (2012).

A gaseificação é um processo termoquímico que converte a biomassa em gás de síntese. A conversão, envolve processos de decomposição térmica, em altas temperaturas entre 750-850°C, cuja sequência de reações promove uma desidratação e despolimerização dos carboidratos e da lignina. Após o processo de conversão, o gás produzido é purificado para remoção de impurezas inorgânicas e alcatrão (REN et al., 2019).

A reforma a vapor é um processo que objetiva a conversão de metano e vapor de água em gás de síntese. A conversão, é realizada em três etapas. A primeira etapa consiste no pré-tratamento do gás natural, na qual os compostos de enxofre são removidos, por ser considerado tóxico aos catalisadores a base de níquel. Essa etapa, em plantas convencionais, é baseada no processo de hidrodessulfuração, de modo a converter o enxofre em H_2S , e posterior adsorção em óxido de zinco; o processo é projetado para atuar em altas pressões (25-30 bar) e elevadas temperaturas de (700-1000 °C) (VITA e ITALIANO, 2020).

Na segunda etapa, o gás natural ainda contém compostos nocivos aos catalisadores como os hidrocarbonetos maiores (C2-C5) que são mais reativos que o metano e por isso apresenta maior tendência a formação de coque. Os

hidrocarbonetos são então convertidos em CH_4 , H_2 , CO_2 e H_2O em um pré-reformador a temperaturas de $350\text{-}540^\circ\text{C}$; apresentando catalisadores, de maior conteúdo de níquel, cerca de 25% maior em peso de Ni do que o catalisador de reforma.

Na terceira etapa, ocorre a reação de reforma, o processo requer alta eficiência térmica entre $750\text{-}900^\circ\text{C}$ e pressão de 3 atm. Utiliza-se um reformador secundário onde se injeta o oxigênio de modo a auxiliar na conversão do metano não reagido, no reformador primário. A atividade catalítica dos catalisadores de reforma depende da permanência da reação em altas temperaturas (ANGELI et al., 2014).

Na reforma auto térmica, o metano reage com o oxigênio e vapor em uma única câmara. A reação é endotérmica, normalmente é realizada em temperaturas nas faixas 900 e 1150 C° e pressões entre 1 e 80 bar. Como a reação é favorecida por uma demanda energética alta, é recomendado combinar a reação de reforma com a oxidação parcial do metano. A combinação das reações possibilita desenvolver um processo favorável energeticamente, uma vez que as reações de reforma são endotérmicas e a oxidação, é exotérmica. A energia liberada pela oxidação é aproveitada na reação de reforma, sendo por isso o processo denominado de auto-térmica.

Oxidação parcial é um método para produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados como o diesel e óleo residual. A reação ocorre quando um combustível é parcialmente queimado em quantidades subestequiometricamente, de ar em reformador para que ocorra combustão incompleta dentro da câmara. A oxidação parcial é um processo exotérmico seu funcionamento requer temperaturas entre 780 e 900°C , e pressões entre 25 a 35atm (NAHAR et al., 2017).

Na reforma a seco, ocorre pela conversão de CO_2 e CH_4 em gás de síntese, na presença de um catalisador metálico. A reação de conversão ocorre em temperaturas nas faixas de 600 e 800°C . A reforma a seco é a reação mais utilizada, pois aproveita gases do efeito estufa e além disso; ambos os gases estão presentes no gás natural e biogás, em proporções adequadas para a reação de reforma (ARAMONI et al.,2017). Por se tratar de uma reação, na qual resulta em uma menor emissão de gases do efeito estufa para o ambiente, o processo de reforma a seco, será abordado nos tópicos seguintes.

3.7 REFORMA A SECO DO BIOGÁS

O processo de reforma a seco tem despertado interesse no meio acadêmico e industrial, principalmente por aproveitar dois gases que contribuem com o efeito estufa, como o metano e o dióxido de carbono; apresentando assim benefícios ambientais com o seu aproveitamento, se comparado a outros processos de reforma.

No entanto, a reforma a seco apresenta uma desvantagem em relação as outras, como exemplo, existe, uma maior facilidade de desativação do catalisador e formação de coque, a razão disso, é que a reforma, requer uma alta energia necessária para a conversão em gás de síntese. De acordo com Damyanova et al. (2011) e Shin et al. (2018), é possível minimizar a formação de coque através da utilização de catalisadores bimetálicos a base de níquel e evitar formar reações paralelas (ABDULLAH, et al., 2017).

A reforma a seco ocorre pela reação entre CO_2 e CH_4 , produzindo o gás de síntese. A estequiometria da reforma, demonstra o consumo proporcional de um mol de metano por um mol de dióxido de carbono de acordo como mostrado na equação (1), na Tabela 3.

Além da reação principal podem ocorrer reações colaterais, como mostrado na equação (2), (3), (4), (5) e (6), na Tabela 3. Estas para acontecer, depende das condições de reação e da taxa de alimentação que são aplicados durante a reação (AZIZ, et al., 2019).

TABELA 3. REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO

Reação principal	Nome da reação	Equação	ΔH KJ/mol
1	Reforma a seco do metano	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+ 247
Reações colaterais			
2	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 41
3	Decomposição do CH_4	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	+ 75
4	Redução do CO	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	- 172
5	Hidrogenação do CO_2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 90
6	Hidrogenação do CO	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	- 131

FONTE: Adaptado de AZIZ, M. A .A, et al., (2019).

Na equação 1, a reação de reforma a seco, é uma reação endotérmica que envolve altas temperaturas e presença de catalisadores para deslocar o equilíbrio, e formar o gás de síntese (CO_2 e H_2). A temperatura empregada varia entre, faixas de 700 a 800°C. Por causa das altas temperaturas empregadas na reação, torna-se necessário utilizar reatores de leito fixo, quartzo ou inox por serem materiais resistente a altas temperaturas (WANG e LU, 1998).

Na equação 2, a reação de deslocamento gás-água, pode ocorrer de modo simultâneo com a reação de reforma (1), isso pode levar, à diminuição da relação H_2 e CO . Na equação 3, a reação de decomposição do metano, é endotérmica, e favorecida em altas temperaturas.

Nas equações 4, 5 e 6 tendem a ser favorecidas em temperaturas mais baixas (<527), já que essas reações são exotérmicas.

As reações representadas pelas equações as 3, 4, 5 e 6, são responsáveis pela formação de coque, resultando em uma rápida desativação do catalisador.

3.7.1 Catalisadores

Os catalisadores a base de Ni, são atualmente os mais estudados, por ser disponível, ativo e relativamente barato, se comparado aos metais nobres: Pt, Cu, Ag e Hg. Na fase ativa o catalisador está propenso a ocorrer reações indesejáveis. Estas reações são denominadas de sinterização e coqueificação, caracterizado pelo depósito de carbono sob ação da temperatura. No entanto, com a escolha de um suporte adequado pode inibir essas reações indesejáveis, promovendo uma maior dispersão da fase ativa, seletividade controlada e maior estabilidade.

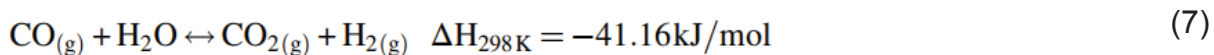
A função do suporte é fornecer alta área de superfície para dispersão dos metais ativos (SiO_2 e Al_2O_3). A estabilidade do suporte é muito importante na reforma a seco, tendo em vista que a reação ocorre em altas temperaturas. O suporte desempenha um papel ativo na reação catalítica, fornecendo certas propriedades físico-químicas, como: basicidade, capacidade de armazenamento de oxigênio, e aumento da resistência a formação de carbono (WIRK, et al., 2019; JANG, et al., 2019).

Em trabalhos de Aguiar, et al (2017) e Cazula (2018) estudam a síntese de peneiras moleculares Si-MCM-41, a partir de diferentes fontes de sílica e com variações de composições de sílica e de impregnações do metal Ni. Os resultados

demonstraram que os catalisadores sintetizados com 20% NiSi-MCM-41 apresentaram melhor estabilidade e seletividade quando submetidas a reação RS.

3.7.2 Purificação do hidrogênio

A reação de deslocamento gás e água (Water-Gas Shift Reaction), é amplamente utilizada na indústria, para a fabricação de amônia, metanol, hidrogênio, em hidrotratamento e hidrocraqueamento de frações de petróleo e outras hidrogenações. A reação consiste na reação reversível entre monóxido de carbono e vapor, gerando o dióxido de carbono e hidrogênio Eq(7).



A reação (Water-Gas Shift Reaction), é geralmente realizada em duas etapas, reações de equilíbrio em altas temperaturas, entre 350-500°C, através de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ e cineticamente limitada a baixas temperaturas entre 200-250°C, em catalisadores $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em pressão atmosférica (SHINDE e MADRAS, 2013; PAL, et al., 2018). De acordo com estudos, a reação de troca gás e água (WGSR), é uma maneira eficiente de reduzir o teor de CO e aumentar o rendimento de H_2 (WANG, et al., 2016). Porém, o gás, ainda contém frações de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio em sua composição.

A purificação do gás de síntese é necessária, pela presença de monóxido de carbono, que é um composto tóxico para vários processos catalíticos empregados na produção de combustíveis, e para as células combustíveis. Pesquisadores tem adotado membranas a base de paládio pela sua alta permeseletividade para o hidrogênio, representando, uma das tecnologias mais promissoras para a separação e purificação do H_2 (BOON et al., 2016).

3.7.3 Hidrogênio e sua aplicação energética

Após purificado, o hidrogênio é utilizado em células de combustível, para converter o gás $\text{H}_{2(g)}$ em energia elétrica. O hidrogênio é considerado a energia limpa, pois a partir da sua combustão resulta em água como resíduo.

O hidrogênio pode desempenhar um papel essencial na aplicação de um combustível limpo para o futuro. Atualmente cerca de 96% do hidrogênio produzido no mundo, provém de combustíveis fósseis, onde 49% é gerado do gás natural, 29% a partir de hidrocarbonetos líquidos, 18% do carvão e cerca de 4% do hidrogênio é produzido a partir da eletrólise da água (ABDIN et al., 2020).

A maior parte do hidrogênio gerado, é consumido no mesmo local de fabricação (indústria petroquímica) e apenas uma pequena parte é usada para fins energéticos (VERAS et al., 2017). A economia do hidrogênio demonstra um novo paradigma do hidrogênio como transportador de energia, e as células como a tecnologia que converter o hidrogênio em energia elétrica; para distribuição e armazenamento.

Portanto o hidrogênio possui vantagens energéticas quando submetido a reação de combustão; sendo capaz de liberar mais energia, em comparação com outros, com a mesma massa. A Tabela 4 compara o calor liberado durante a combustão em diferentes combustíveis.

TABELA 4. COMPARAÇÃO DO CALOR LIBERADO DURANTE A COMBUSTÃO DE DIVERSOS COMBUSTÍVEIS

Combustível	Calor liberado (kJ/g)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Gasolina	40,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

FONTE: Silva (2016).

3.8 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional consiste na utilização de técnicas matemáticas em computadores, as quais, permitem reproduzir qualquer tipo de operação ou processo real. Essa ferramenta, vêm sendo utilizada por profissionais de vários

setores (industriais, químicos, engenharia), permite verificar com uma certa profundidade, problemas com os quais lidam diariamente.

Todas as indústrias de processamento químico, enfrentam desafios econômicos globais; com pressões competitivas para melhorar a qualidade, reduzir o tempo e custo do produto final. Por isso, muitas empresas estão investindo em softwares para resolver problemas complexos e otimizar sua produção.

O Aspen Plus® é um dos softwares que se destaca pela sua forma inovadora de reduzir custos operacionais e aumentar a eficiência da engenharia, de forma a maximizar o desempenho empresarial e lucratividade. A interface do software, conta com um grande acervo de dados algoritmos matemáticos com modelos termodinâmicos, que permite resolver simultaneamente os balanços de massa e energia, operações de equilíbrio, correlações e coeficiente de interação química entre substâncias que compõe as operações unitárias padrão (DYMENT; MANTRALA, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para estimar a produção de gás de síntese no setor sucroenergético foi necessário inserir modelos no ambiente de simulação do Aspen Plus® e Maple 13. Os dados de entrada para alimentação da simulação, foram obtidos a partir da unidade industrial da usina do setor sucroenergético.

Atualmente todo o processamento da cana-de-açúcar, é destinada a produção de etanol. Apresentando uma produção diária de aproximadamente, 506 mil litros de etanol hidratado e cerca de 4 mil litros de etanol anidro. Assim, para o desenvolvimento do trabalho, foram realizadas visitas técnicas na usina, a fim de buscar dados referente ao processo fermentativo e ao processo de destilação.

A partir dos dados obtidos na usina sucroalcooleira foram realizadas a modelagem matemática e simulação em cinco etapas. Na Figura 6 apresenta fluxograma das etapas de simulação.

FIGURA 6. FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE SIMULAÇÃO



FONTE: A Autora (2020).

1. Na primeira etapa, foi simulado o processo fermentativo da usina sucroenergética, para estimar a produção de CO_2 nas dornas de fermentação;
2. Na segunda etapa, foi modelado e simulado todo processo de destilação do vinho; resultando na quantidade total produzida de vinhaça e etanol na usina;
3. Na terceira etapa, com a quantidade de vinhaça gerada, foi utilizado para estimar o potencial em produzir biogás;

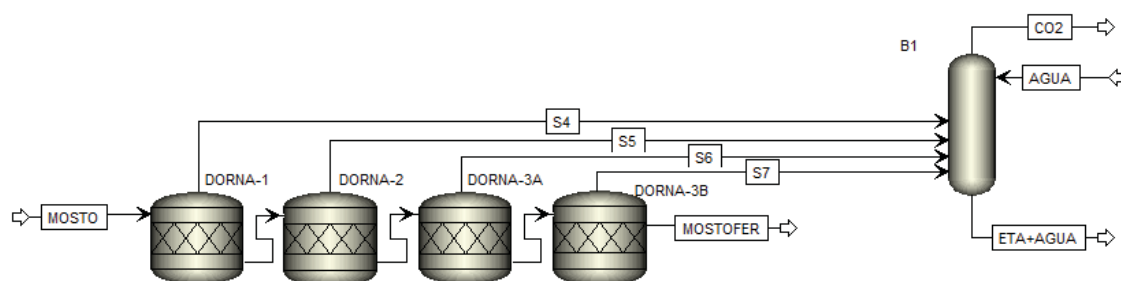
4. Na quarta etapa, foi realizado experimentos no reator de reforma a seco a fim de determinar melhores faixas de composições de CH_4 e CO_2 , que obtém os melhores rendimentos em H_2 e CO ;
5. Na quinta etapa, foi estimado a produção de gás de síntese a partir da reforma do biogás gerado por meio da vinhaça.

4.1 ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE CO_2 NAS DORNAS DE FERMENTAÇÃO

O processo fermentativo da usina inicia-se com a entrada do mosto nas dornas de fermentação para ser fermentado pelas *saccharomyces cerevisia*, convertendo os açúcares presentes, em etanol e dióxido de carbono. Esse por sua vez, segue por tubulações (S4, S5, S6 e S7) até alcançar uma coluna de recuperação do etanol (B1).

A coluna de recuperação é usada para recuperar todo o etanol arrastado durante o processo fermentativo. O funcionamento da coluna é baseado na entrada de água, com vazão de $5\text{m}^3/\text{hr}$ em contracorrente com a entrada do CO_2 na parte inferior da coluna. No topo da coluna sai o CO_2 , e no fundo da coluna sai etanol e água, que será direcionado as dornas volantes, onde será encaminhado para a sessão de destilação (FACCIOTTI, 2001). A Figura 7 apresenta o processo fermentativo da usina.

FIGURA 7. PROCESSO FERMENTATIVO



FONTE: A autora (2020).

Portanto para estimar a da produção do CO_2 nas dornas de fermentação, foi usado o simulador ASPEN PLUS®. Na interface do software, foi escolhido o modelo

termodinâmico NRTL-HOC, utilizado para cálculo de componentes como etanol, glicose, água e dióxido de carbono. O modelo NRTL, foi selecionado como o modelo termodinâmico utilizado para descrever o comportamento de sistemas binários (etanol-água); e o HOC (Hayden-O-Connell) capaz de prever o comportamento de ácidos orgânicos no sistema, para a fase vapor (PATERNINA, 2011).

Na etapa seguinte foi adicionado o reator contínuo (RSTOIC), baseado na estequiometria da reação. Posteriormente foram adicionados o layout no ambiente de simulação; onde foram usados 4 reatores contínuos, com capacidade volumétrica de 650m³ na dorna 1, 400 m³ na dorna 2, 200 m³ na dorna 3-A e 100m³ na dorna 3-B.

Na etapa seguinte foi considerada uma conversão de 100 % da sacarose em glicose; e posterior adicionadas as equações, conforme o Quadro 1. As equações estequiométricas representam o processo fermentativo e suas respectivas conversões, de acordo com Dias (2008).

QUADRO 1. CONVERSÃO E EQUAÇÕES PARA FORMAÇÃO DOS PRODUTOS

Produto	Reação	Conversão %
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	90,48
Glicerol	$C_6H_{12}O_6 + 4H^+ \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,67
Ácido Succínico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	0,29
Ácido Acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_4O_2 + 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	1,19

FONTE: A autora (2020).

Na Tabela 5 é mostrado os dados de alimentação do modelo, em 24hrs de operação da usina, e por balanço estequiométrico. Foi medido a quantidade de Brix do mosto a partir de um refratômetro digital de bancada da marca ABBE modelo medLRDB-AR7K-DG. Posterior, foi feito um ajuste em C/Sacarose em g/L a temperatura de 20°C de acordo com a equação (9) (TORRES NETO et al., 2006).

$$Sacarose = \left(\frac{g}{L}\right) = 10,13x \text{ grau Brix} + 1,445 \quad (9)$$

TABELA 5. DADOS DE ENTRADA DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CO₂

HORAS	Vazão de Mosto m ³ /h	Brix°	C/ Sacarose g/L	C/Glicose g/L	C/ Glicerol g/L	C/ Ácido acético g/L
1	171	24,5	249,63	131,38	134,32	87,58
2	116	25,0	254,69	134,04	137,04	89,36
3	169	19,9	203,03	106,85	109,24	71,13
4	168	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
5	116	20,8	212,14	111,65	114,15	74,43
6	168	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
7	146	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
8	159	21,3	217,21	114,32	116,88	76,21
9	122	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
10	140	20,9	213,16	112,18	114,69	74,79
11	161	20,0	204,04	107,39	109,79	71,59
12	119	20,0	204,04	107,39	109,79	71,59
13	143	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
14	126	21,4	218,22	114,85	117,42	76,57
15	127	19,0	193,91	102,05	104,34	68,03
16	151	21,9	223,29	117,52	120,15	78,34
17	118	21,0	214,17	112,72	115,24	75,14
18	121	24,5	249,63	131,38	134,32	87,58
19	111	20,0	204,04	107,38	109,79	71,59
20	152	19,2	195,94	103,12	105,43	68,75
21	158	20,0	204,04	107,39	109,79	71,59
22	142	20,8	212,14	111,65	114,15	74,43
23	155	21	214,17	112,71	115,24	75,14
24	193	17	173,65	91,39	93,43	60,92

No Quadro 2 são apresentadas as especificações dos equipamentos no simulador Aspen Plus®.

QUADRO 2. ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

Especificações	Dorna-1	DORNA-2	DORNA-3A	DORNA-3B	Coluna de recuperação
Temperatura (°C)	30	33	32	32	23
Pressão (bar)	1	1	1	1	1,96
Pratos	-	-	-	-	13

No Quadro 3 são apresentadas as frações mássicas dos dados de alimentação no software Aspen Plus.

QUADRO 3. COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DO MOSTO

Horas	Glicose %m	Glicerol %m	Ácido Acético %m	Ácido Succínico %m
	“Fração mássica”			
1	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
2	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
3	0,099942	0,102179	0,666857801	0,131021527
4	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
5	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
6	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
7	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
8	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
9	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
10	0,06325	0,064666	0,042166988	0,829916592
11	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
12	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
13	0,06325	0,064666	0,042166988	0,829916592
14	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
15	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
16	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
17	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
18	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078
19	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078
20	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078
21	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078
22	0,249999	0,255593	0,166665825	0,327742078
23	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078
24	0,249998	0,255593	0,166665825	0,327742078

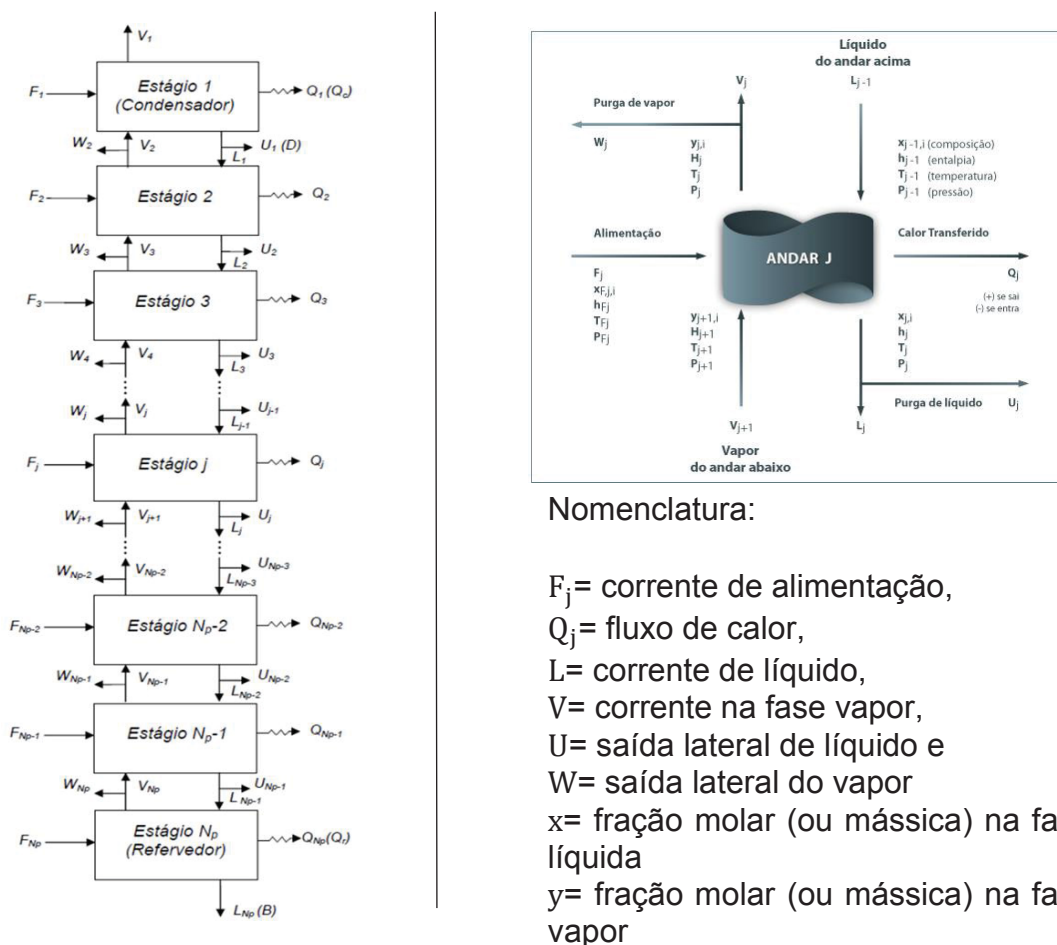
No tópico a seguir são definidos a metodologia da modelagem matemática das colunas de destilação.

4.2 SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO

A operação de destilação, foi modelado através do conjunto de equações de balanço de massa e de energia, além das relações de equilíbrio entre líquido-vapor em cada prato que compõe a operação. É importante destacar, que as equações são calculadas considerando equações apenas em regime permanente, desse modo, o modelo informa somente quais serão as composições dos produtos quando for alcançado o regime estacionário, não possuindo o controle de válvulas e set-points.

Uma coluna de destilação é representada pelo conjunto de pratos acopladas, considerando que o líquido e o vapor que sai de cada unidade estão em equilíbrio e estabelecendo balanços mássicos e energéticos de cada unidade. Na Figura 8 é apresentada uma representação esquemática envolvendo os fluxos de líquido e vapor de uma coluna de destilação (Fig. 8a) bem como a representação de um estágio (prato) j da coluna (Fig. 8b) (VASCOCELOS, 2006).

FIGURA 8. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS FLUXOS ENTRE CADA ESTÁGIO EM UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO (B) ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO



O processo de destilação do vinho, neste caso representado pelos componentes x, y, z e w, foi descrito pelo conjunto de Equações MESH (Material balance, Equilibrium relationship, Sum constraint, Heat balance). As hipóteses adotadas para obtenção deste conjunto de equações são regime permanente e estágio de equilíbrio.

As equações que compõem o modelo são as seguintes:

Equação M – Balanço material para cada componente (C equações para cada estágio)

$$M_{i,j} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad (10)$$

Equação E – Relações de Equilíbrio de fases (C equações para cada estágio). O modelo de coeficiente de atividade foi utilizado para a fase líquida (NRTL) e a equação de estado para a fase vapor (gás ideal).

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (11)$$

Equação S – Somatório das frações molares (Uma para cada estágio)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (12)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (13)$$

Equação H- Balanço de Energia no prato

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{v,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) H_{L,j} - (V_j + W_j) H_{v,j} = 0 \quad (14)$$

x = fração molar na fase líquida

x^* = fração molar de líquido que está em equilíbrio com y;

y = fração molar na fase vapor;

y^* = fração molar de vapor que está em equilíbrio com x;

Assim o processo de modelagem matemática da coluna de destilação foi dividido em duas partes: a primeira, consiste na especificação das propriedades e a segunda etapa consiste na especificação da simulação.

Na etapa de especificação das propriedades, foram estabelecidos os componentes químicos que fazem parte do sistema e o modelo termodinâmico que será utilizado para calcular os componentes.

Na etapa de especificação da simulação, foi construído o fluxograma do sistema, na qual foram adicionados todos os equipamentos e correntes que fazem parte do processo de destilação. Além disso, são especificadas todas as correntes de alimentação e as condições operacionais de todos os equipamentos que compõe a coluna de destilação da usina do setor sucroenergético.

4.2.1 Especificação das propriedades

4.2.1.1 Especificação dos componentes

O primeiro passo baseia-se na especificação dos componentes químicos que fazem parte do sistema. Na Tabela 6 são apresentados os componentes químicos utilizados nesse trabalho, são os que compõe o vinho de levedura, fornecido pela Usina do setor sucroenergético, localizado no estado do Paraná.

De acordo com Dias (2008), quando existe um eficiente pré-tratamento e uma fermentação industrial bem controlada, a presença de compostos como acetona, acetal, propanol, butanol e outros álcoois superiores não é significativa. Assim, pela pouca expressividade dos componentes citados não foram incluídos na análise.

TABELA 6. COMPOSIÇÃO MÉDIA DO VINHO DELEVEDURADO DA USINA DO SETOR SUCROENERGÉTICO.

Composto	Unidade	Quantidade
Etanol	% (m/m)	9,02
Teor de água	% (m/m)	90,76
Glicerol	% (m/m)	0,17
ART	%	0,05

FONTE: A autora (2020).

4.2.1.2 Especificação do método de propriedade

Nesta segunda etapa é necessário especificar um método de propriedade para calcular as propriedades termodinâmicas e de transporte do sistema estudado. É importante escolher o método de propriedade certo para garantir a validação do modelo e o sucesso do cálculo.

Neste trabalho, o modelo termodinâmico utilizado foi o NRTL que representa o modelo que leva em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa, na forma de parâmetros de interação binários para o sistema etanol-água; e para a fase vapor, foi escolhido o modelo para gás ideal (FINLAYSON, 2014).

4.2.2 Especificação da corrente de alimentação

No sistema 1, as correntes denominadas VINHO, VAPOR-A e VAPOR-B são correntes de alimentação e devem ser especificadas para resolução de sistemas de equações algébricas. As especificações da corrente de alimentação VINHO estão representadas na Tabela 7.

TABELA 7. ESPECIFICAÇÃO DA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DO VINHO, VAPOR-A, VAPOR-B

	VINHO	VAPOR-A	VAPOR-B
Temperatura (°C)	86,00	108,42	106,61
Pressão (KPa)	136	1,60	1,60
Vazão Mássica (Kg/h)	116.290,95	-	-

FONTE: A autora (2020).

4.2.3 Especificação da simulação

Esta etapa consiste, inicialmente, em construir o fluxograma do sistema estudado (Figura 9) representa o processo de destilação para obtenção do etanol hidratado, onde o aquecimento das colunas de destilação é realizado, por vapor de forma indireta. As colunas A, e D representam o conjunto de esgotamento do vinho e a coluna B representa o conjunto de retificação.

Coluna B	
Número de pratos	56
Pressão da coluna (KPa)	43,13
Posição de alimentação de vapor de flegma	54
Posição de alimentação de flegma líquida	30
Posição de retirada de óleo fúsil	53
Razão de Refluxo (kg/h)	6
Vazão de Óleo fúseo (kg/h)	11,71
Carga térmica refeedor (KW)	7000

FONTE: Autora (2020).

4.2.4 Validação de Modelo

A coluna de destilação simulada no ASPEN PLUS, foi comparada com os resultados das vazões de Vinhaça e Etanol-H na unidade de destilação da usina do setor sucroenergético. Foi realizada um perfil de temperatura no decorrer dos estágios da coluna A e B.

No tópico a seguir, são descritos a metodologia da modelagem matemática da produção de biogás a partir da vinhaça, em reatores de leito fixo e fluxo ascendente.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA EM REATORES LEITO FIXO E FLUXO ASCENDENTE

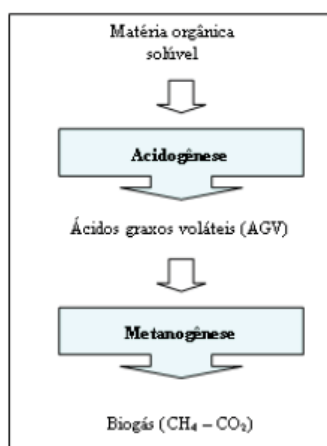
O modelo matemático aplicado neste trabalho é baseado no processo de digestão anaeróbia implementado por (BERNAD, et al., 2001). Este modelo descreve de forma simplificada o modelo ADM1 descrito por (BASTONES et al., 2002).

O modelo “The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)” descrevem processos bioquímicos e físico-químicas. As etapas bioquímicas, incluem equações, capazes de descrever processos de biodigestão anaeróbia de forma detalhada, considerando a degradação da matéria orgânica em: (1) hidrólise do substrato (2) acidogênese para o açúcar, (3) acidogênese para aminoácidos, (4) acetogênese para os ácidos graxos voláteis de cadeia longa, (5) acetogênese para o propionato, (6) acetogênese para butirato e valerato, (7) metanogênese acetocástica, (8) metanogênese hidrogenotrófico (BASTONES et al., 2002).

As equações físico-químicas, no modelo ADM1 descrevem associação, dissociação de íons, e a transferência gás-líquido. No total existem 32 equações diferenciais do estado de concentração dinâmico e 8 variáveis algébricas implícitas por reservatório do reator ou elemento.

No modelo segundo Bernard, et al (2001), descreve a degradação da matéria orgânica, em duas etapas, consideradas como as principais: acidogênese (3) e metanogênese (7). Esse, representa um bom ajuste entre simplicidade e precisão em comparação ao modelo ADM1. Na Figura 10 retrata o processo simplificado de digestão anaeróbia.

FIGURA 10. PROCESSO SIMPLIFICADO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA



O modelo adotado considera duas populações de bactérias: a acidogênica (X_1) e metanogênica (X_2). A fase acidogênica, consome substâncias orgânicas, substratos (S_1) e realiza o processo hidrolítico; transformando em Ácidos Graxos Voláteis (AGV), com crescimento microbiano. A fase metanogênese, utiliza os AGVs, como substrato (S_2) para o crescimento e produz o CH_4 e CO_2 .

O modelo é assim definido por 6 equações diferenciais: dois para balanço de massa, de populações bacterianas (X_1 e X_2), dois para os substratos orgânicos (S_1 e S_2) e um para alcalinidade (Z) e um para carbono inorgânico (C) (BERNARD et al., 2001).

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1,in} - S_1) - k_1 \mu_{1max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} X_1 \quad (15)$$

S_1 - concentração de substrato orgânico (g DQO L⁻¹)

k_1 - constante de rendimentos de consumo de matéria orgânica (mmol/l)

μ_{1max} - taxa de crescimento específico máximo na acidogênese (d⁻¹)

K_{S1} - Constante de saturação acidogênese (g VS);

X_1 - bactérias acidogênicas (g VS L⁻¹)

D - taxa de diluição

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2,in} - S_2) + k_2 \mu_{1max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} X_1 - k_3 \mu_{2max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + S_2^2 / K_{I2}} X_2 \quad (16)$$

S_2 - concentração de Ácidos Graxos Voláteis (mmol L⁻¹)

k_2 - constante de rendimentos de produção de acetato em acidogênese (mmol/l)

k_3 - constante de rendimentos de consumo de acetato em acidogênese (mmol/l)

μ_{1max} - taxa de crescimento específico máximo na acidogênese (d⁻¹)

K_{S1} - Constante de saturação acidogênese (g VS);

K_{S2} - Constante de saturação de metanogênese (mmol L⁻¹)

K_{I2} - Constante de Inibição (mmol L⁻¹)

X_2 - bactérias metanogênicas (g VS L⁻¹)

$$\frac{dX_1}{dt} = -\frac{q_{in}}{V_L} X_1 + \mu_{1max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} X_1 \quad (17)$$

X_1 - bactérias acidogênicas (g VS L⁻¹)

S_1 - concentração de substrato orgânico (g DQO L⁻¹)

K_{S1} - Constante de saturação acidogênese (g VS L⁻¹);

$$\frac{dX_2}{dt} = -\frac{q_{in}}{V_1} X_2 + \mu_{2max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + K_{I2}} X_2 \quad (18)$$

X_2 - bactérias metanogênicas (g VS L⁻¹)

μ_{2max} - taxa de crescimento específico máximo na metanogênese (d⁻¹)

S_2 - concentração de Ácidos Graxos Voláteis (mmol L⁻¹)

k_2 - constante de rendimentos de produção de acetato em acidogênese (mmol/l)

$$\frac{dZ}{dt} = D(z_{in} - z) \quad (19)$$

Em que:

Z - alcalinidade total

$$\frac{dC}{dt} = D(C_{in} - C) + k_4 \mu_{1max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} X_1 + k_5 \mu_{2max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + S_2^2 / K_{I2}} X_2 - rc \quad (20)$$

C - Carbono Inorgânico (mmol L⁻¹)

k_4 - constante de rendimentos de produção de CO₂ em acidogênese (mmol/l)

k_5 - constante de rendimentos de produção de CO₂ em metanogênese (mmol/l)

X_2 - bactérias metanogênicas (g VS L⁻¹)

rc - taxa de produção de dióxido de carbono (mmol L⁻¹ d⁻¹)

$$\varphi = C + S_2 - Z + K_H P_T + \frac{k_6}{k_{La}} \mu_{2max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S2} + S_2^2 / K_{I2}} X_2 \quad (21)$$

C - Carbono Inorgânico (Dióxido de carbono + Bicarbonato mmol L⁻¹)

Z - alcalinidade total (Bicarbonato + acetato mmol L⁻¹)

K_H - constante de Henry's para CO₂ (mmol L⁻¹)

P_T - Pressão atmosférica em atm (1)

k_6 - constante de rendimentos de produção de CH₄ em metanogênese (mmol L⁻¹)

k_{La} - coeficiente de transferência líquido-gás (d⁻¹)

K_{S2} - Constante de saturação de metanogênese (g/L);

$$P_c = \frac{\varphi - \sqrt{\varphi^2 - 4K_H P_T (C + S_2 - Z)}}{2K_H} \quad (22)$$

r_c - Taxa de produção de dióxido de carbono (mmol L⁻¹ d⁻¹)

k_{La} - coeficiente de transferência líquido-gás (d⁻¹)

C - Carbono Inorgânico (mmol L⁻¹)

Z - alcalinidade total (mmol L⁻¹)

K_H - constante de Henry's para CO₂ (mmol L⁻¹)

P_T - Pressão atmosférica em atm (1)

$$r_{c_{CH_4}} = k_6 \mu_{2\max} \frac{S_2}{S_2 + K_{S_2} + S_2^2 / K_{I_2}} X_2 \quad (23)$$

$r_{c_{CH_4}}$ - Taxa de produção de metano (mmo L⁻¹ d⁻¹)

k_6 - constante de rendimentos de produção de CH₄ em metanogênese (mmol/L)

$\mu_{2\max}$ - taxa de crescimento específico máximo na metanogênese (d⁻¹)

Adicionadas as equações diferenciais no software MAPLE 13, segue para próxima etapa da simulação. Na qual, consistiu em fornecer os parâmetros de entrada das constantes pela interface do simulador. A escolha desses parâmetros foi baseada no modelo validado por Bernard et al., (2001), por dados laboratoriais da DQO da vinhaça, e pela revisão da literatura sobre caracterização da vinhaça, segundo (FUESS et al., 2019; Couto et al., 2019; Mairet et al., 2011; Ribas, 2006).

A seguir na Quadro 1 apresenta os dados de entrada utilizados para modelagem da produção de biogás

QUADRO 4. PRINCIPAIS VALORES DE ENTRADA USADOS PARA MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Parâmetros	Valor	Unidade	Referência
DQO_{so} - DQO do afluente de entrada	41,55	g/L	Autora
VL - Volume útil reator	948	L	Autora
D - Taxa de diluição	0,50	d ⁻¹	Autora
Q_{méd} - Vazão afluente média (vinhaça)	475	L/dia	Autora
TDH - Tempo de retenção hidráulico	30	dias	Autora
P - Pressão atmosférica	1	atm	Autora
R - Constante dos gases	0,082	atm. L/mol. K	Constante
T1 - Temperatura operacional do reator	35	°C	Bernard et al., (2001)
T1- Temperatura real kelvin	310,15	K	Bernard et al., (2001)
k₁-constante de rendimentos de consumo de matéria orgânica	42,14	mmol/L	Bernard et al., (2001)
k₂-constante de rendimentos de produção de	116,5	mmol/L	Bernard et al., (2001)

acetato em acidogênese			
k₃- constante de rendimentos de consumo de acetato em acidogênese	268	mmol/L	Bernard et al., (2001)
k₄- constante de rendimentos de produção de CO₂ em acidogênese	50,6	mmol/L	Bernard et al., (2001)
k₅- constante de rendimentos de produção de CO₂ em metanogênese	343,6	mmol/L	Bernard et al., (2001)
K₆-constante de rendimentos de produção de CH₄ em metanogênese	453	mmol/L	Bernard et al., (2001)
K_{S1}- Constante de saturação acidogênese	7,1	gVSL ⁻¹	Bernard et al., (2001)
μ₁- taxa de crescimento específico máximo na acidogênese	0,2	d ⁻¹	
X₁-Concentração de bactérias acidogênicas	2,7535	gDQO.L ⁻¹	FUESS et al., (2019)

X₂-Concentração de bactérias metanogênicas	2,7535	gDQO.L ⁻¹	FUESS et al., (2019)
S₁-concentração de substrato orgânico	41,55	gDQO.L ⁻¹	Autora
S₂- concentração de Ácidos Graxos Voláteis	41,04	mmol/L ⁻¹	Couto et al., (2019)
K_{S2}- Constante de saturação de metanogênese	9,28	mmol/L ⁻¹	Bernard et al., (2001)
K_{I2} – Constante de Inibição bactéria metanogenica	256	mmol/L ⁻¹	Bernard et al., (2001)
μ₂- taxa de crescimento específico máximo na metanogênese	0,11	d ⁻¹	Mairet et al., (2011)
C- Carbono Inorgânico	5,08	mmo/L ⁻¹ d ⁻¹	Paredes, (2015)
Z- alcalinidade total (Bicarbonato + acetado)	6,91	mmol/L ⁻¹	Ribas, (2006)
K_H- constante de Henry´s para CO₂	16	mmol/L ⁻¹	Diéguez et al., (2013)
k_{La}- coeficiente de transferência líquido-gás	19,8	d ⁻¹	Mairet et al., (2011)

4.4 ENSAIOS REACIONAIS DE REFORMA A SECO DO METANO

Foram conduzidos testes catalíticos no reator de reforma a seco, localizado no LABMATER, a fim de estimar o volume de gás de síntese produzido a partir do biogás, considerando diferentes variações de composição de biogás.

4.4.1 Reator para a reforma a seco do metano

Na figura 11 observa-se o esquema do reator utilizado no processo de reforma a seco para o presente estudo.

Os gases (nitrogênio, hidrogênio, metano e dióxido de carbono) encontram-se armazenados em cilindros, que apresentam reguladores de pressão e controladores de vazão. Ao sair dos cilindros, os gases percorrem tubos de aço inox (6 e 7), até alcançar o misturador (12). Após a mistura, os gases são aquecidos no forno responsável pelo pré-aquecimento dos gases (13). Em seguida a mistura é aquecida no forno reator (21) e posterior segue para o reator tubular (23) onde ocorre a reação de reforma. No forno pré- aquecedor e aquecedor contém resistências controladas por controladores digitais (18) e termopares (17). A vazão de saída foi monitorada através de um bolhômetro. A Figura 11 apresenta o layout sistema reacional. A Figura 12 apresenta reator construído para reforma a seco do metano.

FIGURA 11. LAYOUT DO SISTEMA REACIONAL

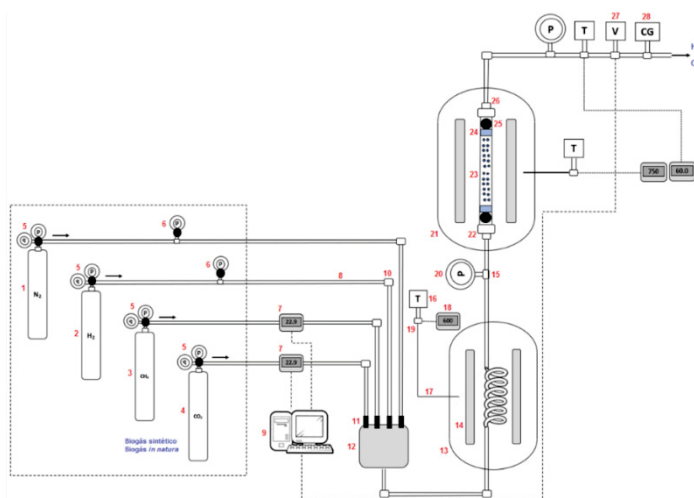


FIGURA 12. REATOR CONSTRUÍDO PARA REFORMA A SECO DO METANO



Fonte: Autora (2020)

4.4.2 Definição do sistema reacional

As condições estabelecidas para operar o reator, são: 650°C, no forno pré-aquecedor, 800°C forno reator, operando a 1 bar de pressão. A entrada dos gases no reator encontra-se a 8 bar de pressão, com velocidade espacial (VHSV) de 25 ($\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$), com 3 g de catalisador 20%Ni/ Si-MCM-41 no forno reator. Foram realizados ensaios iniciais variando a composição dos reagentes na alimentação. Essa variação, deve-se ao biogás ter distintas composições de CH_4 CO_2 e dessa forma precisa ser considerada e estudada. O dióxido de carbono proveniente das dornas de fermentação, poderiam ser utilizados para ajustar a estequiometria da reação principal na entrada do reator de reforma.

4.4.3 Preparo do reator para a reforma a seco do metano

A escolha do catalisador e das condições iniciais de temperatura e vazão empregadas nos testes catalíticos, foram baseadas no trabalho de (AGUIAR et al., 2019). O catalisador adotado, 20%Ni/Si-MCM-41 é um catalisador que apresenta como fonte de sílica um produto comercial, denominado de tetraetilortosilicato (TEOS). Foi selecionado por apresentar boa estabilidade catalítica e ótimos resultados de conversões do CH_4 e CO_2 nas faixas de 93% e 95% respectivamente.

O catalisador produzido por colaboradores, foi selecionado granulometricamente em peneiras 350 micrometros de diâmetro, antes de ser utilizado na reação de RS (CAZULA, 2009).

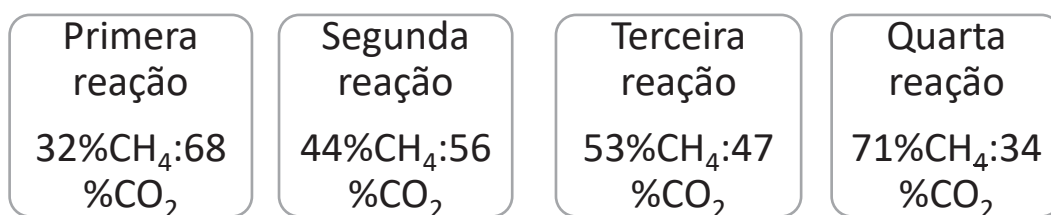
4.4.4 Ativação de catalisadores

Na etapa de ativação dos catalisadores, o leito foi submetido a uma passagem de fluxo de 40 mL/min de H₂ por 4 horas, a uma temperatura de 650°C no forno Pré-aquecedor e 800°C no forno aquecedor, com faixa de aumento em 23°C por min. Após ativado, foi realizada a purga com fluxo de N₂ por 30 minutos a uma vazão de 40mL por minuto, para remoção do H₂ presente no meio.

4.4.5 Ensaios Reacionais

Após a purga do N₂, inicia-se a reação de reforma, nessa etapa, ocorre a passagem do fluxo de CO₂ e o CH₄ a temperaturas de 650°C em forno Pré-aquecedor e 800°C em forno aquecedor a 8 bar de pressão. Foram utilizadas diversas vazões gasosas de CO₂ e CH₄ nas quatro primeiras reações, no qual foi medido por dois controladores da marca AALBORG totalizer input/output. A figura 13 apresenta o fluxograma de composições dos gases de entrada avaliadas.

FIGURA 13. FLUXOGRAMA DE COMPOSIÇÕES DOS GASES DE ENTRADA



FONTE: A AUTORA (2020).

4.4.6 Coleta dos Gases

Os gases foram coletados em ampolas gasométricas de vidro com capacidade de 35 mL e analisadas de hora em hora nas 4 primeiras horas da reação

4.4.7 Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos gasosos coletados foram analisados no cromatógrafo gasoso, modelo Agilent Technologies 7890B CG System (colunas HP-PLOT/U e HP Mol. sieve 30 m x 0,530 mm x 20,00 μm , split a 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 3,9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar na fase móvel, volume de injeção na coluna de 0,01 μL , utilizando detector TCD). O cálculo da composição dos componentes, foi aplicado o método padrão externo, através da utilização de uma mistura padrão.

4.5 SIMULAÇÃO DA REFORMA SECA DO METANO

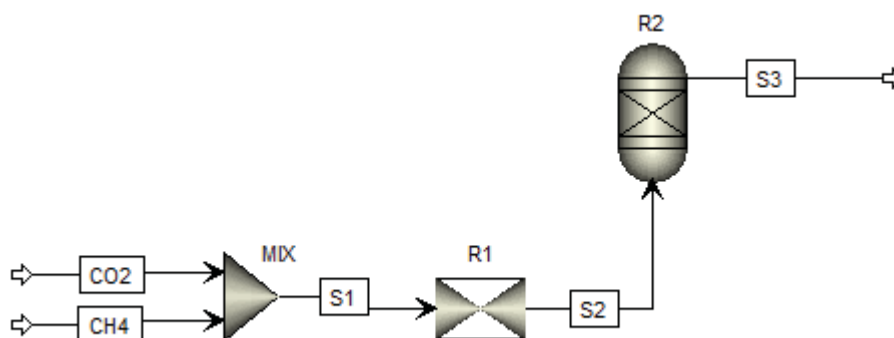
O hidrogênio pode ser obtido pela reforma a seco, composta de reações endotérmicas reversíveis, e que requerem o controle do equilíbrio químico para a obtenção do gás de síntese.

A simulação da reação, foi realizada pelo reator RGibbs no ASPEN PLUS. Esse reator contém equações que executa cálculos de equilíbrio químico e de fase, através da minimização da energia livre de Gibbs, a uma certa temperatura, pressão, composição dos reagentes de entrada do sistema, e distribuição dos produtos. O modelo irá funcionar somente se o tempo reacional for suficiente para atingir o equilíbrio ou se a taxa de reação for muito rápida, por exemplo, neste tipo de modelagem o tempo de residência não tem influência, na eficiência catalisador (CHEIN et al., 2015; GOPAUL E DUTTA, 2015).

No reator RGibbs foram adicionados fluxos molares obtido pela etapa experimental da reforma, na reação R1, R2, R3 e R4 e suas respectivas frações molares. Foi adotado o modelo termodinâmico de Peng-Robison com modificações de Boston-Mathias (PR-BM), representa um modelo adequado para estimativa de propriedades físico-químicas em processos gasosos (ANGUITA et al., 2018).

A figura 14 representa o fluxograma construído com base no reator experimental, onde temos a entrada dos gases CH_4 e CO_2 no misturador (MIX), logo ele é conduzido (S1) a um pré-aquecimento (R1) e posterior transportado (S2) ao forno reator (R2) e saída dos produtos (S3).

FIGURA 14. SIMULAÇÃO REATOR RS



Fonte: Autora (2020)

As equações a seguir, são equações que foram adicionadas no reator RGibbs, onde XCH_4 e XCO_2 é a porcentagem de conversão dos reagentes e o YH_2 e YCO são o rendimento dos produtos (KALAI et al., 2019).

$$XCH_4 = \left(\frac{nCH_{4(ENTRADA)} - nCH_{4(SAÍDA)}}{nCH_{4(ENTRADA)}} \right) \times 100 \quad (24)$$

$$XCO_2 = \left(\frac{nCO_{2(ENTRADA)} - nCO_{2(SAÍDA)}}{nCO_{2(ENTRADA)}} \right) \times 100 \quad (25)$$

$$YH_2 = \left(\frac{nH_{2(SAÍDA)}}{2 \cdot (nCH_{4(ENTRADA)} - nCH_{4(SAÍDA)})} \right) \times 100 \quad (26)$$

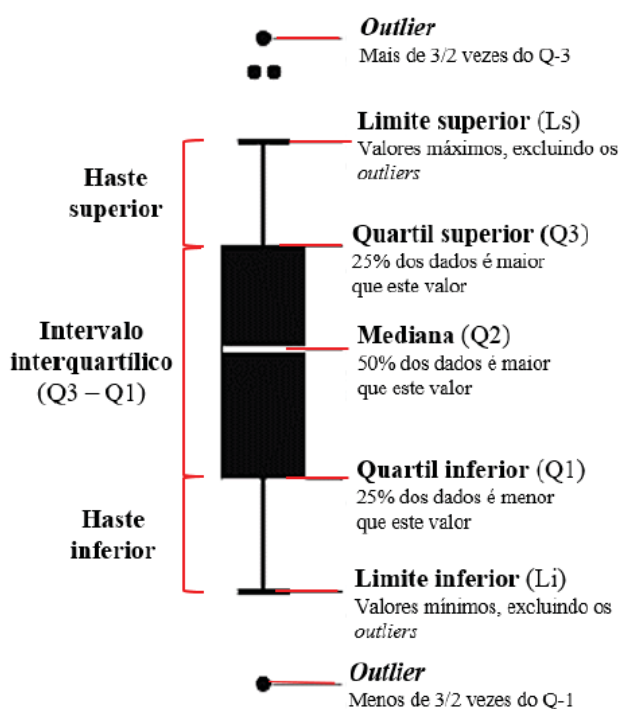
$$YCO = \left(\frac{nCO_{(SAÍDA)}}{(nCH_{4(ENTRADA)} - nCH_{4(SAÍDA)}) + (nCO_{2(ENTRADA)} - nCO_{2(SAÍDA)})} \right) \times 100 \quad (27)$$

4.5.1 validação de modelo

A validação do modelo simulado na reforma a seco, foi realizado por meio da comparação com os resultados obtidos no protótipo de reator experimental.

Foi adotado o método não-paramétrico, através do gráfico de Boxplot construído no software R, devido a não repetitividade e as características não-lineares do processo. Este gráfico, caracteriza por identificar 50% dos valores mais prováveis, mediana, e destaca os outliers (valores discrepantes) em um conjunto de amostras (FERREIRA et al., 2016). A Figura 15 mostra a representação do gráfico de boxplot.

FIGURA 15. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE BOXPLOT



(NETO et al., 2017)

- O Q1 (1° quartil), onde se localiza 25% dos menores valores. Representado pela linha limite inferior da caixa;
- O Q2 (2° quartil) ou mediana, é o local onde ocorre a divisão da metade superior (50%) da metade inferior;
- Q3 (3° quartil) onde indica que, $3/4$ ou 75% dos valores maiores;
- Intervalo interquartilico, é definida pela diferença entre (Q3-Q1 ou IIQ);
- Limite inferior (Li), representa o valor mínimo de um conjunto de dados, até 1,5 vezes o IIQ;
- Limite superior (Ls), caracteriza por apresentar o valor máximo de um conjunto de dados, até 1,5 vezes o (II Q), excluindo os outliers.

- Outliers (valores atípicos), representa valores acima ou abaixo de 1,5 vezes o IIQ;
- Extremos: valores acima e ou abaixo de 2,5 vezes o IIQ;
- Haste inferior (Li - Q1): $Q1 - 1,5 (Q3-Q1)$
- Haste superior (Ls - Q3): $Q3 + 1,5 (Q3-Q1)$

A medição de dispersão ou variabilidade são mostradas pelas alturas da caixa e da haste. O tamanho da caixa retrata o intervalo interquartílico, ou seja, a amostra que abrange entre o quartil inferior (Q1) e quartil superior (Q3). Metade (ou 50%) da amostra total está concentrada neste intervalo, sendo 25% entre Q1 e Q2 e os outros 25% entre Q2 e Q3.

No quesito tamanho das hastes é determinado pelos valores do intervalo entre o quartil inferior (Q1) ao limite inferior (Li), e do quartil superior (Q3) ao limite superior (Ls), representando pela haste inferior e superior. Esse intervalo contido pelo tamanho das hastes é definido levando-se em conta 1,5 x o valor interquartílico (Q3-Q1) (NETO et al., 2017).

No Capítulo a seguir são apresentados os resultados e discussão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE CO₂ NAS DORNAS DE FERMENTAÇÃO

O resultado da estimativa de produção de CO₂, gerou um volume em 1 milhão 749mil Kg/dia de CO₂ em 24 horas de operação da usina. Representando assim, uma grande quantidade de emissão diária; se somada as 411 usinas sucroenergéticas, localizadas no Brasil, promoverá um excesso desse gás na atmosfera. Em 2018, o Brasil emitiu 1,932 bilhões de toneladas de CO₂, segundo o Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa (SEEG).

A Tabela 9 representa os resultados da simulação da produção de CO₂ nas dornas de fermentação da usina.

TABELA 9. RESULTADOS SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CO₂

Horas	DORNA-1 Kg/h	DORNA-2 Kg/h	DORNA-3 Kg/h	DORNA-4 Kg/h
1	23.075,33	24.350,90	24.414,67	24.417,86
2	15.653,44	16.518,74	16.562,00	16.564,16
3	6.409,46	6.865,66	6.888,47	6.889,61
4	22.670,50	23.923,69	23.986,35	23.989,48
5	15.653,44	16.518,74	16.562,00	16.564,16
6	22.670,50	23.923,69	23.986,35	23.989,48
7	19.701,75	20.790,82	20.845,28	20.848,00
8	21.456,01	22.642,06	22.701,36	22.704,33
9	16.463,10	17.373,15	17.418,66	17.420,93
10	3.944,58	4.227,88	4.242,04	4.242,75
11	21.725,90	22.926,87	22.986,92	22.989,92
12	16.058,27	16.945,95	16.990,33	16.992,55
13	4.029,10	4.318,48	4.332,95	4.333,67
14	17.002,88	17.942,77	17.989,76	17.992,11

15	17.137,82	18.085,17	18.132,54	18.134,90
16	20.376,46	21.502,84	21.559,16	21.561,97
17	15.923,33	16.803,54	16.847,55	16.849,75
18	16.328,16	17.230,75	17.275,88	17.278,14
19	14.978,73	15.806,72	15.848,12	15.850,19
20	20.511,41	21.645,24	21.701,93	21.704,77
21	21.321,07	22.499,66	22.558,59	22.561,53
22	19.161,97	20.221,21	20.274,17	20.276,82
23	20.916,24	22.072,45	22.130,26	22.133,15
24	26.044,09	27.483,76	27.555,74	27.559,34
TOTAL	419.213,56	442.620,72	443.791,07	443.849,59

FONTE: A autora (2020).

Alternativas na captura de CO₂ durante o processo fermentativo tem demonstrado interesse pela comunidade científica. O conceito BECCS (bioenergy with carbon capture and storage), visa alcançar reduções significativas de CO₂ e obter emissões negativas (MENDIARA et al., 2018).

De acordo com simulações realizadas por Carmiati et al., (2019) a fim de implantar o conceito BECCS na unidade industrial simulada no Aspen Hysys. Gerou como resultado, um volume de 652,5 Kg de CO₂ por tonelada de cana-de-açúcar. E na estimativa feita por Moreira et al., (2016) seria possível uma eliminação de 27,7 milhões de toneladas por ano desse gás, liberados durante a fermentação, caso a unidade industrial aplicasse a captura e o armazenamento.

A tecnologia, contudo, está na fase de desenvolvimento e tem alto custo e risco, principalmente por ser uma tecnologia não testada, bem como, pela necessidade de implementação em larga escala, e formas de armazenamento naturais (geológicos) para ter um impacto, na redução de emissão, relevante (FUSS et al., 2014).

De acordo com Moreira et al., (2016) houve uma construção de um projeto no Brasil, para capturar e armazenar 1 milhão de toneladas de CO₂ proveniente da

produção de etanol, na usina do estado de São Paulo, e armazená-los em um aquífero salino. No entanto, o custo estimado, foi de 30 milhões de dólares, o que levou ao seu cancelamento por falta de apoio financeiro.

A captura e o armazenamento de CO_2 podem não ser a melhor alternativa tendo em vista esse alto custo de implementação. Outra rota mais promissora pode ser aplicada pela utilização na reforma a seco do biogás. Esta rota além de utilizar o CO_2 e o CH_4 para a produção do H_2 e CO , é possível ajustar a estequiometria na entrada dos reagentes. Com isso, trará maior rendimento na produção do hidrogênio.

Assim a usina poderia usar o próprio sistema de recuperação do etanol no processo de lavagem do CO_2 , de modo a obter o gás livre de etanol, e com frações de nitrogênio, oxigênio em sua composição. Desse modo, a usina não teria a necessidade de armazenar o CO_2 e poderia introduzir na planta de forma direta.

5.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Nesta seção são apresentados os resultados e discussão do processo de produção de etanol hidratado na usina do setor sucroenergético. Os resultados da simulação foram comparados com dados operacionais da usina a fim de validar os resultados simulados. Os dados comparativos da usina, foram calculados a partir do balanço de massa descrito no tópico 5.2.1 (ELIA NETO et al., 2009a).

No Quadro 2 são apresentados os resultados da simulação da corrente etanol-H e vinhaça. As vazões mássicas dos resultados experimentais e simulados, mostraram resultados próximos, com baixos erros relativos; entretanto quando comparado a temperatura de saída da corrente, verifica-se, maiores variações de erros relativos entre 9-35%. Isto indica, que os dados de alimentação especificados no software, podem não refletir exatamente as condições experimentais adotadas na planta.

As frações em massa dos componentes, na corrente vinhaça do Quadro 2, também exibiram, maiores erros relativos, nas frações de etanol e de dextrose; indicando imprecisão do modelo em prever as frações obtidas experimentalmente.

O Quadro 3 apresenta os resultados experimentais e simulados das correntes álcool 2ª, flegmaça e óleo fúsil. Nelas mostram, baixos erros relativos entre os resultados simulados e experimentais, nas vazões mássicas e temperatura. As comparações visuais, possibilitam, uma forma clara de verificar se as saídas obtidas pelo modelo, acompanham o sistema real.

No Quadro 4 é possível observar o balanço de massa total da coluna-A e coluna-B, na qual, demonstra resultados aproximados na condição simulada, indicando boa predição do modelo.

Assim podemos concluir, que os resultados indicam uma validação do modelo nas vazões mássicas das correntes: vinhaça, etanol-H, álcool 2ª, flegmaça e óleo fúsil em consequência dos baixos erros relativos observados.

QUADRO 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO VINHO DAS CORRENTES VINHAÇA E ETANOL-H

Variáveis	Experimental	Simulado	* Desvio (%)
Corrente “vinhaça”			
Vazão mássica (kg h ⁻¹)	89,936	87,183	3,06
Temperatura (°C)	99	108	9,09
Pressão (kPa)	53	53	0
Fração mássica de etanol	0,0054	0,0037	31
Fração mássica de água	0,9766	0,9851	1
Fração mássica de glicerol	0,0021	0,0022	4
Fração mássica de dextrose	0,0158	0,0090	43
Corrente “etanol-H”			
Vazão mássica (kg h ⁻¹)	11,190	11,090	0,89
Temperatura (°C)	31	42	35
Pressão (kPa)	44	44	0
Fração mássica de etanol	0,9330	0,9375	0,48
Fração mássica de água	0,0670	0,0625	6
Fração mássica de glicerol	0,0000	0,0000	0
Fração mássica de dextrose	0,0000	0,0000	0
* $Desvio = 100 \times \left \frac{Valor\ Experimental - Valor\ Simulado}{Valor\ Experimental} \right $			

Corrente “vinhaça”: Corrente de saída na base da coluna de destilação que recebe a alimentação do vinho – Coluna A (Ver Fig. 10 – pág. 44)

Corrente “etanol-H”: Corrente de saída no topo da coluna de destilação que recebe a alimentação de flegma oriundo da Coluna A – Coluna B (Ver Fig. 10 – pág. 44)

Resultados obtidos a partir dos dados de entrada apresentados nas Tabelas 6 a 8.

QUADRO 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULADOS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO VINHO DAS CORRENTES ÁLCOOL-2ª, FLEGMAÇA E ÓLEO FÚSIL

Variáveis	Experimental	Simulado	* Desvio (%)
Corrente "álcool-2a"			
Vazão mássica (kg h ⁻¹)	-	74,84	-
Temperatura (°C)	34	43	26
Pressão (kPa)	53	53	0
Corrente "flegmaça"			
Vazão mássica (kg h ⁻¹)	17.765	17.926	0,90
Temperatura (°C)	106	107	0,94
Pressão (kPa)	43	43	0
Corrente "óleo fúsil"			
Vazão mássica (kg h ⁻¹)	12,49	11,71	0,06
Temperatura (°C)	102	103	0,98
Pressão (kPa)	43	43	0

$$* \text{Desvio} = 100 \times \left| \frac{\text{Valor Experimental} - \text{Valor Simulado}}{\text{Valor Experimental}} \right|$$

Corrente "álcool 2a": Corrente de saída no topo da coluna de destilação que recebe a alimentação do vinho – Coluna A (Ver Fig. 10 – pág. 44)

Corrente "flegmaça": Corrente de saída na base da coluna de destilação que recebe a alimentação de flegma oriundo da Coluna A – Coluna B (Ver Fig. 10 – pág. 44)

Corrente "óleo fúsil": Corrente de saída na base da coluna de destilação que recebe a alimentação de flegma oriundo da Coluna A – Coluna B (Ver Fig. 10 – pág. 44)

Resultados obtidos a partir dos dados de entrada apresentados nas Tabelas 6 a 8.

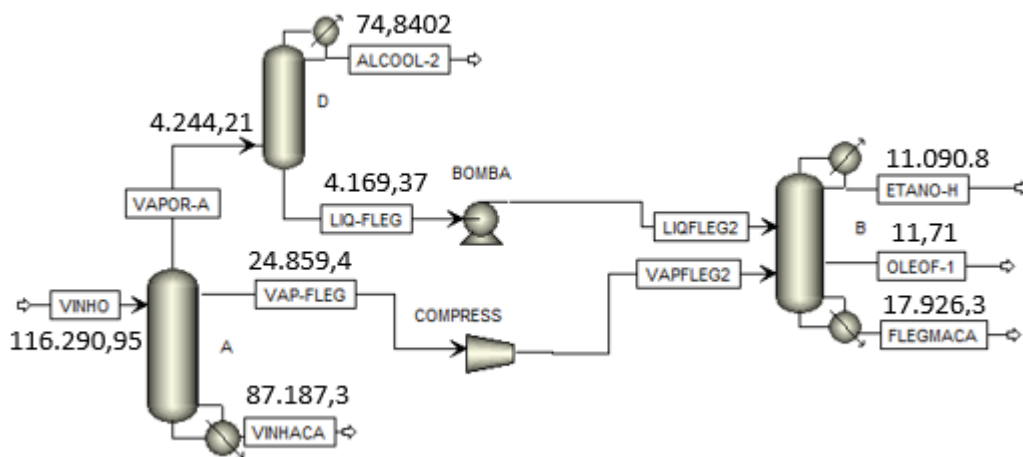
A seguir no Quadro 6 são apresentados o balanço de massa total coluna- A e coluna-B em kg/h.

QUADRO 7. BALANÇO DE MASSA TOTAL COLUNA- A E COLUNA-B EM KG/H

Variáveis	Experimental	Simulado	Variáveis	Experimental	Simulado
“Coluna- A”			“Coluna-B”		
	Entrada			Entrada	
Vinho	116.290,95	116.290,95	Flegma vapor	24.859,4	24.859,4
			Flegma líquida	4.169,37	4.169,37
Total	116.290,95	116.290,95	Total	29.028,77	29.028,77
	Saída			Saída	
M álcool 2ª	-	74,8402	M etanol H	11.190,00	11.090,8
M vinhaça	89.936,95	87.187,3	M de flegmaça	17.765,32	17.926,3
			M óleo fúsil	12,49	11,71
Total	89.936,95	87.262,14	Total	28.967,69	29.028,81

Na Figura 16 são apresentados os resultados de todas as correntes de saída para a condição simulada.

FIGURA 16. RESULTADO DAS CORRENTES DE SAÍDA DA CONDIÇÃO SIMULADA



5.2.1 Balanço de massa da vinhaça álcool 2ª e flegmaça

A quantificação da produção de vinhaça, álcool 2ª e flegmaça para condição experimental, foram obtidas a partir dos balanços de massa na coluna “A” (esgotamento) e coluna “B” (retificação), admitindo-se dados pertinentes a unidade

industrial da usina do setor sucroenergético, conforme as equações de (28) a (34) (ELIA NETO et al., 2009a).

A cada balanço de massa realizado, foram medidos, as taxas de geração em quilogramas, de vinhaça e flegmaça, por litro de etanol. A taxa gerada dos produtos, foram multiplicadas pelo volume total de etanol (13.879,16 L) produzido na usina por hora.

Balanço de massa Vinhaça

$$\frac{m_{vinho}}{V_{etanol}} = \frac{m_{flegma}}{V_{etanol}} + \frac{m_{etanol\ 2a}}{V_{etanol}} + \frac{m_{vinhaça}}{V_{etanol}}$$

Onde:

$$\frac{m_{vinho}}{V_{etanol}} = \frac{d_{vinho} * GL_{etanol}}{GL_{vinho}} = \frac{0,95 * 95,63}{9,02} = 10,07 \left[\frac{kg_{vinho}}{L_{etanol}} \right]$$

$$\frac{m_{flegma}}{V_{etanol}} = \frac{29.028,77}{13.879,16} = 2,09 \left[\frac{kg_{flegma}}{L_{etanol}} \right]$$

$$\frac{m_{etanol\ 2a}}{V_{etanol}} = \frac{20.932,371}{13.879,16} = 1,5 \left[\frac{kg_{etanol2a}}{L_{etanol}} \right]$$

$$Tx_{vinhaça} = 10,07 - 2,09 - 1,5 = 6,48 \left[\frac{kg_{vinhaça}}{L_{etanol}} \right]$$

Em que:

$Tx_{vinhaça}$ = taxa de produção de vinhaça por litros de etanol ~ 12L/L etanol;

V_{etanol} = volume de etanol produzido [L];

$m_{vinhaça}$ = massa de vinhaça [Kg];

m_{flegma} = massa de flegma [Kg];

$m_{etanol\ 2a}$ = massa de etanol 2ª produzido na coluna "A" [kg];

d_{vinho} = densidade do vinho [kg/L];

$Tx_{vapor-A}$ = uso de vapor na coluna A [Kg/L];

GL_{vinho} = teor de etanol no vinho [°GL];

Balanço de massa Flegmaça

$$\frac{m_{flegma}}{V_{etanol}} = \frac{m_{etanol}}{V_{etanol}} + \frac{m_{\acute{o}leo\ f\acute{u}sil}}{V_{etanol}} + \frac{m_{flegma\ca}}{V_{etanol}}$$

Onde:

$$\frac{m_{flegma}}{V_{etanol}} = \frac{29.028,77}{13.879,16} = 2,09 \left[\frac{kg_{flegma}}{L_{etanol}} \right]$$

$$\frac{m_{etanol}}{V_{etanol}} = \frac{11.190,00}{13.879,16} = 0,80 \left[\frac{Kg_{etanol}}{L_{etanol}} \right]$$

$$\frac{m_{\acute{o}leo\ f\acute{u}sil}}{V_{etanol}} = \frac{12,49}{13.879,16} = 0,00089 \left[\frac{Kg_{etanol}}{L_{etanol}} \right]$$

$$Tx_{flegma\ca} = 2,09 - 0,80 - 0,00089 = 1,28 \left[\frac{kg_{flegma\ca}}{L_{etanol}} \right]$$

Em que:

$Tx_{flegma\ca}$ = taxa de produção de flegmaça por etanol Kg/L etanol;

V_{etanol} = volume de etanol produzido [L];

m_{flegma} = massa de flegma [Kg];

m_{etanol} = massa de etanol produzido na coluna "B" [kg];

d_{flegma} = densidade do vinho [kg/L];

A Figura 17 é observado a análise do perfil de temperatura da coluna A, onde mostra o acompanhamento do aumento da temperatura, entre o primeiro estágio, até o último. No último estágio (25), encontra-se o refeedor, responsável pelo aquecimento indireto da coluna. A temperatura de saída da vinhaça acompanhou a temperatura do estágio 25, entretanto, no resultado experimental, não ocorreu esta configuração, obtendo uma queda na temperatura.

A hipótese mais provável, é que devido a dinâmica do processo industrial, de utilizar, o refeedor baseado na pressão em metros de coluna d'água (M.C.A), naqual, baseia-se a variação da pressão, em função da quantidade de água no interior, que por sua vez, varia a pressão interna da coluna de destilação, ocasionando

assim, maiores flutuações na temperatura experimental, em comparação a simulada, com temperaturas fixas.

FIGURA 17. ANÁLISE DO PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA A

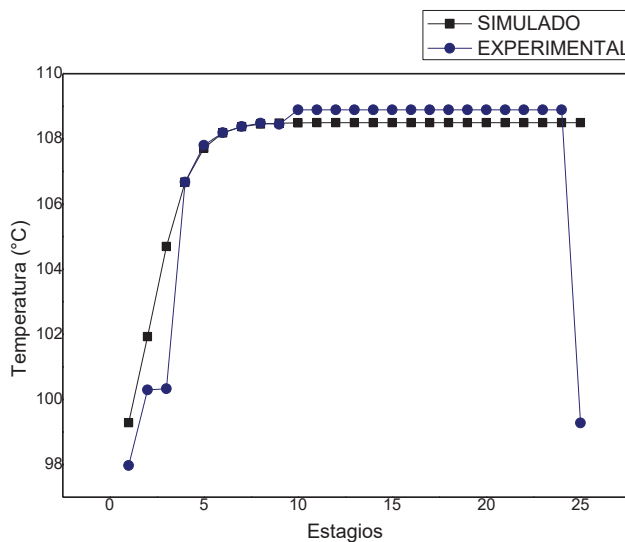
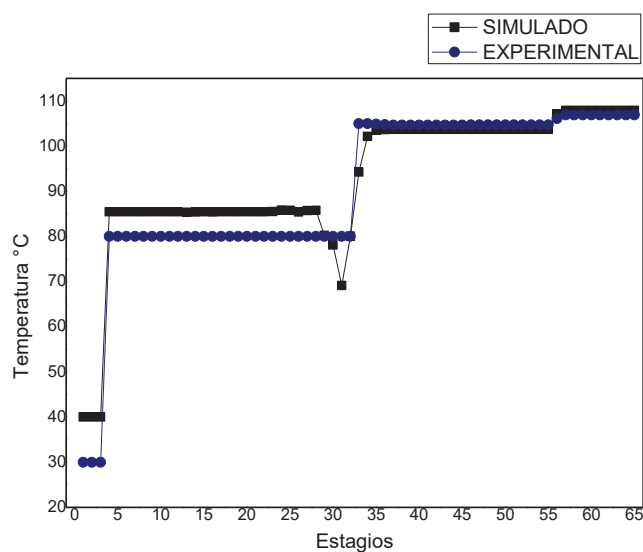


FIGURA 18. ANÁLISE DO PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA B



Na Figura 18 mostra o perfil da temperatura ao longo dos estágios de equilíbrio na coluna B. Observa-se que ambas as temperaturas permanecem em paralelo, até o estágio 25, e depois, ocorre uma queda na temperatura simulada; essa queda, pode ser explicada como uma perturbação no sistema, quando entra o flegma líquida proveniente da coluna A, para a coluna B. Na condição experimental, não foi

observado essa queda, na qual demonstra, que o fluxo constante do flegma na coluna, não ocasiona uma perturbação perceptível.

Na Figura 19 é observado a composição na fase vapor e líquida entre os estágios de equilíbrio. Na qual, ocorreu uma redução no estágio 4 da composição da água na fase vapor e líquida ao se aproximar do topo da coluna, e de um aumento da fase vapor de etanol, entre os estágios 5 ao 1.

FIGURA 19. PERFIL DE COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR E LÍQUIDA NOS ESTÁGIOS DA COLUNA A

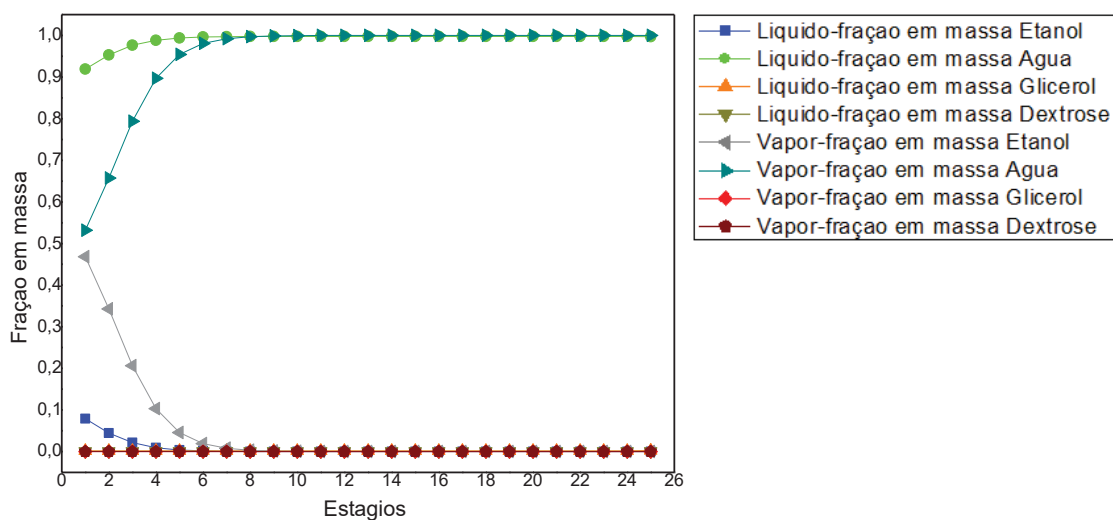
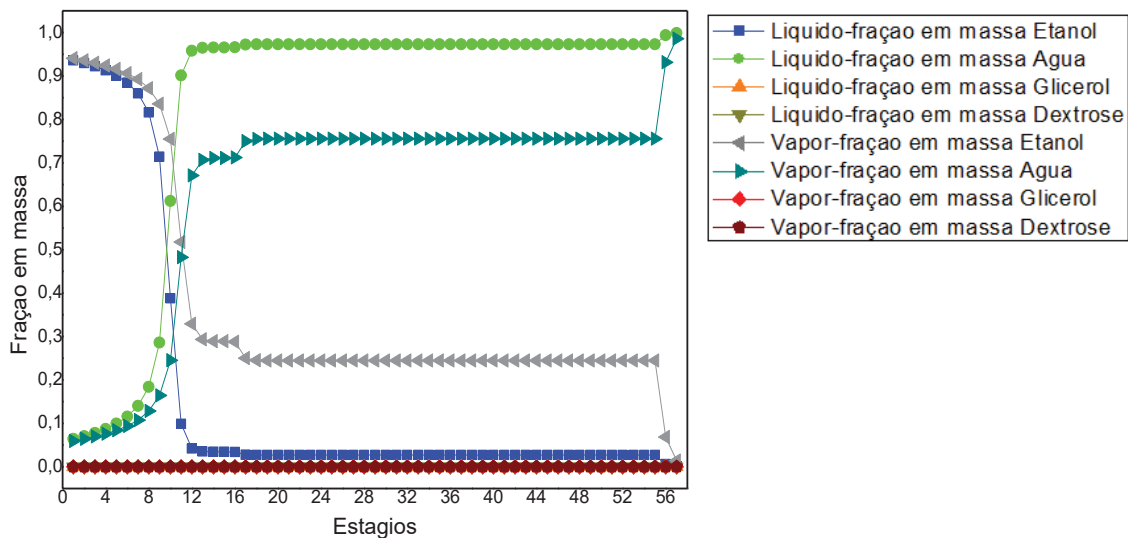


FIGURA 20. PERFIL DE COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR E LÍQUIDA NOS ESTÁGIOS DA COLUNA B



Na figura 20, observa-se que na coluna B ocorreu um paralelo entre a composição da fase vapor e fase líquida do etanol. As frações em massa do etanol apresentaram uma composição de 0,90 no topo da coluna; demonstrando assim, uma adequada quantidade de estágios de equilíbrio para se obter o álcool etílico hidratado carburante (AEHC).

Em geral, os resultados obtidos na simulação, estão de acordo com os obtidos dentro da planta, indicando assim, que os cálculos das colunas, descreveram adequadamente o processo de separação que ocorre no interior delas, e de acordo com resultados obtidos por Souto e Tlacuahuac, (2011), Bastidas et al. (2012).

Assim, caso a usina adotasse este software seria capaz de prever de forma eficaz as vazões mássicas obtidas no processo. De modo a agilizar a tomada de decisão quanto a escolha de melhores vazões de vinho que alcance melhores rendimentos em etanol.

Por fim, é necessário destacar, que o resultado da taxa de geração da vinhaça em Kg por /L de etanol produzido, pode aumentar com a diminuição do GL° do vinho; isso ocorre, devido as constantes variações do processo fermentativo, como: temperatura, contaminações microbiológicas, estresse por quantidades elevadas de etanol, estresse osmótico, além de perca da viabilidade celular pelas *saccharomyces cerevisiae* (SAINI et al., 2018).

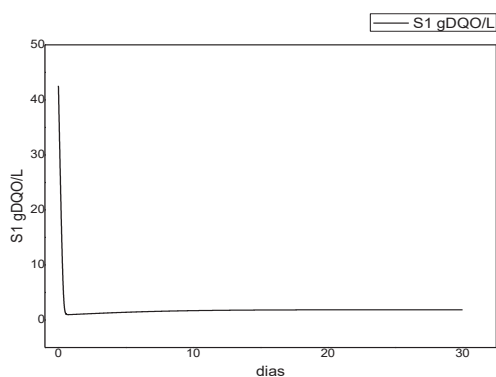
No tópico a seguir são apresentados os resultados da simulação da produção de biogás em reatores contínuos de leito fixo.

5.3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA EM REATORES CONTÍNUOS DE LEITO FIXO.

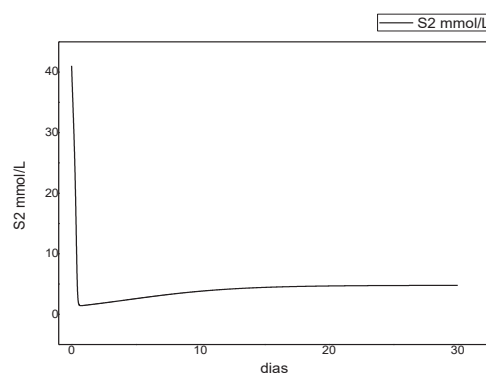
Nesta seção são apresentados os resultados da simulação da produção total biogás, a partir das características da vinhaça obtida na unidade sucoenergética. A Figura 21 mostram os resultados da simulação da produção de metano e dióxido de carbono a partir da vinhaça, em reatores contínuos.

FIGURA 21. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS- (A) SUBSTRATO ORGÂNICO -S1, (B) ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS-S2, (C) CONCENTRAÇÃO DE BACTÉRIAS ACIDOGÊNICAS-X1, (D) CONCENTRAÇÃO DE BACTÉRIAS METANOGÊNICAS-X2, (E) CARBONO INORGÂNICO-C, (F) ALCALINIDADE Z, (G) PH, (H) VAZÃO VOLUMÉTRICA DE DIÓXIDO DE CARBONO-QCO₂, (I) - VAZÃO VOLUMÉTRICA DE METANO-QCH₄.

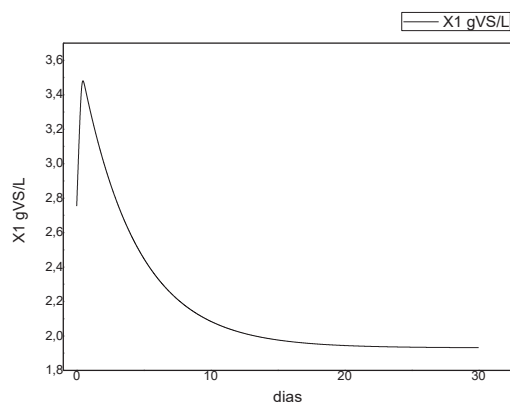
(a)



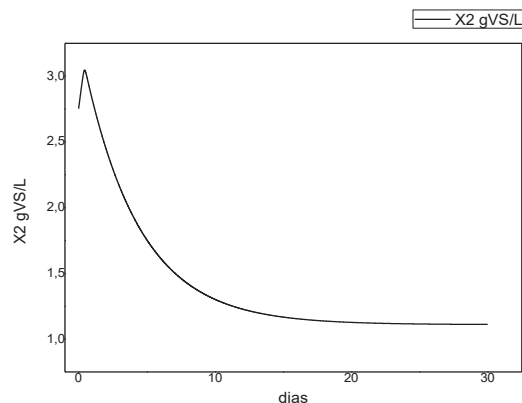
(b)



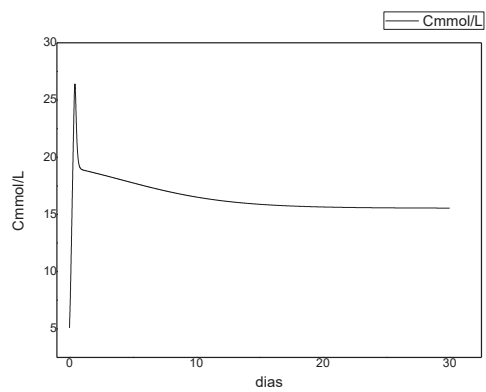
(c)



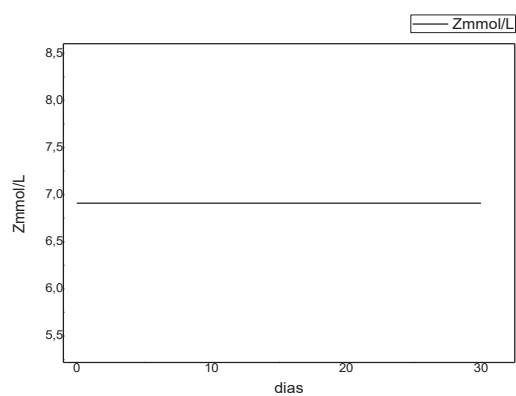
(d)



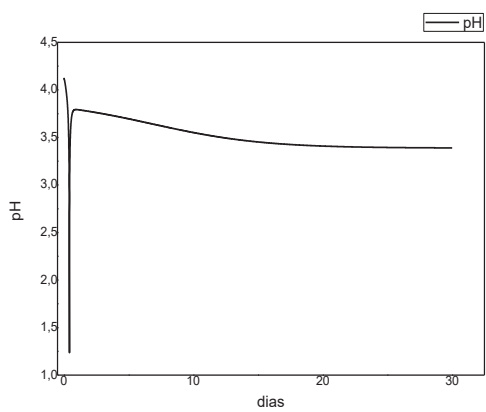
(e)



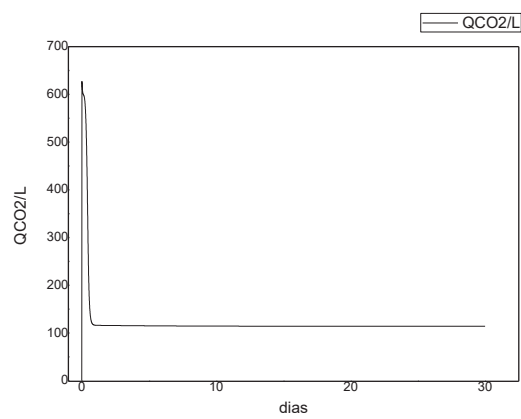
(f)



(g)



(h)



(i)

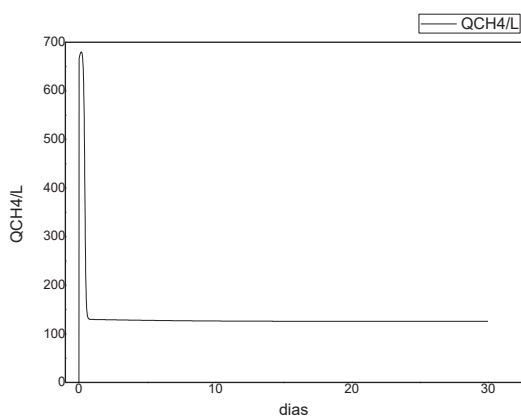


Figura 21 (a) é observado um aumento na concentração do substrato (S_1), posterior redução e estabilidade na entrada do substrato ao longo dos 30 dias. A Figura 18 (b) é observado a mesma tendência de aumento, redução e estabilidade do substrato (S_2). De acordo com Ficara et al., (2012) este pico no tempo inicial, representa uma resposta rápida, característica da redução do modelo ADM 1 proposto por Bernard et al., 2001, onde, as equações de hidrólise não são consideradas.

A Figura 21 (c) as bactérias acidogênicas (X_1) consomem o substrato orgânico S_1 (gDQO) e produzem os ácidos graxos voláteis (S_2) em mmol.L. A Figura 21 (d) apresenta a concentração das populações de bactérias metanogênicas (X_2), onde utiliza o AGV como substrato para crescimento, e produz o CO_2 e CH_4 como produto final.

Na Figura 21 (e) apresenta um pico na concentração de carbono inorgânico e posterior redução e uma estabilidade. O mesmo foi observado na concentração do pH (g), exceto pela alcalinidade Z (f) que se manteve constante nos 30 dias de operação do reator. De acordo com Bernard et al., (2001) o balanço de massa Z é independente de outras equações e por isso pode ser analisado separadamente, por ser uma equação linear, possui apenas um estado estável e esse estado estacionário é justificado pela presença da taxa de diluição D (razão da taxa de fluxo de entrada sobre o volume do fermentador), ser positivo.

A partir da comparação feita por Ficara et al., (2012) entre o modelo “The IWA Anaerobic Digestion Model No 1” (ADM1) e Bernard et al., (2001) foram observadas que apesar da estrutura do modelo reduzido ser mais simples, ele foi capaz de prever de forma eficaz as concentrações das bactérias acidogênicas (X_1) e metanogênicas (X_2) e a vazão do metano. No entanto, os principais limites desse modelo foram as diferenças entre, a concentração do S_1 e S_2 , em vista que, a resposta do modelo é típica de um substrato solúvel degradado biologicamente, e no S_2 apresenta uma ausência de inibição da amônia livre, o que é considerado no modelo ADM1. Diferenças mais notáveis foram observadas na previsão de carbono inorgânico e alcalinidade.

A Figura 21 (h) exhibe o volume de gás metano em 96.463 litros com composição de 0,54% de metano na condição de pressão de 1 bar e 35 °C (308 K). A Figura 18 (i) apresenta um volume de 87.525 L de dióxido de carbono, com composição de 0,47%.

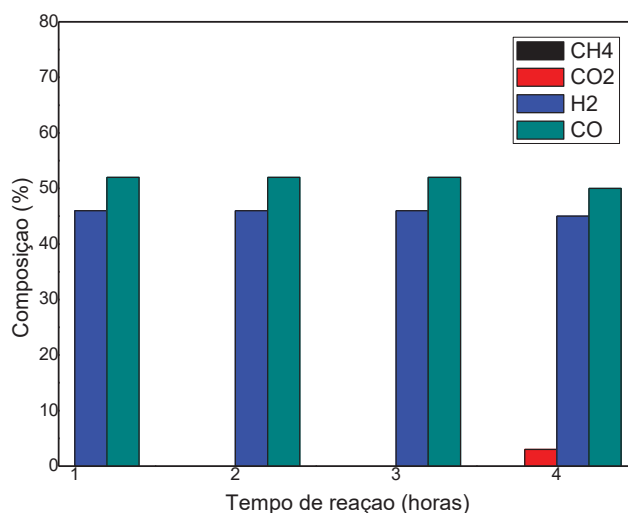
Desse modo a produção total de biogás, correspondeu a 183.989 L, com tempo de operação do reator em 30 dias. Estes resultados, foram estimados com base na capacidade do reator em 1000 L e uma vazão volumétrica de entrada da vinhaça em 475 L/dia.

Portanto a partir do volume total de biogás produzido, foi utilizado no tópico 5.5 para estimar o potencial em gerar produtos com maior valor energético e econômico.

5.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS REACIONAIS

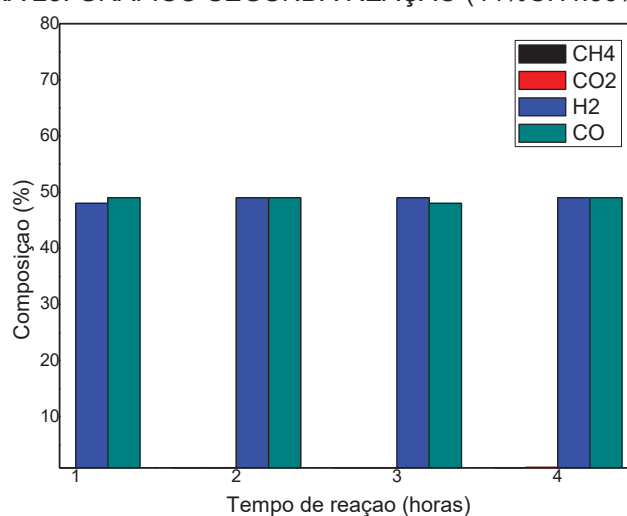
Os catalisadores 20Ni/Si-MCM-41 foram aplicados na reação de reforma a seco do metano, nas condições reacionais descritas no tópico (6.5.2). Os resultados da composição dos reagentes CH_4 e CO_2 e produtos H_2 e CO estão dispostos nas figuras 22, 23, 24 e 25. A partir da variação das composições de mistura gasosa na alimentação foram obtidos os seguintes resultados. A Figura 22 representa o gráfico dos resultados obtidos no primeiro ensaio.

FIGURA 22. GRÁFICO PRIMEIRA REAÇÃO (32% CH_4 :68% CO_2)

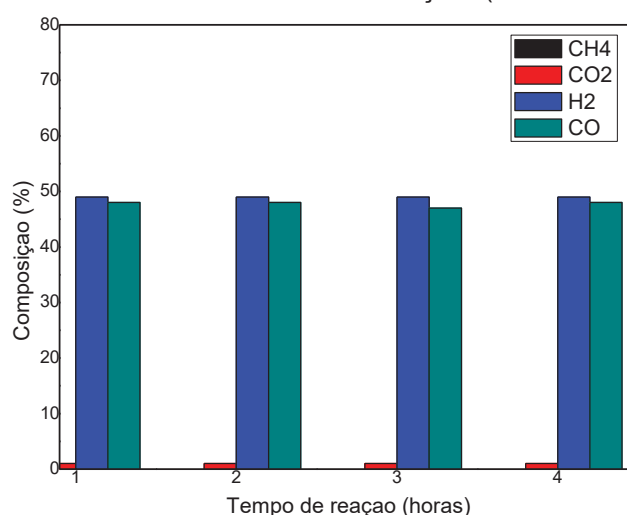


A Figura 22 demonstra o aumento de composição do CO_2 em 68%, o que ocasionou uma redução na produção de hidrogênio, mantendo-se com concentrações de 46% de 1 hora até 3 horas de reação e posterior queda para 44% após 4 horas. O resultado indica, que se as concentrações permanecerem em 68% de CO_2 , ocorre uma maior produção de CO , para faixas de 52 a 50 %, representando, condições que não buscamos no processo.

As Figuras 23 e 24 apresentam os gráficos da segunda e terceira reação.

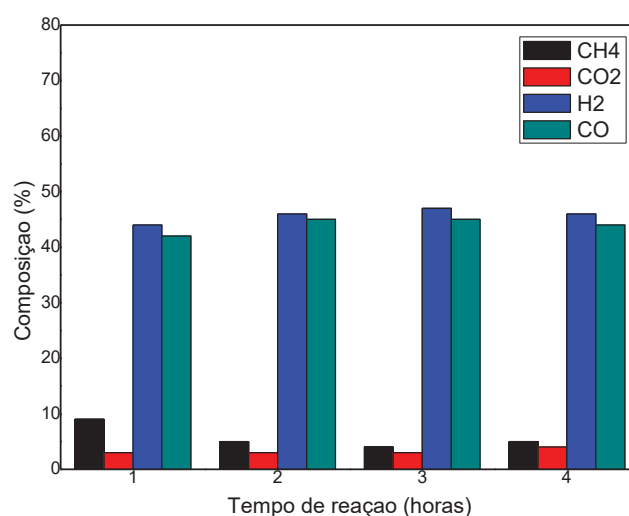
FIGURA 23. GRÁFICO SEGUNDA REAÇÃO (44%CH₄:56%CO₂)

A Figura 23, mostra que após uma hora de reação ocorreu 100% de conversão dos produtos em reagentes, indicando dessa forma, que as concentrações de 56% CO₂ e 44% de CH₄, apresenta satisfatórias conversões. Portanto para alcançar essa faixa de composição de CO₂, poderia utilizar o CO₂ das dornas de fermentações, tendo em vista segundo Kan, et al. (2017) e Gao, et al (2018), o biogás apresenta concentrações de CO₂ entre 33-40 e 20-40%.

FIGURA 24. GRÁFICO TERCEIRA REAÇÃO (53%CH₄:47%CO₂)

Na Figura 24, mostra que praticamente todos os reagentes (CH_4 e CO_2) foram convertidos em CO e H_2 , apresentando uma composição de 49% H_2 estável ao longo das 4 horas de reação. Isso indica que faixas de composições de 53% CH_4 e 47% de CO_2 apresenta boa conversão e uma estabilidade catalítica. A figura 18 apresenta o gráfico da quarta reação.

FIGURA 25. GRÁFICO QUARTA REAÇÃO (71% CH_4 : 28% CO_2)



De acordo com a Figura 25, é possível observar, que a partir da entrada de 71% de CH_4 e de 28% de CO_2 apresentou frações dos reagentes que não foram totalmente reagidos, influenciando assim, a uma menor eficiência de conversão.

Na Tabela 10 e 11 são apresentados os resultados da conversão do XCO_2 e XCH_4 e rendimento YH_2 e YCO na parte experimental e simulada.

TABELA 10. CONVERSÃO XCO_2 E XCH_4

REAÇÃO EXPERIMENTAL	FLUXO ENTRADA (mol/hr)	XCO_2 EXPERIMENTAL (%)	XCO_2 SIMULADO (%)	ERRO RELATIVO (%)	XCH_4 EXPERIMENTAL (%)	XCH_4 SIMULADO (%)	ERRO RELATIVO (%)
R1- 32%CH ₄ :68%CO ₂	417,94	96,97	99,77	2,88	100	99,91	0,09
R2- 44%CH ₄ :56%CO ₂	417,89	97,98	99,90	1,95	100	99,97	0,03
R3- 53%CH ₄ :47%CO ₂	417,85	97,35	99,96	2,68	100	99,92	0,08
R4- 71%CH ₄ :29%CO ₂	417,76	93,37	99,93	7,02	93,12	99,73	7,09

O reator de reformar a seco, simulado no Aspen Plus, apresentou grau de conversão de metano, eficiente, na reação R1, R2 e R3, com erros relativos entre 0,09 a 0,08. A conversão do CO_2 , obteve erros entre 2,88 e 7,02, destacando o R2, por aprestar o menor erro relativo. Entretanto na R4, ocorreu um aumento no erro em relação a escala experimental. Isto ocorre porque esta condição o sistema leva mais tempo para alcançar o equilíbrio. A proximidade dos valores simulados pelo modelo mostra que é possível considerar o modelo de equilíbrio para descrever as reações de reforma (elevadas taxas).

TABELA 11. RENDIMENTO YH_2 E RAZÃO H_2/CO

FLUXO ENTRADA (mol/h)	YH_2 EXPERIMENTAL (mol/hr)	YH_2 SIMULADO (mol/hr)	ERRO RELATIVO (%)	YCO EXPERIMENTAL (mol/hr)	RAZÃO H_2/CO EXPERIMENTAL (mol/hr)	RAZÃO H_2/CO SIMULADO (mol/hr)	ERRO RELATIVO (%)
417,94	40,11	39,02	2,71	41,25	0,97	1	3,09
417,89	48,90	46,80	4,29	49,65	0,98	1	2,04
417,85	45,28	43,43	4,08	42,49	1,06	1	5,66
417,76	36,65	35,12	4,17	33,38	1,09	1	8,25

Na Tabela 11 mostram os rendimentos do hidrogênio e a razão H_2 e CO , onde é observado que o YH_2 obteve erros relativos entre 2,71 a 4,17 e os maiores erros

foram observados para a razão entre H_2/CO . Esse erro pode ter ocorrido devido ao reator R Gibbs utilizar balanço estequiométrico da reação de reforma, assim no resultado final são gerados o mesmo rendimento para YCO.

A seguir foram utilizados o conjunto de dados experimentais e simulados para construir os gráficos de boxplot no software R.

É possível observar na Figura 26 e Figura 27 que não houve valores discrepantes na distribuição dos valores de conversão X_{CO_2} experimentais e simulados. Apresentando valores máximos, próximos a 98 na conversão experimental e 99,95 para conversão simulada. Na qual, ambos seguiram a tendência de distribuição dos menores valores entre o primeiro quartil e a mediana.

A Figura 28 é observado a mediana ou segundo quartil (Q_2) em que os valores mostram-se com 99,90 para resultados experimentais e 100 para a condição simulada. Os resultados visualizados na Figura 29 não apresentaram valor do terceiro quartil, onde se localiza $\frac{3}{4}$ ou 75% dos valores maiores. Representado pela linha limite superior da caixa.

Os resultados apresentados na Figura 30 demonstra uma aproximação entre a mediana do resultado experimental (1) do resultado simulado (2). Essa mediana representa a distribuição de 50% dos valores estão localizados nessa área. Portanto, todos os resultados não apresentaram valores discrepantes (outliers), entre os conjuntos de dados experimentais e simulados analisados.

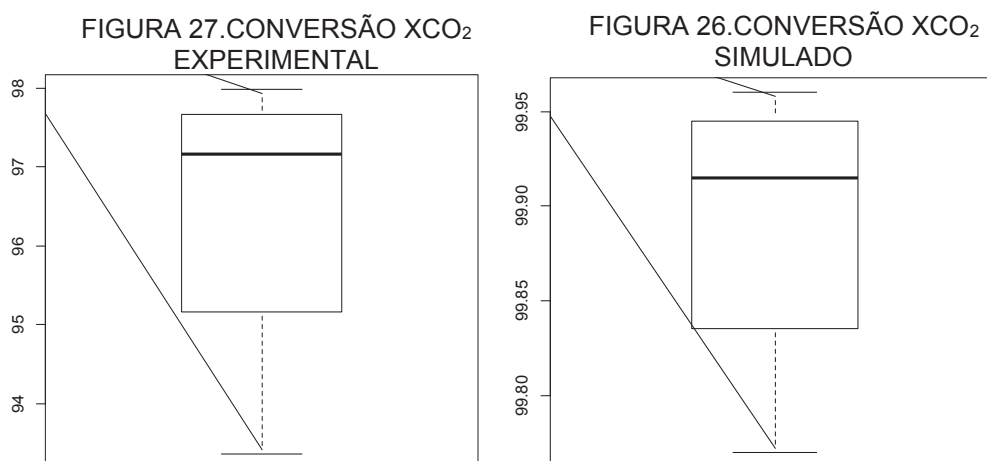
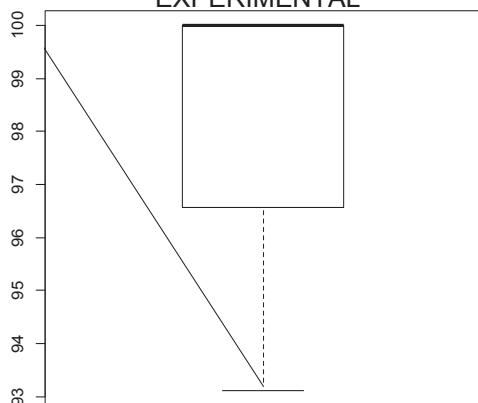
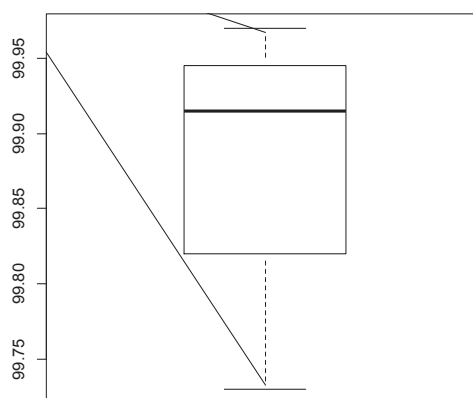
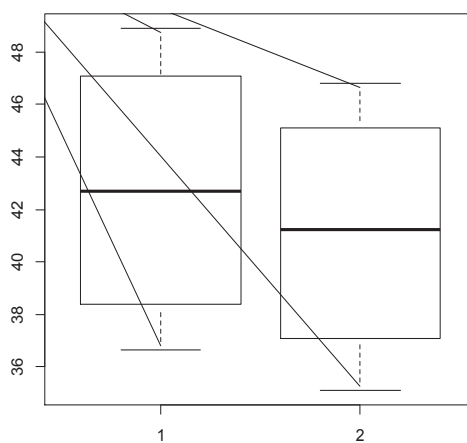


FIGURA 28. CONVERSÃO XCH₄
EXPERIMENTALFIGURA 29. CONVERSÃO XCH₄ SIMULADOFIGURA 30. RENDIMENTO EXPERIMENTAL
YH₂ (1); RENDIMENTO SIMULADO YH₂ (2)

5.5 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H₂ DO BIOGÁS GERADO DA VINHAÇA

Nesta seção são apresentados os resultados da quantidade de gás de síntese que poderá ser obtida através da aplicação do volume gerado pela simulação da produção de biogás, caso a usina realizasse tal direcionamento.

O volume de biogás produzido pelo modelo simulado, foi estimado em 6.132 L/dia. O mesmo foi convertido em vazão em mol/hr. Desse modo, para simular o processo de reforma a seco do biogás, foram mantidas todas as condições de temperatura ($T = 1073$ K), pressão ($P = 1$ bar) e frações molares do modelo termodinâmico proposto no tópico anterior. A Tabela 12 apresenta os rendimentos de H₂ e CO no setor sucroenergético.

TABELA 12. RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE H₂ E CO NO SETOR SUCROENERGÉTICO

REAÇÃO SIMULADA	FLUXO ENTRADA (MOL/HR)	YH ₂ SIMULADO (MOL/HR)	YCO SIMULADO (MOL/HR)	RAZÃO H ₂ /CO SIMULADO	H ₂ VOLUME L/HR	CO VOLUME L/HR
R1- 32%CH₄:68%CO₂	82,31	7,82	7,82	1	1,198	1,312
R2- 44%CH₄:56%CO₂	82,31	9,34	9,34	1	1,740	1,907
R3- 53%CH₄:47%CO₂	82,31	8,60	8,60	1	1,640	1,797
R4- 71%CH₄:29%CO₂	82,31	6,90	6,90	1	1,084	1,190

FONTE: A autora (2020).

A Tabela 13 é observado o fluxo molar de entrada por hora, e seus respectivos resultados de rendimento de H₂ e CO em mol/hr. A partir do fluxo molar de saída, foi possível estimar o volume gerado com diversas composições do biogás. O resultado R2 obteve o melhor rendimento em hidrogênio; evidenciando que essa faixa de biogás com 56% ou próximo a 50% de composição de CO₂ é ideal.

Desse modo, se a composição do biogás variar ao ponto de reduzir a concentração do CO₂, é possível injetar o CO₂ proveniente das dornas de fermentação, de modo a favorecer faixas que aumente o rendimento do hidrogênio.

Com isso, além de incorporar um processo de reforma a seco na cadeia produtiva da usina, poderá direcionar o gás produzido no processo fermentativo para gerar um novo vetor energético. Assim agregará ao setor um novo produto energético,

o hidrogênio. Este novo produto dará maior lucratividade pelo seu alto valor econômico, bem como, maior aproveitamento da vinhaça em gerar novos produtos, de forma, a promover um destino diferente das práticas atuais de fertirrigação.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a partir da modelagem, a quantidade de biogás gerado a partir da vinhaça produzida pela unidade industrial da usina do setor sucroenergético. O resultado gerado, da produção de biogás, foi possível simular o seu potencial, em gerar produtos de alto valor agregado, através da conversão em gás de síntese, pelo processo de reforma a seco.

A partir dos dados obtidos da unidade industrial da usina, foram realizadas simulações com o software ASPEN PLUS® a fim de estimar a quantidade de vinhaça gerada no processo de produção de etanol hidratado. Os resultados gerados produziram uma vazão total de 89.936 Kg/h de vinhaça para a condição experimental e 87.183 Kg/h para a condição simulada.

Com os resultados obtidos da vazão da vinhaça e com os parâmetros encontrado na literatura, foram simulados no software MAPLE 13 uma biodigestão anaeróbia da vinhaça em reatores contínuos de fluxo ascendente. O resultado alcançado produziu, um total de, 183.989 litros de biogás em 30 dias de operação do reator. Estes resultados, demonstraram um grande potencial na utilização da vinhaça para produção do biogás.

Foi identificado no processo de reforma a seco do biogás as melhores composições que obtém, os melhores rendimentos do gás Hidrogênio, correspondentes a 44% metano e 56% de dióxido de carbono, faixas que apresentaram abaixo dessas composições esperadas, poderá utilizar o CO₂ das dornas de fermentação em vista que, com a estimativa realizada obteve um total de 1.749.474 kg/ dia. A produção total de hidrogênio a partir dos dados simulados foram de 1,740 L/h e de CO em 1,907 L/h.

Tendo em vista, que a situação atual no Brasil aponta para uma tendência no crescimento do etanol devido ao aumento do consumo em veículos, aumento do consumo de álcool anidro no exterior e, por constantes flutuações dos preços dos barris de petróleo. Consequentemente, conduzirá ao aumento na geração de vinhaça.

Portanto foi evidente a proposta desse estudo em considerar novas aplicabilidades da vinhaça na produção do biogás e a partir desse, utilizar na produção do gás de síntese. O sistema atual de fertirrigação, sobrecarrega o solo, por causa do despejo excedente da vinhaça, e traz um conceito de combustível limpo, discordante, em razão, dos impactos ambientais causados.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Em função da indisponibilidade de algumas informações e do tempo para a conclusão desta dissertação, recomenda-se para trabalhos futuros, a incorporação do modelo integral ADM1. Na qual permitirá comparar com o modelo reduzido, adotado neste trabalho. Com isso, alcançará resultados mais precisos.

Proponho a realização de experimentos para a produção do biogás e avaliação do modelo com diferentes tempos de residência, como também, o desenvolvimento da análise econômica de todo o processo econômico, a fim de verificar a viabilidade da introdução de tais processos no setor sucroenergético.

Recomenda-se também, introduzir uma etapa de inibição da fase metanogênica na simulação da produção de biogás a partir da vinhaça. Tal acréscimo, permitirá utilizar o AGV (Ácidos Graxos Voláteis) para estimar a produção de hidrogênio. Assim, será possível comparar com o rendimento previsto pela simulação.

REFERÊNCIAS

ABDIN, Z.; ZAFARANLOO, A.; RAFIEE, A.; MÉRIDA, W.; LIPINNDKI, W.; KHALOLPOUR, K. R. **Hydrogen as an energy vector**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 120, p. 109620, 2020.

ABDULLAH, B.; GHANI, N. A. A.; VO, D. V. N. **Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts**. *Journal of Cleaner Production*, vol. 162, setembro de 2017, p. 170–85. ScienceDirect, doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.176.

AGUIAR, M.; SCHAFFNER, R. A.; FORTES, A. M.; ALVES, H. J. **SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM SI-MCM-41 UM PARCEIRO DE DIFERENTES FONTES DE SÍLICA E SUA APLICAÇÃO NÃO SEJA UM PROCESSO DE REFORMA UM SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, vol. 7, n o 3, março de 2018. revistas.ufpr.br, doi: 10.5380 / rber.v7i3.58316.

ANGELI, S. D., et al. **State-of-the-Art Catalysts for CH₄ Steam Reforming at Low Temperature**". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no 5, fevereiro de 2014, p. 1979–97. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.001.

AQUINO, S.; FUESS, L. T.; PIRES, E. C. **Media arrangement impacts cell growth in anaerobic fixed-bed reactors treating sugarcane vinasse: Structured vs. randomic biomass immobilization**. *Bioresource technology*, v. 235, p. 219-228, 2017.

AZIZ, M. A. A.; SEITIABUDI, H. D.; TEH, L. P.; JALIL, A. A. **“A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming”**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, maio de 2019. ScienceDirect, doi:10.1016/j.jtice.2019.04.047.

BALDACIN, A. C. S; PINTO, G. M. F. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás**. *Rev Eletrônica FACP*, v. 7, p. 1-17, 2015.

Banco Nacional De Desenvolvimento Econômico E Social (BNDS). Centro de gestão e estudos estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1 ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008. 314 p. ISBN 9788587545244

BARRETO, T. V. ; COELHO, A. C. D. “Destilação .” In: **CANA-DE-AÇÚCAR: Bioenergia, Açúcar e Etanol: tecnologia e perspectivas**- 2 ed, por Fernando SANTOS, Aluizio BORÉM, & Celso CALDAS, 441-463. Minas Gerais: Viçosa, 2012.

BARROS, V. G.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. **Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge**. *brazilian journal of microbiology*, v. 47, n. 3, p. 628-639, 2016.

BATSTONE, D.J., Keller, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S.V., PAVLOSTATHIS, S.G., ROZZI, A., SANDERS, W. T. M., SIEGRIST, H. V.A. (2002). **The IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)**. Water Science and Technology, 45(10), 65–73.

BASTIDAS, P.; PARRA, J.; GIL, I.; RODRÍGUEZ, G. **Alcohol distillation plant simulation: thermal and hydraulic studies**. Procedia Engineering, v. 42, p. 80-89, 2012.

BERNARD, O.; SADOK/ Z. H.; DOCHAIN, D.; GENOVESI, A.; STEYER, J. P. **Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process**. Biotechnology and Bioengineering, vol. 75, no 4, novembro de 2001, p. 424–38

BIODIESELBR. **PróAlcool - Programa Brasileiro de Álcool**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>>

BOON, J.; SPALLINA, V.; DELFT, V.V.; ANNALAND, M. V. S. **Comparison of the efficiency of carbon dioxide capture by sorption-enhanced water–gas shift and palladium-based membranes for power and hydrogen production**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 50, p. 121-134, 2016.

BRADFORD, M. C. J., e M. A. Vannice. **CO 2 Reforming of CH 4**. Catalysis Reviews, vol. 41, no 1, fevereiro de 1999, p. 1–42. Crossref, doi:10.1081/CR-100101948.

BRAIBANTE, M. E. F.; PAZINATO, M. S.; ROCHA, T. R.; FRIEDRICH, L. S.; NARDY, F. C. **A cana-de-açúcar no Brasil sob um olhar químico e histórico: uma abordagem interdisciplinar**. Química Nova na Escola, v. 35, n. 1, p. 3-10, 2013.

CAMPOS, J. R. et al. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbico e Disposição Controlada no Solo: Coletânea de Trabalhos Técnicos**. São Carlos–SP: PROSAB, p. 183, 2000.

CARMINATI, H. B.; MILÃO, R. F. D.; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q. **Bioenergy and full carbon dioxide sinking in sugarcane-biorefinery with post-combustion capture and storage: Techno-economic feasibility**. Applied Energy, v. 254, p. 113633, 2019.

CARNEIRO,A; P.; LIMA, H. **Biodigestão da vinhaça: maior sustentabilidade à cadeia produtiva do etanol**. 2010.

CHEIN, R. Y.; CHEN, Y. C.; YU, C. T. **Thermodynamic analysis of dry reforming of CH4 with CO2 at high pressures**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 26, p. 617-629, 2015.

CHENG, C. F.; KLINOWSKI, D. H. P. **Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41**". Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, vol. 93, no 1, 1997, p. 193–97. Crossref, doi:10.1039/a605100f. CONAB. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA-cana-de-açúcar v. 5 - safra 2018/19 N.1 - Primeiro Levantamento | Maio 2018.**

COUTO, P. T.; ENG, F.; NAESSENS, W.; NOPENS, I.; ZAIAT, M.; RIBEIRO, R. **Modelling sugarcane vinasse processing in an acidogenic reactor to produce hydrogen with an ADM1-based model.** international journal of hydrogen energy, v. 45, n. 11, p. 6217-6230, 2020.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G. **Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina** International Journal of hydrogen Energy, Oxford, v. 36, n. 17, p. 10635-10647, 2011.

ELIA NETO, A., et al. **"Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética"**. ANA-Agência Nacional de Águas, FIESP-Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, UNICA-União da Indústria da Cana-de-açúcar, CTC-Centro de Tecnologia Canavieira, Brasília, (2009a).

ELIA NETO, A. Estado da arte da vinhaça. **Piracicaba, SP: UNICA.** (2016b).

ELIA NETO, A. **Gestão dos Resíduos Sólidos na Agroindústria Canavieira**, in CNI, "Visão da indústria Brasileira sobre a Gestão de Resíduos Sólidos", Brasília, DF, (2014c).

FACCIOTTI, M. C. R. Fermentação Contínua. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZAN, W. **Biotecnologia industrial-vol. 2: engenharia bioquímica.** Editora Blucher, 2001.

FERREIRA, J. E. V.; PINHEIRO, M. T. S.; SANTOS, W. R. S.; MAIA, R.S. **Graphical representation of chemical periodicity of main elements through boxplot.** Educación química, v. 27, n. 3, p. 209-216, 2016.

FICARA, E.; HASSAM, S.; ALLEGRINI, A.; LEVA, A.; MALPEI, F.; FERRETTI, G. **Anaerobic digestion models: a comparative study.** IFAC Proceedings Volumes, v. 45, n. 2, p. 1052-1057, 2012.

FOUST, A; CLUMP, L. A.; A, CW. LB **"Princípios das Operações Unitárias"**. Livros Técnicos e Científicos Editora LTC, **Capítulo**, v.2, p. 401-434, 1982.

FREITAS, F. F.; SOUZA, S. S.; FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; ALESSIO, F. J.; SOUZA, S. N. M.; VENTURINI, O. J.; JUNIOR, O. H. A. **The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 101, p. 146-157, 2019.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Qual o valor da vinhaça. **Mitigação de impacto ambiental e recuperação da energia por meio da digestão anaeróbia**. São Paulo, Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, 2012.

FUESS, L. T.; ZAIAT, M.; NASCIMENTO, C. A. O. **Novel insights on the versatility of biohydrogen production from sugarcane vinasse via thermophilic dark fermentation: Impacts of pH-driven operating strategies on acidogenesis metabolite profiles**. *Bioresource technology*, v. 286, p. 121379, 2019.

FUSS, S, et al. **Betting on Negative Emissions**. *Nature Climate Change*, vol. 4, no 10, outubro de 2014, p. 850–53.

GAO, Y.; JIANG, J.; MENG, Y.; YAN, F.; AIHEMAITI, A. **A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming**. *Energy Conversion and Management*, v. 171, p. 133-155, 2018.

GOPAUL, S. G; DUTTA, A. **Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus**: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 19, p. 6307-6318, 2015.

GRÜM, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K. **Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 207-216, 1999.

HARADA, H. et al. **Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor**. *Bioresource Technology*, v. 55, n. 3, p. 215-221, 1996.

IGLESIAS, J. et al. **Simulação de sistemas térmicos para gerenciamento energético de usina sucroalcooleira**. 2009.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo: Cambridge University Press, 2005.

JANG, W. J.; SHIM, J.O.; KIM, H. M.; YOO, S. Y.; ROH, H. S. **A Review on Dry Reforming of Methane in Aspect of Catalytic Properties**. *Catalysis Today*, vol. 324, março de 2019, p. 15–26. Crossref, doi:10.1016/j.cattod.2018.07.032.

JANKE, L.; WEINRICH, S.; LEITE, F.; STRÄUBER, H.; RADETSKI, C. M.; NIKOLAUSZ, M.; NELLES, M.; STINNER, W. **Year-round biogas production in sugarcane biorefineries: Process stability, optimization and performance of a two-stage reactor system**. *Energy Conversion and Management*, v. 168, p. 188-199, 2018.

JOPPERT, C. L.; SANTOS M. M.; COSTA, H. K. M.; SANTOS, E. M.; MOREIRA, J. R.S. **“Energetic shift of sugarcane bagasse using biogas produced from sugarcane vinasse in Brazilian ethanol plants”**. *Biomassa e Bioenergia*, vol. 107, dezembro de 2017, p. 63–73. Crossref, doi: 10.1016 / j.biombioe.2017.09.011.

JÚNIOR, A. D. N. F.; KOYAMA, M. H.; JÚNIOR, M. M. A.; ZAIAT, M. **Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse**. *Renewable Energy*, v. 89, p. 245-252, 2016.

KALAI, D. V.; STANGELAND, K.; TUCHO, W. M.; JIN, Y.; YU, Z.. **Biogas reforming on hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al catalysts: the effect of Ni loading and Ce promotion**. *Journal of CO2 Utilization*, v. 33, p. 189-200, 2019.

KHAN, I.; OTHMAN, M. H. D.; HASHIM, H.; MATSUURA, T. **Biogas as a Renewable Energy Fuel – A Review of Biogas Upgrading, Utilisation and Storage**. *Energy Conversion and Management*, vol. 150, outubro de 2017, p. 277–94. DOI.org

LAMONICA, H. M. **Potencial de geração de excedentes de energia elétrica com o biogás produzido a partir da biodigestão da vinhaça na indústria sucroalcooleira brasileira**. *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2006.

LOOSDRECHT, V.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Synthesis gas to hydrogen, methanol, and synthetic fuels**. In: *Chemical energy storage*. Walter de Gruyter GmbH, 2012. p. 443-458.

LOPES, G. N. **“Modelagem Não-linear da Produção Acumulada de Biogás em Rede de Biodigestores Anaeróbios”**. *REVISTA AGRO@ MBIENTE ON-LINE*, v. 1, n. 1, p. 37-40, 2010.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V. et al. **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP 2, 2006. p. 369-375.

MARTINELLI, V. J. **ASPECTOS TÉCNICOS, TERMOECONÔMICOS E ECOLÓGICO DA INTEGRAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA CADEIA PRODUTIVA DE UMA USINA SUCROALCOOLEIRA**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

MENDIARA, T.; LABIANO, F. G.; GAYÁN, A. A. P.; DIEGO, L. F.; IZQUIERDO, M. T.; J.; ADÁNEZ, J. **Emissões negativas de CO2 pelo uso de biocombustíveis na tecnologia de loop químico: uma revisão**. *Energia aplicada*, v. 232, p. 657-684, 2018.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. **Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives**. *Renewable and Sustainable energy reviews*, v. 44, p. 888-903, 2015.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CAVALETTA, O.; Paulo E. Mantelatto; BONOMIA, A.; ZAIATB, M. **Anaerobic Digestion of Vinasse from Sugarcane Biorefineries in Brazil from Energy, Environmental, and Economic Perspectives: Profit or Expense?**. Applied Energy, vol. 113, janeiro de 2014, p. 825–35.

MOREIRA, J.; R.; ROMEIRO, V.; FUSS, S.; KRAXNER, F.; PACCA, S.; A. BECCS potential in Brazil: **Achieving negative emissions in ethanol and electricity production based on sugar cane bagasse and other residues**. Applied Energy, v. 179, p. 55-63, 2016.

MOURA, A. et al. "Fermentação." In: **BIOCOMBUSTÍVEIS**, por LORA, Electo & VENTURINI, Osvaldo, 360-380. Rio de Janeiro: Interciência, 2012

NAHAR, G.; MOTE, D.; DUPONT, V. **Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 76, p. 1032-1052, 2017.

NAVARRO, R. M.; GUIL, R.; FIERRO, J. L. G. **Introduction to hydrogen production**. In: **Compendium of Hydrogen Energy**. Woodhead Publishing, 2015. p. 21-61.

NERY, V. D.; ALVES, I.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; PIRES, E. C. **Hydraulic and organic rates applied to pilot scale UASB reactor for sugar cane vinasse degradation and biogas generation**. Biomass and bioenergy, v. 119, p. 411-417, 2018.

NETO, J.V.; SANTOS, C.B.; TORRES, E. M.; ESTRELA, C. "**Boxplot: um recurso gráfico para a análise e interpretação de dados quantitativos**". Revista Odontológica do Brasil Central, v. 26, n. 76, 2017.

NDOBENI, A.; OYEKOLA, O.; WELZ, P. J. **Organic removal rates and biogas production of an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating sugarcane molasses**. South African Journal of Chemical Engineering, v. 28, p. 1-7, 2019.

PRAZERES, A.; LELIS, J.; FERREIRA, J.; A.; CARVALHO, F. **Treatment of vinasse from sugarcane ethanol industry: H₂SO₄, NaOH and Ca (OH)₂ precipitations, FeCl₃ coagulation-flocculation and atmospheric CO₂ carbonation**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 4, p. 103203, 2019.

PAL, D. B.; CHAND, R.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. **Performance of water gas shift reaction catalysts: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 93, p. 549-565, 2018.

PAPP, G. H., MOHR, G., P.; C., NALI, P. R.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G. **Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono em Usinas de Cana-de-Açúcar**. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação, v. 16, n. 1, 2017.

PAREDES, D. S. **GASES DE EFEITO ESTUFA DA VINHAÇA DERIVADA DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL DE CANA-DE-AÇÚCAR: EMISSÕES POR ARMAZENAMENTO, DISTRIBUIÇÃO E FERTIRRIGAÇÃO**. Tese (Doutorado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

POMPERMAYER, R. S e JUNIOR, P. D. R.. **Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com outros energéticos..** In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. Proceedings online. Available from:

RATHOD, V.; BHALE, P. V. **Experimental investigation on biogas reforming for syngas production over an alumina based nickel catalyst**. Energy Procedia, v. 54, p. 236-245, 2014.

REDDY, G. K.; PANAGIOTIS G. S. **Introduction About WGS Reaction". Water Gas Shift Reaction"**, Elsevier, 2015, p. 1–20.

REN, J.; CAO, J. P.; ZHAO, X. Y.; YANG, F. L.; WEI, X. Y. **Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 116, p. 109426, 2019.

RIBAS, M. M. F. **TRATAMENTO DE VINHAÇA EM REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADABSEQUENCIAL CONTENDO BIOMASSA IMOBILIZADA SOB CONDIÇÕES TERMOFÍLICAS E MESOFÍLICAS**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

ROHSTOFFE, F. N. **Guia Prático do Biogás Geração e Utilização. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha**, 2010.

SAINI, P.; BENIWAL, A.; KOKKILIGADDA, A.; VIJ. S. **Response and tolerance of yeast to changing environmental stress during ethanol fermentation**. Process Biochemistry, v. 72, p. 1-12, 2018.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. **Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil**. Biomassa & Energia, v. 2, n. 1, p. 57-67, 2005.

SANTOS, F. M.; SANTOS, F. A. **O Combustível" hidrogénio"**. Millenium, p. 252-270, 2005.

SOTO, J. F. M.; TLACUAHUAC, A. F. **Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation.** Computers & chemical engineering, v. 35, n. 8, p. 1532-1546, 2011.

SANTOS, I.; DAIGE, M.; BARROS, F. R G. **Um Estudo dos Custos de Implantação de Empreendimentos de Aproveitamento Energético do Biogás de Estações de Tratamento de Esgoto.** Revista Brasileira de Energia. 20. 145-155.

SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P. Reforma do biogás: revisão. **Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E).**

SHIN, S.A; NOH, Y. S; HONG, G. H; PARK, J. I.; SONG, H. T; Lee, K.Y; Moon, D. J; **Dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation methods** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 90, 2018, Pages 25-32, ISSN 1876-1070, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.032>.

SHINDE, V. M.; GIRIDHAR, M. **Production of Syngas from Steam Reforming and CO Removal with Water Gas Shift Reaction over Nanosized Zr_{0.95}Ru_{0.05}O_{2-δ} Solid Solution.** International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, no 32, outubro de 2013, p. 13961–73. Crossref, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.070.

SILVA, I. A. **Hidrogênio: Combustível do Futuro.** Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde [en linea] 2016, 20 [Fecha de consulta: 2 de junio de 2019] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=26046651010>> ISSN 1415-6938.

SILVEIRA, I. **Vinhaça para gerar energia.** Pesquisa FAPESP, 2015

SILVA, S. C; MORAVIA, M. C. S. A; COUTO, C. F. **COMBINED PROCESS OF ULTRAFILTRATION AND NANOFILTRATION FOR VINASSE TREATMENT WITH AND WITHOUT PRE-COAGULATION.** Journal of Water Process Engineering, v. 36, p. 101326, 2020.

SIQUEIRA, L. M; DAMIANO, E. S. G; SILVA, E. L. **Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogás production in fluidized bed reactor.** Journal of Environmental Science and Health, Part A, v. 48, n. 13, p. 1707-1716, 2013.

SORIA, M. A., et al. **“CO_x Free Hydrogen Production through Water-Gas Shift Reaction in Different Hybrid Multifunctional Reactors”.** Chemical Engineering Journal, vol. 356, janeiro de 2019, p. 727–36. Crossref, doi:10.1016/j.cej.2018.09.044.

SOUSA, E. A. F; FERREIRA, D.C; SILVA, M.B; **“PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA VINHAÇA: SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA REATOR UASB”.** Enciclopédia Biosfera, vol. 14, no 25, dezembro de 2017, p. 1406–18. Crossref, doi:10.18677/EnciBio_2017B118.

SEVERO, I. A.; SIQUEIRA S. F.; DEPRÁ, M. C.; MARONEZI, M. M.; ZEPKA, L. Q.; LOPEZ, E. J. **Biodiesel facilities: What can we address to make biorefineries commercially competitive?**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 112, p. 686-705, 2019.

ŚWIRK, K.; GALVEZ, M. E.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; RINNIG, M.; COSTA, P. **Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 1, p. 274-286, 2019.

SANTOS, P. S.; ZAIAT, M.; NASCIMENTO, C. A. O.; FUESS, L. T. **Does sugarcane vinasse composition variability affect the bioenergy yield in anaerobic systems? A dual kinetic-energetic assessment**. Journal of Cleaner Production, v. 240, p. 118005, 2019.

UNICA - União da Indústria de Cana de açúcar. **BOLETIM: A Bioeletricidade da Cana em Números - Setembro de 2017**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/documentos/pag=2>>

VITA, A.; ITALIANO, C. **Fuel and hydrogen related problems for conventional steam reforming of natural gas**. In: Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Elsevier, 2020. p. 71-89.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. H. **Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review**. Bioresource technology, v. 299, p. 122585, 2020.

WANG, C.; LIU, C.; FU, W.; BAO, Z.; ZHANG, J.; DING, W.; CHOU, K.; LI, Q. **The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst**. Catalysis Today, v. 263, p. 46-51, 2016.

WANG, W, et al. **Biohydrogen and Methane Production by Co-Digestion of Cassava Stillage and Excess Sludge under Thermophilic Condition**. Bioresource Technology, vol. 102, no 4, fevereiro de 2011, p. 3833–39.