

AVALIAÇÃO DA ROTA TERMOQUÍMICA DE PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES

Arthur José Gerbasi da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Planejamento Energético.

Orientador: Alexandre Szklo

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

AVALIAÇÃO DA ROTA TERMOQUÍMICA DE PRODUÇÃO DE ETANOL E
ALCOÓIS SUPERIORES

Arthur José Gerbasi da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM PLANEJAMENTO ENERGÉTICO.

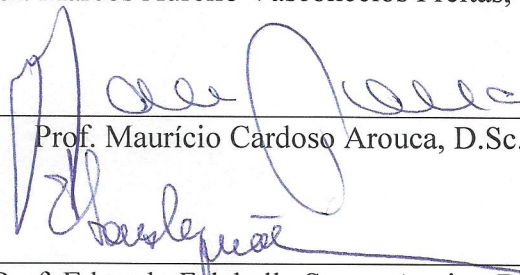
Examinada por:



Prof. Alexandre Salem Szklo, D.Sc.



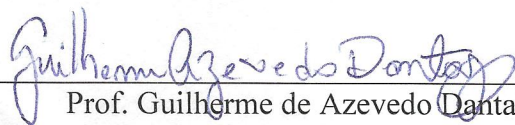
Prof. Marcos Aurélio Vasconcelos Freitas, D.Sc.



Prof. Maurício Cardoso Arouca, D.Sc.



Prof. Eduardo Falabella Souza-Aguiar, D.Sc.



Prof. Guilherme de Azevedo Dantas, D.Sc.



Prof. Arnaldo Cesar da Silva Walter, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2013

Silva, Arthur José Gerbasi da

Avaliação da Rota Termoquímica de Produção de Etanol e Alcoóis Superiores/ Arthur José Gerbasi da Silva.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XVII, 206 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alexandre Salem Szklo

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 158-174.

1. Etanol termoquímico. 2. Avaliação econômica. 3. Aproveitamento de bagaço. I. Szklo, Alexandre Salem. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Planejamento Energético. III. Título.

À minha esposa, Ingrid, e à nossa filha, Esther.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelo apoio que sempre me deram.

Agradeço à minha esposa, Ingrid, pelo apoio e incentivo permanente e à nossa filha, Esther, por alegrar a minha vida durante os momentos mais difíceis desta jornada.

Agradeço a todos os professores que tive até aqui, pelos ensinamentos e pelo auxílio no amadurecimento profissional. Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Alexandre Salem Szklo, por sua atenção, suas sugestões e por me motivar e me estimular a terminar esta dissertação.

Agradeço aos meus gerentes na Petrobras, em ordem cronológica, Baratelli, Cristina Saba e André Fachetti, que forneceram o apoio necessário para a realização deste trabalho e aos meus colegas e amigos, da Petrobras e da COPPE, pelo apoio e incentivo. Em especial, agradeço ao Antônio Carlos Sallarès, por sua grande participação no desenvolvimento dos catalisadores e por seu apoio no trabalho para que eu pudesse me dedicar a escrever esta dissertação; ao Reynaldo Taylor de Lima, por sua ajuda na realização dos cálculos de Fluxo de Caixa Descontado; e à Raquel Rodrigues, à Fernanda Delgado, à Tathiany Moreira, à Bianca Nunes e ao Rodrigo Pacheco, pela colaboração na fase de preparação para o exame de qualificação.

Agradeço ao Celso Magalhães, por seus conselhos.

Agradeço à Petrobras, pelo suporte e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço, enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, mas que não pude citar nominalmente.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AValiação DA ROTA TERMOQUÍMICA DE PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES

Arthur José Gerbasi da Silva

Novembro/2013

Orientador: Alexandre Salem Szklo

Programa: Planejamento Energético

Este estudo avaliou a viabilidade da produção de etanol e alcoóis superiores pela rota termoquímica, a partir da gasificação de bagaço de cana-de-açúcar, no Brasil, em diversos cenários, utilizando uma unidade de avaliação de catalisadores de alta capacidade, para desenvolvimento de catalisador para produção de etanol, utilizando tecnologia brasileira. Inicialmente, foram discutidas algumas rotas para o aproveitamento energético do bagaço. Em seguida, foi avaliado o desempenho de 72 catalisadores à base de sulfeto de molibdênio. Posteriormente, foi apresentada e discutida a metodologia de análise que foi utilizada para avaliar a produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica. Finalmente, esta metodologia foi aplicada para o caso brasileiro, o custo do etanol foi calculado para vários cenários e foram relatadas as conclusões do estudo e realizadas recomendações para estudos futuros.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EVALUATION OF THE PRODUCTION OF ETHANOL AND HIGHER ALCOHOLS BY A THERMOCHEMICAL ROUTE

Arthur José Gerbasi da Silva

November/2013

Advisor: Alexandre Salem Szklo

Department: Energy Planning

This study evaluated the viability of ethanol and higher alcohols production in Brazil, by the thermochemical route, starting from sugar cane bagasse gasification, in different scenarios, using a high throughput catalyst evaluation unit to develop an ethanol synthesis catalyst, with Brazilian technology. First, some bagasse to energy or fuels conversion routes were discussed. Then, the performance of 72 molybdenum sulfide based catalysts was evaluated. Afterwards, the procedure used to evaluate ethanol and higher alcohols production through the thermochemical route was presented and discussed. Finally, this procedure was applied to the Brazilian case, ethanol cost was evaluated in different scenarios, the conclusions were reported and recommendations for future studies were made.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1 DISCUSSÃO DAS ROTAS PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BAGAÇO.....	17
1.1 ETANOL PELA ROTA BIOQUÍMICA.....	17
1.2 GASIFICAÇÃO	24
1.2.1 IGCC.....	31
1.2.2 Fischer-Tropsch.....	33
1.2.3 Síntese de etanol e alcoóis superiores.....	38
2 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE MoS₂ PARA A CONVERSÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM ALCOÓIS	44
2.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	46
2.1.1 Preparo dos catalisadores	46
2.1.1.1 Método TH1-PM	49
2.1.1.2 Método TH2-PM	50
2.1.1.3 Método HC-PM	50
2.1.1.4 Método WTH.....	51
2.1.1.5 Métodos TH1-WI e HC-WI.....	51
2.1.2 Caracterização dos catalisadores	52
2.1.2.1 Análise de difração por raios X (DRX).....	52
2.1.2.2 Análise BET	52
2.1.2.3 Análise elementar	52
2.1.3 Avaliação catalítica.....	53
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
2.2.1 Caracterização dos catalisadores	55
2.2.1.1 Análise DRX	55
2.2.1.2 Análise BET	56
2.2.1.3 Análise Elementar	56
2.2.2 Estudos Catalíticos	56
2.2.2.1 O efeito dos métodos de preparo	57

2.2.2.2 O efeito dos metais alcalinos (K, Rb e Cs).....	58
2.2.2.3 O efeito dos metais de transição (Co, Ni e Rh)	58
3 METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES ATRAVÉS DA ROTA TERMOQUÍMICA.....	64
3.1 DEFINIÇÃO DAS BASES DE PROJETO.....	65
3.1.1 Carga	67
3.1.1.1 Composição do bagaço	70
3.1.1.2 Custo do bagaço	72
3.1.2 Capacidade	74
3.1.3 Fator de operação	74
3.1.4 Especificação do produto e valor dos subprodutos	75
3.2 ELABORAÇÃO DO FLUXOGRAMA DE PROCESSO	76
3.3 DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES UTILIZADOS NO CASO BRASILEIRO	86
3.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO DOS BALANÇOS MATERIAL E DE ENERGIA E DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS	88
3.5 ESTIMATIVA DOS CUSTOS DE CAPITAL E OPERACIONAL	89
3.5.1 Preparação da carga.....	94
3.5.2 Gasificação	95
3.5.3 Limpeza dos gases.....	97
3.5.4 Compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido	98
3.5.5 Separação de alcoóis.....	104
3.5.6 Geração de vapor e energia	107
3.5.7 Água de resfriamento e outras utilidades.....	109
3.5.8 Custo total de capital (CTC).....	110
3.5.9 Custo de operação variável.....	113
3.5.10 Custo de operação fixo	114
3.6 ANÁLISE DE FCD E CÁLCULO DO PMVE.....	116
3.7 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	117
4 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES ATRAVÉS DA ROTA TERMOQUÍMICA NO BRASIL	118

4.1 ESTIMATIVA DOS CUSTOS DE CAPITAL E OPERACIONAL	118
4.1.1 Preparação da carga.....	118
4.1.2 Gasificação	119
4.1.3 Limpeza dos gases.....	119
4.1.4 Compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido	120
4.1.5 Separação de alcoóis.....	121
4.1.6 Geração de vapor e energia	122
4.1.7 Água de resfriamento e outras utilidades.....	122
4.1.8 Custo total de capital.....	123
4.1.9 Custo de operação variável.....	125
4.1.10 Custo de operação fixo	126
4.2 ANÁLISE DE FCD E CÁLCULO DO PMVE.....	127
4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	128
4.3.1 Custo da matéria-prima.....	129
4.3.2 Fator de operação	130
4.3.3 Valor dos alcoóis superiores	134
4.3.4 Taxa de juros do financiamento	136
4.3.5 Fator de localização	138
4.3.6 Salários	141
4.3.7 Avaliação do PMVE nos cenários pessimista e otimista	142
4.3.8 Cenários de viabilidade	146
CONCLUSÕES.....	153
RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	156
REFERÊNCIAS	158
ANEXO - RESULTADOS DA ANÁLISE DE FCD PARA O CASO BASE BRASILEIRO	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo bioquímico de conversão de materiais lignocelulósicos em etanol e co-produtos - adaptado de Limayen e Ricke (LIMAYEM e RICKE, 2012)	18
Figura 2 - Rotas potenciais a partir de gás de síntese (SOUSA-AGUIAR e DA SILVA, 2010)	24
Figura 3 - Esquema de uma planta BIG/GTCC - adaptado de (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2009)	32
Figura 4 - Rotas para a transformação de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores - adaptado de Subramani e Gangwal (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008)	39
Figura 5 - Unidade Nanoflow da Avantium (à direita), carregamento dos reatores na unidade (no alto à esquerda) e dutos capilares de carga e nitrogênio no topo do reator (embaixo à esquerda)	54
Figura 6 - Espectro de DRX do MoS ₂ em pó (K/Mo = 0,7). Os picos do KMoS ₂ estão identificados por um quadrado preto	56
Figura 7 - Conversão de CO vs. Metais no catalisador - resultados a 300 °C e 3000 h ⁻¹ . Quando foi utilizado apenas um metal de transição, a porcentagem mássica de Co ou Ni é de 0,06 % ou 0,3 % e a de Rh é de 0,1 % ou 1,0 % (os pontos com teor de metal menor estão marcados com um círculo interno branco). Quando estão presentes dois metais de transição, a porcentagem mássica de Co ou Ni é de 0,15 % e a de Rh é de 0,25 %.	59
Figura 8 - Seletividade de CO a Alcoóis Totais vs. Conversão de CO	60
Figura 9 - Seletividade de CO a Etanol e Alcoóis Superiores vs. Conversão de CO	60
Figura 10 - Rendimento de CO para Alcoóis Totais vs. Conversão de CO	61
Figura 11 - Rendimento de CO para Etanol e Alcoóis Superiores vs. Conversão de CO	62
Figura 12 - Seletividade de CO a Alcoóis Totais vs. Conversão para os catalisadores testados nesta tese a 5 MPa e dados de literatura (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008) e de patentes da Dow a 5 MPa (quando indicado) e pressões superiores (dados	

calculados sem CO ₂ - CO ₂ free - para possibilitar a comparação com dados de patentes e literatura)	63
Figura 13 - Diagrama de blocos de processo de síntese de etanol através da rota termoquímica - adaptado de He e Zhang (HE e ZHANG, 2011).....	77
Figura 14- Metodologia utilizada para a análise da viabilidade técnico-econômica da produção de etanol através da rota termoquímica - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	78
Figura 15 - Diagrama simplificado do processo para produção de etanol através da rota termoquímica - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	83
Figura 16 - Diagrama simplificado do processo de gasificação - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	95
Figura 17- Diagrama simplificado do processo de limpeza dos gases - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	97
Figura 18 - Diagrama simplificado do processo de síntese de alcoóis - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	100
Figura 19 - Diagrama simplificado do processo de separação de alcoóis - adaptado de Dutta <i>et al.</i> (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	105
Figura 20 - PMVE no cenário otimista, no caso base e no cenário pessimista	143
Figura 21 - Preço do etanol anidro no atacado - elaboração própria a partir de dados e previsões da EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013).....	145
Figura 22 - Preço médio anual do etanol anidro em São Paulo - elaboração própria a partir de dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2013).....	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características das tecnologias de gasificação de carvão e biomassa (KIRKELS e VERBONG, 2011)	29
Tabela 2 - Composição e método de preparo dos catalisadores testados	47
Tabela 3 - Resultados da hidrogenação de monóxido de carbono	57
Tabela 4- Composição e poder calorífico da carga utilizada no projeto do NREL (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	65
Tabela 5 - Dados utilizados para o cálculo do valor da mistura de alcoóis superiores e resultado obtido (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	67
Tabela 6 - Composição e poder calorífico da carga utilizada no projeto do NREL e do bagaço de cana.....	71
Tabela 7 - Preço da energia elétrica acordado nos leilões de 2007, 2008, 2010 e 2011	73
Tabela 8 - Dados utilizados para o cálculo do valor da mistura de alcoóis superiores e resultado obtido, para o caso brasileiro	76
Tabela 9 - Premissas adotadas para o cálculo do custo da enésima planta, pelo NREL e no caso brasileiro	81
Tabela 10 - Dados e projeções técnicas para o processo de produção de etanol via gasificação de biomassa (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	93
Tabela 11 - Bases de projeto da área de gasificação (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	96
Tabela 12 - Estimativas de custo de capital do gasificador e do reformador (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	96
Tabela 13 - Objetivos de conversão para o catalisador de reforma (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	98
Tabela 14 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de limpeza de gás de síntese (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	98
Tabela 15 – Objetivos e bases de projeto para o reator de síntese de alcoóis (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	103
Tabela 16 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	104
Tabela 17 - Bases de projeto da área de separação de alcoóis (DUTTA <i>et al.</i> , 2011) .	106

Tabela 18 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de separação de alcoóis (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	106
Tabela 19 - Potência gerada e consumida nas diversas áreas da planta (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	108
Tabela 20 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de geração de vapor e energia (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	108
Tabela 21 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de água de resfriamento e outras utilidades (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	109
Tabela 22 - Resumo dos CTCE, dos fatores de instalação e dos CTI (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	110
Tabela 23 - Estimativa do CTC (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	111
Tabela 24 - Resumo dos custos de operação variáveis (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	113
Tabela 25 - Custos salariais anuais dos empregados da planta (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	114
Tabela 26 - Fator de conversão do custo de mão-de-obra EUA => Brasil para o setor de manufatura de produtos químicos	115
Tabela 27 - Outros custos de operação fixos (DUTTA <i>et al.</i> , 2011).....	115
Tabela 28 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação do gasificador e do reformador, para o caso brasileiro.....	119
Tabela 29 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de limpeza de gás de síntese, para o caso brasileiro	120
Tabela 30 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido, para o caso brasileiro	121
Tabela 31 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de separação de alcoóis, para o caso brasileiro.....	121
Tabela 32 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de geração de vapor e energia, para o caso brasileiro.....	122
Tabela 33 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de água de resfriamento e outras utilidades, para o caso brasileiro	123
Tabela 34 - Resumo dos CTCE, dos fatores de instalação e dos CTI, para o caso brasileiro	124
Tabela 35 - Estimativa do CTC, para o caso brasileiro	125
Tabela 36 - Custos salariais anuais dos empregados da planta, no caso brasileiro	126

Tabela 37 - Outros custos de operação fixos anuais para o caso brasileiro.....	127
Tabela 38 - Principais resultados da análise de FCD para o caso base (US\$ de 2007)	128
Tabela 39 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes custos de matéria-prima (US\$ de 2007)	130
Tabela 40 - Principais resultados da análise de FCD para o processamento de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes fatores de operação (US\$ de 2007).....	132
Tabela 41 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes valores dos alcoóis superiores (US\$ de 2007)	136
Tabela 42 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes taxas de juros do financiamento (US\$ de 2007).....	137
Tabela 43 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes fatores de localização (US\$ de 2007).....	139
Tabela 44 - Alíquotas utilizadas para a estimativa do fator de localização de 1,7843 (LOPES e DO AMARAL, 2012)	140
Tabela 45 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes salários anuais (US\$ de 2007)	142
Tabela 46 – Valores assumidos para os parâmetros no cenário otimista, no caso base e no cenário pessimista.....	143
Tabela 47 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário otimista, o caso base e o cenário pessimista (US\$ de 2007)	144
Tabela 48 - Valores assumidos pelos parâmetros no cenário viável e no caso base	147
Tabela 49 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário viável e o caso base (US\$ de 2007).....	148
Tabela 50 - Valores assumidos pelos parâmetros no cenário madeira e no caso base .	149
Tabela 51 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário madeira e o caso base (US\$ de 2007)	152
Tabela 52 - Premissas técnicas para o caso base brasileiro	176
Tabela 53 - Premissas econômicas para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)	177
Tabela 54 - FCD para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)	178
Tabela 55 - Receitas para o caso base brasileiro (US\$ de 2007).....	183
Tabela 56 - Custos para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)	188

LISTA DE SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCL	Battelle Columbus Laboratory - Estados Unidos da América
BIG-FT	Biomass Integrated Gasification - Fischer-Tropsch
BIG/GT	Biomass Integrated Gasification / Gas Turbine
BIG/GTCC	Biomass Integrated Gasification / Gas Turbine Combined Cycle
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
CTC	Custo Total de Capital
CTCE	Custo Total de Compra do Equipamento
CTD	Custo Total Direto
CTI	Custo Total de Instalação
DME	Di-Metil Éter
DOE	Department of Energy - Estados Unidos da América
DRX	Difração por Raios X
EDPG	Éter Dimetílico do Polietilenoglicol
EDR	Escritório de Desenvolvimento Rural - Estado de São Paulo
EERE	Energy Efficiency and Renewable Energy Office - Department of Energy - Estados Unidos da América
EIA	Energy Information Administration - Estados Unidos da América
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Fluidized Catalytic Cracking
FCD	Fluxo de Caixa Descontado
FID	Flame Ionization Detector
GEE	Gás de Efeito Estufa
GHSV	Gas Hourly Space Velocity - Velocidade Espacial Horária
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
ICMS	Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry - Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente
IFC	Investimento Fixo de Capital
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
II	Imposto de Importação
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LFC	Leito Fluidizado Circulante
MSF	Multicomponent Spectral Fitting
NETL	National Energy Technology laboratory - Estados Unidos da América
NREL	National Renewable Energy Laboratory - Estados Unidos da América
NSF	National Science Foundation
OIT	Organização Internacional do Trabalho
PCI	Poder Calorífico Inferior
PMV	Preço Mínimo de Venda
PMVE	Preço Mínimo de Venda do Etanol
QP	Qatar Petroleum
TCD	Thermal Conductivity Detector
TTMA	Tetratimolibdato de Amônio
VPL	Valor Presente Líquido
WGS	Water Gas Shift

INTRODUÇÃO

Diversos estudos têm abordado os impactos ambientais (principalmente os impactos no clima global) e as questões de garantia de suprimento relativas ao uso do petróleo e seus derivados.

O Painel Intergovernamental de Mudanças do Clima (IPCC¹) divulgou em seus Sumários para Tomadores de Decisão dos documentos dos grupos 1, 2 e 3, do quarto relatório de avaliação, que é muito provável que o aumento antropogênico da concentração de gases de efeito estufa (GEE) tenha sido responsável pela maior parte do aumento das temperaturas médias globais desde a metade do século XX. O IPCC divulgou também que com as atuais medidas de mitigação das mudanças climáticas as emissões de GEEs continuarão a crescer nas próximas décadas, o que muito provavelmente causará mudanças climáticas ainda maiores. Segundo o IPCC, o desenvolvimento de biocombustíveis de primeira e de segunda geração é uma das tecnologias chave para mitigação das mudanças climáticas (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2007a, 2007b, 2007c).

Além disto, as perspectivas em relação ao fim do petróleo barato têm sido abordadas no debate entre os otimistas² e os pessimistas³ e a crescente dificuldade de transporte de petróleo e derivados (RODRIGUE, 2004) e de acesso às reservas de petróleo (KJÄRSTAD e JOHNSON, 2009) também têm despertado atenção crescente.

Há algum tempo, tecnologias alternativas para combustíveis e veículos têm sido consideradas para auxiliar na solução de restrições ambientais e de segurança de suprimento. Dentre estas alternativas, a utilização de biocombustíveis é uma das mais exploradas. A produção mundial de biocombustíveis cresceu rapidamente durante a

¹ Intergovernmental Panel on Climate Change.

² São chamados de “otimistas” os autores que argumentam que a oferta e a demanda de petróleo ficarão equilibradas por muito tempo e que se houver um desequilíbrio o mercado resolverá o problema (ADELMAN, 2003; BARNETT e MORSE, 1965; LYNCH, 2001, 2002, 2003).

³ São chamados de “pessimistas” os autores que sustentam a idéia de que a produção de petróleo convencional começará a declinar antes das previsões usualmente apresentadas e de que isto trará grandes problemas econômicos e sociais (ATTARIAN, 2002; BENTLEY, 2002; CAMPBELL 1999, 2003; CAMPBELL e LAHERRÈRE, 1998; DUNCAN e YOUNGQUIST, 1998; ZAGAR e CAMPBELL, 2000).

última década, mas o crescimento desta indústria tem levado a questionamentos quanto à sustentabilidade de vários biocombustíveis de primeira geração⁴, principalmente com relação à substituição de plantações utilizadas para alimentação humana, efeitos no meio ambiente e contribuição para as mudanças climáticas (EISENTRAUT, 2010; NAIK *et al.*, 2010; SIMS *et al.*, 2010; TALMADGE, 2008).

Existe um consenso crescente de que as tecnologias para produção de biocombustíveis precisam se tornar mais eficientes em termos de emissões líquidas de gases de efeito estufa e também mais sustentáveis do ponto de vista social e ambiental, para que se atinja uma redução de emissões expressiva no setor de transporte. Portanto, os biocombustíveis de primeira geração, com exceção do etanol de cana de açúcar, devem ter uma participação limitada na futura matriz energética mundial do setor de transporte (EISENTRAUT, 2010; FATIH DEMIRBAS, 2009; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b; SIMS *et al.*, 2010).

As críticas em relação à sustentabilidade dos biocombustíveis de primeira geração têm colocado em evidência os biocombustíveis de segunda geração, que podem ser produzidos a partir de resíduos agrícolas, como por exemplo, bagaço e palha de cana-de-açúcar, ou de plantações cultivadas em terras atualmente improdutivas (EISENTRAUT, 2010; FATIH DEMIRBAS, 2009; NAIK *et al.*, 2010; SIMS *et al.*, 2010; TALMADGE, 2008).

Segundo as projeções do cenário de referência ("New Policies Scenario") da Agência Internacional de Energia (AIE) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b), em 2035 os combustíveis fósseis continuarão sendo a principal fonte primária de energia do mundo (12.674 Mtoe⁵ de um total de 16.961 Mtoe) e serão responsáveis por quase 60% do aumento da demanda de energia entre 2009 e 2035 (2.854 Mtoe de um total de 4.829 Mtoe). Apesar do maior crescimento, em termos absolutos, da demanda de gás natural (crescimento de 1.389 Mtoe, levando a uma demanda total de 3.928 Mtoe) e de carvão (crescimento de 807 Mtoe, levando a uma demanda total de 4.101 Mtoe), o petróleo continuará sendo a principal fonte primária de energia (crescimento de 658 Mtoe, levando a uma demanda total de 4.645 Mtoe). Em 2009, o petróleo forneceu 94% da energia consumida no setor de transportes (2135 Mtoe de um total de 2.283 Mtoe) e em

⁴ Biocombustíveis produzidos a partir de fontes de biomassa utilizadas para alimentação humana como óleos vegetais, grãos, cana de açúcar etc.

⁵ Mtoe = milhão de toneladas equivalentes de petróleo. 1 Mtoe = 10⁷ Gcal.

2035, o petróleo fornecerá 88% da energia consumida neste setor (2863 Mtoe de um total de 3.257 Mtoe). O setor de transportes consumiu 54% do petróleo produzido em 2009 (2.135 Mtoe de um total de 3.987 Mtoe) e consumirá 62% do petróleo produzido em 2035 (2.863 Mtoe de um total de 4.645 Mtoe) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b).

É importante observar que o cenário de referência da AIE é o "New Policies Scenario", que descreve um futuro no qual os recentes compromissos com políticas energéticas assumidos pelos governos são implementados de maneira cautelosa. As projeções deste cenário não são uma previsão dos acontecimentos futuros, mas mostram como seria a evolução dos mercados de energia se os recentes compromissos com políticas energéticas assumidos pelos governos fossem implementados de maneira cautelosa. Na verdade, é esperado que governos em todo o mundo tomem ações eficazes para o combate às mudanças climáticas, para o aumento da segurança energética e para o combate à pobreza energética, colocando o sistema energético mundial num caminho mais sustentável. Por isto, a AIE também elabora um cenário chamado de cenário 450. Neste cenário, são analisadas hipóteses alternativas que estabilizariam a concentração de CO₂ na atmosfera terrestre em 450 ppmCO₂eq.⁶ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b).

Uma análise do consumo de energia no setor de transporte no cenário 450 mostra que existe uma complementaridade entre as políticas de combate às mudanças climáticas e as políticas de segurança energética. O aumento da eficiência da frota e a utilização de biocombustíveis levam tanto à diminuição da emissão de GEEs quanto ao aumento da segurança energética.

No cenário 450, em 2035, o consumo mundial de petróleo no setor de transporte é de 2.090 Mtoe, ou seja, 773 Mtoe a menos que no cenário de referência. Neste cenário, o consumo de biocombustíveis aumentará para 370 Mtoe, em 2035, um aumento de 168 Mtoe em relação ao cenário de referência, que previa um consumo de 202 Mtoe. Assim, em 2035, os biocombustíveis representarão 13 % do consumo de energia do setor de transporte (370 Mtoe de um total de 2.744 Mtoe), o que representa um crescimento médio anual composto de 7,9 %, quando comparado com o consumo em 2009 (52 Mtoe). A maior parte desta diferença no consumo de biocombustíveis entre os dois

⁶ ppmCO₂eq. = parte por milhão, em volume, de dióxido de carbono equivalente, utilizando potencial de aquecimento global de 100 anos para os diferentes GEEs.

cenários (168 Mtoe) provem dos biocombustíveis de segunda geração. No cenário 450, em 2035, quase 70% de todos os biocombustíveis consumidos serão derivados de materiais lignocelulósicos ou outros produtos agrícolas não destinados à alimentação humana (comparado com 20% no cenário de referência), o que destaca a necessidade de investimentos antecipados em pesquisa e desenvolvimento para tornar estes combustíveis comercialmente viáveis (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b).

Espera-se que os biocombustíveis de segunda geração tenham um custo semelhante ou menor do que a maioria dos biocombustíveis de primeira geração no médio e longo prazo e que sua produção utilize biomassa cultivada de maneira sustentável (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011b).

Estes cenários mostram as perspectivas de crescimento expressivo do mercado de biocombustíveis de segunda geração, o que aumenta a importância da avaliação das diversas rotas e da escolha da melhor rota de produção de biocombustíveis de segunda geração.

A produção de biocombustíveis de segunda geração através da transformação da biomassa pela rota termoquímica tem sido estudada sob diversos aspectos.

Sob um aspecto mais amplo, de planejamento energético:

Macedo (MACEDO, 1998) avaliou as emissões de gases de efeito estufa e o balanço de energia da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, no Brasil.

Braunbeck *et al.* (BRAUNBECK *et al.*, 1999) discutiram as perspectivas da tecnologia de colheita de cana-de-açúcar verde⁷, no sul do Brasil, e compararam as tecnologias de colheita que são comercializadas. Também analisaram a recuperação dos resíduos de cana-de-açúcar, como palha e topo, e a possibilidade do seu uso e comercialização, particularmente para a geração de eletricidade.

Szklo e Schaeffer (SZKLO e SCHAEFFER, 2006) discutiram a importância da associação de fontes alternativas de energia com o petróleo e introduziram o conceito de sistemas alternativos de energia, que são sistemas que utilizam o gás de síntese como elo de ligação entre diversas matérias-primas (biomassa, petróleo, gás natural, carvão) e diversos produtos químicos ou vetores energéticos. Estes sistemas têm como objetivo principal a flexibilidade e o uso de fontes renováveis de energia e podem trazer uma

⁷ Sem a realização da "queimada" antes da colheita.

nova luz para a discussão sobre a transição da era do petróleo e influenciar as políticas de incentivo ao uso de fontes renováveis de energia.

Souza (SOUZA, 2006) analisou a expansão da produção e da utilização do álcool automotivo em diversos países, em especial no Brasil, abordando a produção nacional, o mercado mundial, os programas de etanol no mundo e a infra-estrutura para o escoamento da produção.

Macedo (MACEDO, 2007) fez uma análise das diferentes fases do desenvolvimento da produção de etanol de cana-de-açúcar, no Brasil, nos últimos trinta anos, abordando a evolução dos parâmetros tecnológicos e o aumento da competitividade. Além disto, avaliou as possibilidades de evolução pela adoção de melhorias contínuas e pelo aproveitamento da biomassa residual, através dos processos de hidrólise ou de gasificação, que podem levar à implementação de biorrefinarias.

Fatih Demirbas (FATIH DEMIRBAS, 2009) fez uma revisão sobre os processos de produção de biocombustíveis e sobre a importância futura das biorrefinarias, que são plantas que integram os processos de conversão de biomassa para a produção de combustíveis, energia elétrica e produtos químicos. Os processos analisados incluem: fracionamento, liquefação, pirólise, hidrólise, fermentação e gasificação. Neste estudo foram analisados os benefícios que poderiam ser obtidos com a diversificação de matérias-primas e produtos, através dos diversos níveis de integração.

Demirbas (DEMIRBAS, 2009) realizou uma revisão abordando os aspectos políticos e econômicos e os impactos ambientais do biodiesel e do etanol.

Eisentraut (EISENTRAUT, 2010) realizou um estudo com o objetivo de identificar oportunidades e barreiras para a futura produção de biocombustíveis de segunda geração e avaliar as condições necessárias para a implementação de uma indústria de biocombustíveis de segunda geração em diferentes condições econômicas e geográficas. Para isto, foram analisados oito países: México, Brasil, China, Índia, África do Sul, República dos Camarões, Tanzânia e Tailândia. O estudo também avaliou o potencial de utilização de resíduos agrícolas e florestais para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

Sims *et al.* (SIMS *et al.*, 2010) fizeram uma revisão sobre as tecnologias para produção de biocombustíveis de segunda geração e consideraram que as limitações dos biocombustíveis de primeira geração, com exceção do etanol de cana-de-açúcar, têm colocado em evidência os biocombustíveis de segunda geração, produzidos a partir de matérias-primas lignocelulósicas.

Naik *et al.* (NAIK *et al.*, 2010) realizaram uma revisão sobre a produção dos biocombustíveis de primeira e segunda geração, focada nas tecnologias mais eficientes em termos de custos e nos processos para a conversão de biomassa em biocombustíveis líquidos e em bioprodutos. Esta revisão teve maior interesse em alguns conceitos de biorrefinaria baseados na utilização de matérias-primas diferentes, com o objetivo de utilizá-las integralmente na produção de produtos químicos de maior valor agregado.

De Freitas e Kaneko (DE FREITAS e KANEKO, 2011) avaliaram a perspectiva de crescimento da demanda por etanol, no Brasil, com a introdução dos veículos "flex".

A Agência Internacional de Energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011a) construiu um roteiro para as tecnologias mais importantes para que se atinja uma concentração atmosférica de CO₂, em 2050, 50% menor do que a atual, identificando os objetivos tecnológicos, e as principais ações necessárias para expandir, de maneira sustentável, a produção e o uso de biocombustíveis.

Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012) realizou uma análise técnico-econômica da disponibilidade e da logística de transporte de resíduos de cana-de-açúcar e madeira de eucalipto, para o suprimento de uma planta de produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa, localizada na região sudeste do Brasil.

Bacovsky *et al.* (BACOVSKY *et al.*, 2013) compilou informações sobre 102 projetos de produção de biocombustíveis avançados que utilizam diversas tecnologias, em diversas escalas (piloto, demonstração e industrial) e em diversos países.

Sob o aspecto das tecnologias de gasificação:

Walter e Bajay (WALTER e BAJAY, 1992) analisaram as perspectivas de viabilização da cogeração e da geração elétrica independente nas usinas de açúcar e álcool, abordando os aspectos de economicidade, disponibilidade de tecnologia e experiências já viabilizadas e os interesses, tanto do setor sucro-alcooleiro quanto do setor elétrico.

Goldemberg (GOLDEMBERG, 2000) analisou o perfil de consumo de energia no Brasil e suas perspectivas para as próximas décadas. Nesta análise é ressaltada a importância da cogeração de eletricidade a partir de resíduos da cana-de-açúcar e estimado o potencial de geração de energia elétrica por tonelada de cana, com o uso de diversas tecnologias.

Macedo *et al.* (MACEDO *et al.*, 2001) avaliaram o potencial de utilização de resíduos de cana-de-açúcar, como palha e topo para geração de energia elétrica excedente na indústria sucro-alcooleira brasileira. Foram discutidas a utilização da tecnologia

BIG/GT⁸ como alternativa para produção de energia elétrica, as rotas de recuperação, qualidade, quantidade, potencial de recuperação e custo dos resíduos da colheita de cana-de-açúcar e a redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE) que poderia ser obtida.

Corrêa Neto (CORRÊA NETO, 2001) avaliou a viabilidade técnica e econômica de projetos de geração de energia elétrica que utilizem como combustível a biomassa produzida na indústria sucroalcooleira brasileira, como opção complementar à expansão do sistema elétrico brasileiro, através da venda desta energia para consumidores diretos ou concessionários distribuidores. A tecnologia analisada foi a de geração termelétrica com ciclo combinado, operando em cogeração, integrada a sistemas de gasificação de biomassa para a produção de gás combustível, com e sem adição de gás natural (BIG/GTCC⁹). A análise econômica foi feita através da modelagem e construção de curvas de economicidade do projeto, baseadas nos preços da energia elétrica e do gás natural e nos custos da biomassa retirada de forma mecanizada.

Souza e Azevedo (SOUZA e AZEVEDO, 2006) identificaram os entraves para a ampliação da oferta de excedentes de energia elétrica pelo setor sucro-alcooleiro utilizando cinco estudos de caso com usinas paulistas.

Ensinas *et al.* (ENSINAS *et al.*, 2007) analisaram a possibilidade de redução da demanda de vapor no processo de produção de açúcar e álcool e alternativas para o sistema de cogeração das usinas de açúcar e álcool objetivando o aumento da produção de energia elétrica excedente, inclusive através do processo de gasificação de bagaço de cana-de-açúcar. Entretanto, a possibilidade de utilização do gás excedente para produção de biocombustíveis de segunda geração não foi analisada.

Lora e Andrade (LORA e ANDRADE, 2009) realizaram uma revisão dos programas, projetos e tecnologias relacionadas ao uso de biocombustíveis no Brasil. Além disto, apresentaram uma avaliação da disponibilidade de biomassa e avaliaram o potencial de produção de energia elétrica para diversos setores agrícolas e industriais, o que resultou na estimativa do potencial técnico total de produção de energia elétrica, a partir de biomassa, no Brasil. Discutiram também o estado da arte das diferentes tecnologias de

⁸ Biomass Integrated Gasification / Gas Turbine (gasificação integrada de biomassa com turbina a gás).

⁹ Biomass Integrated Gasification / Gas Turbine Combined Cycle (gasificação integrada de biomassa e ciclo combinado com turbina a gás). A sigla BIGCC e esta se referem ao mesmo processo.

conversão de biomassa em eletricidade e descreveram algumas atividades de pesquisa e desenvolvimento que estão sendo desenvolvidas, nesta área, no Brasil.

Henriques (HENRIQUES, 2009) avaliou o potencial de geração de energia elétrica, no Brasil, através da gasificação de resíduos de biomassa e analisou o estado da arte da tecnologia de gasificação, seu amadurecimento e melhorias.

O Departamento de Energia (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010a, 2010b) dos Estados Unidos da América (EUA) promoveu uma atualização da sua base de dados sobre a indústria de gasificação. Esta base fornece um perfil das plantas de gasificação atualmente em operação ou construção e dos planos para construção de novas plantas no período de 2011 a 2016, além de informações sobre as tendências e motivações que afetam o crescimento desta indústria.

Hoffmann e Szklo (HOFFMANN, 2010; HOFFMANN e SZKLO, 2011) analisaram a maturidade técnica e os custos da tecnologia IGCC¹⁰, com e sem captura e armazenamento de carbono (CCS¹¹), a fim de verificar se esta tecnologia pode ser instalada em grande escala no curto prazo. O foco da análise de viabilidade técnica foi o processo de gasificação e na análise de custos foram revistos os custos relatados na literatura e em projetos planejados. Além disto, foi realizada a modelagem de custos para analisar a influência do risco tecnológico.

Bulushev e Ross (BULUSHEV e ROSS, 2011) realizaram uma revisão sobre as reações químicas e os catalisadores envolvidos nos processos de pirólise e gasificação de biomassa.

Kirkels e Verbong (KIRKELS e VERBONG, 2011) fizeram uma revisão sobre o desenvolvimento mundial da tecnologia de gasificação nos últimos 30 anos, com foco em gasificação de biomassa.

Dantas (DANTAS, 2013) analisou a atratividade econômica de rotas tecnológicas de aproveitamento de bagaço e de palha de cana-de-açúcar no horizonte temporal do início dos anos 2030. As rotas analisadas foram Ciclo Rankine para produção de eletricidade, gasificação de biomassa para produção de eletricidade (BIG/GTCC) e hidrólise enzimática para produção de etanol. A rota termoquímica para produção de etanol não foi avaliada.

¹⁰ Integrated Gasification Combined Cycle (gasificação integrada a um ciclo combinado).

¹¹ Carbon Capture and Storage (captura e armazenamento de carbono).

Ruiz *et al.* (RUIZ *et al.*, 2013) realizaram uma revisão sobre gasificação de biomassa para produção de energia elétrica com foco nas barreiras tecnológicas que precisam ser superadas para a disseminação deste processo.

Sob o aspecto da síntese de biocombustíveis líquidos:

Xiaoding *et al.* (XIAODING *et al.*, 1987) realizaram uma extensa revisão sobre síntese de alcoóis superiores a partir de gás de síntese, que aborda os diferentes tipos de catalisador, a influência das condições operacionais e os possíveis mecanismos envolvidos na reação.

De Aquino (DE AQUINO, 1998) estudou a influência de diferentes metais alcalinos (Li, Na, K e Cs) sobre a formação das fases ativas de catalisadores à base de cobalto e cobre e verificou o desempenho destes catalisadores na reação de hidrogenação do CO sob pressão de 50 bar.

Tijmensen *et al.* (TIJMENSEN *et al.*, 2002) realizaram uma revisão sobre a viabilidade técnica e econômica do processo de gasificação integrada de biomassa - Fischer-Tropsch (BIG-FT¹²), identificando as configurações mais promissoras e as áreas cujo desenvolvimento é essencial para a comercialização da tecnologia BIG-FT.

Phillips *et al.* (PHILIPS, 2007; PHILLIPS *et al.*, 2007) desenvolveram um conceito de processo de produção de etanol pela rota termoquímica, nos EUA, utilizando gasificação indireta e madeira como matéria-prima e avaliaram os custos envolvidos. Dutta e Phillips (DUTTA e PHILLIPS, 2009) fizeram um estudo semelhante utilizando gasificação direta e Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2010) realizaram uma análise similar utilizando um gasificador de leito de arraste. A metodologia utilizada incluiu o desenho de um fluxograma de processo a partir do qual foi realizado um balanço detalhado de massa e energia, com o simulador de processo Aspen Plus. Os dados obtidos a partir deste modelo foram utilizados para dimensionar os equipamentos necessários e estimar os custos de capital e de operação. Finalmente, estes custos foram utilizados para estimar o preço mínimo do etanol necessário para cobrir os custos da sua produção. A partir de 2011, Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011) reavaliaram o conceito proposto por Phillips *et al.* (PHILIPS, 2007; PHILLIPS *et al.*, 2007) e propuseram diversas melhorias no processo para produção de alcoóis através da rota termoquímica, utilizando a mesma metodologia para análise econômica proposta no

¹² Biomass Integrated Gasification - Fischer-Tropsch (gasificação integrada de biomassa e síntese de Fischer-Tropsch).

relatório de 2007. Entretanto, estes estudos foram realizados considerando que a planta estaria localizada nos EUA.

Robinson e Tatterson (ROBINSON e TATTERSON, 2007) avaliaram o retorno do investimento de plantas, localizadas nos EUA, com diferentes configurações obtidas através da combinação dos processos de gasificação de carvão e síntese de hidrocarbonetos líquidos pelo processo Fischer-Tropsch; e da geração de energia elétrica através da gasificação de carvão integrada a um ciclo combinado (IGCC). Neste estudo foram avaliados dois tipos de carvão e também foi considerada a possibilidade de utilização do CO₂, obtido como subproduto, na recuperação avançada de petróleo. Estes mesmos autores reavaliaram o retorno do investimento frente às mudanças relevantes ocorridas na economia mundial em 2008 (ROBINSON e TATTERSON, 2008).

Subramani e Gangwal (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008) realizaram uma revisão e uma avaliação crítica sobre diversas rotas catalíticas para a produção de alcoóis superiores a partir de gás de síntese, com ênfase no etanol. Neste trabalho foram revistos e discutidos a química e a termodinâmica do processo, os tipos de catalisadores desenvolvidos, os tipos de reatores utilizados e o estado atual da tecnologia.

A NSF¹³ e o DOE¹⁴ (TALMADGE, 2008) realizaram um seminário para articular especialistas de diversas áreas da química e emitir um relatório com uma análise extensa dos processos de produção de biocombustíveis a partir de lignocelulose, visando identificar as principais barreiras para a sua aplicação em larga escala.

Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2008) realizaram uma revisão sobre gasificação de biomassa e utilização de gás de síntese, relatando os avanços destas tecnologias e discutindo os aspectos técnicos críticos e as perspectivas para seu desenvolvimento.

Koch (KOCH, 2008) avaliou a produção de biocombustíveis a partir de biomassa lignocelulósica pela rota termoquímica, via gás de síntese. Os combustíveis estudados foram: mistura de alcoóis (principalmente etanol), diesel e gás de síntese e a matéria-prima avaliada foi resíduo de pinheiros do sul dos EUA. Para cada combustível foram avaliadas plantas com três capacidades distintas. O trabalho foi baseado no relatório de Philips *et al.* (PHILLIPS *et al.*, 2007) e utilizou a mesma metodologia.

¹³ National Science Foundation (agência federal independente do governo dos EUA que fornece fundos para pesquisa básica).

¹⁴ Department Of Energy (Departamento de Energia dos EUA).

He e Zhang (HE e ZHANG, 2008) publicaram um resumo sobre síntese de etanol a partir de gás de síntese, com foco no desenvolvimento do catalisador, abordando as diversas linhas de pesquisa e as vantagens e desvantagens de cada tipo de catalisador.

Egbebi (EGBEBI, 2008) avaliou o desempenho de catalisadores de hidrogenação de CO à base de Rh suportado em TiO₂ e promovido com Mn, Fe e Li.

Schuetzle *et al.* (SCHUETZLE *et al.*, 2008) reportaram o progresso e o estado do desenvolvimento das tecnologias de produção de álcool a partir de biomassa, com os seguintes objetivos: rever e avaliar as tecnologias de produção de alcoóis a partir de biomassa que estão sendo desenvolvidas atualmente, no mundo, e os projetos nesta área que foram estudados ou propostos no passado, na Califórnia (EUA); identificar oportunidades para novos projetos na Califórnia; e identificar os obstáculos para a implantação destes projetos.

Larson *et al.* (LARSON *et al.*, 2009) estudaram sistemas de gasificação de "switchgrass"¹⁵, em larga escala, para a produção de biocombustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch (diesel e gasolina), di-metil éter (DME) e hidrogênio, tendo a eletricidade como co-produto. A metodologia utilizada foi semelhante à metodologia utilizada por (PHILLIPS *et al.*, 2007) e consiste em desenhar um fluxograma de processo a partir do qual foi realizado um balanço detalhado de massa e energia com o simulador de processo Aspen Plus. Os dados obtidos a partir deste modelo foram utilizados para dimensionar os equipamentos necessários e estimar os custos de capital e de operação. Finalmente, estes custos foram utilizados para estimar o custo dos biocombustíveis produzidos e o preço mínimo de aquisição de um barril de petróleo, pelo refinador, que tornaria os biocombustíveis produzidos pelo processo competitivos frente aos derivados de petróleo. Os autores consideraram que a maioria das tecnologias necessárias para a utilização deste processo já foi comprovada comercialmente e que não há barreiras tecnológicas para as demais, sendo necessária apenas a sua comprovação em escala comercial.

Ely (ELY, 2009) estudou as rotas que poderiam ser utilizadas por uma biorrefinaria brasileira, utilizando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Foram estudadas as rotas tecnológicas que têm possibilidade de utilizar esse resíduo como principal matéria-prima e, através de um modelo, com base em um conjunto de variáveis

¹⁵ Grama encontrada na América do Norte e utilizada para pastagem, cujo nome científico é *Panicum Virgatum*.

econômicas e tecnológicas, foi identificada a rota mais interessante para cada região. Neste modelo, diferentes perfis de biorrefinarias são definidos e confrontados com diferentes regiões hipotéticas, as quais são caracterizadas pela combinação tanto de acesso a diferentes quantidades de matéria-prima quanto de tipos distintos de mercado consumidor. Ou seja, o trabalho estuda um modelo de competição e localização das principais rotas tecnológicas de biorrefinaria baseadas em bagaço de cana-de-açúcar, no Brasil. Porém, como não foram trabalhadas regiões reais, uma aplicação mais refinada do modelo não pode ser utilizada.

Bernardo Neto (BERNARDO NETO, 2009) analisou o aumento de eficiência energética e da produção de etanol resultante da integração do processo BIG/GT às unidades existentes de processamento de cana-de-açúcar, para vários cenários, utilizando bagaço e palha de cana-de-açúcar como insumo. Além disto, reportou o estado da arte das principais tecnologias de produção de biocombustíveis de segunda geração.

Fang *et al.* (FANG *et al.*, 2009) publicaram uma revisão sobre os processos de catálise heterogênea para a síntese de alcoóis superiores a partir de gás de síntese. O foco do trabalho são os progressos obtidos pelo grupo no desenvolvimento de três tipos de catalisadores: catalisadores à base de cobre modificados, catalisadores à base de sulfeto de molibdênio e catalisadores de carbetto metálico.

Christensen *et al.* (CHRISTENSEN *et al.*, 2009) investigaram a influência das condições de processo na síntese de alcoóis, a partir de gás de síntese, com catalisadores do tipo $K_2CO_3/Co/MoS_2/C$. O trabalho teve como foco o efeito da concentração de H_2S no gás de síntese, mas também investigou os efeitos da temperatura e das pressões parciais de H_2 e CO .

Buragohain *et al.* (BURAGOHAIN *et al.*, 2010) estudaram a otimização do processo de gasificação de biomassa para geração de energia elétrica e para a síntese de Fischer-Tropsch utilizando um modelo de equilíbrio não-estequiométrico (SOLGASMIX). Foram avaliados os produtos da gasificação obtidos em diferentes condições operacionais utilizando quatro variáveis: tipo de biomassa, razão ar/biomassa, temperatura de gasificação e fração de vapor no ar de gasificação. A performance da gasificação foi avaliada com base em quatro resultados: conteúdo de H_2 e CO no gás produzido, razão molar H_2/CO , poder calorífico inferior do gás produzido e eficiência do gasificador. Neste estudo, a síntese de alcoóis não foi avaliada. Porém, o modelo e a

metodologia utilizada podem ser estendidos para a otimização da gasificação de biomassa para outras aplicações.

Seabra *et al.* (SEABRA *et al.*, 2010) realizaram uma avaliação técnico-econômica dos efeitos das opções de uma refinaria centralizada de etanol celulósico e co-produtos com o agrupamento de usinas de cana-de-açúcar. Este estudo compara os resultados das avaliações técnico-econômicas das conversões bioquímica e termoquímica de resíduos de cana-de-açúcar considerando futuras plantas de conversão adjacentes a usinas de cana-de-açúcar, no Brasil. Para isto, o estudo de Philips *et al.* (PHILLIPS *et al.*, 2007) foi adaptado para refletir a composição da matéria-prima brasileira. Porém, este estudo considera que os custos de capital e de operação são iguais para plantas localizadas no Brasil e nos EUA, o que não costuma acontecer.

Swanson *et al.* (SWANSON *et al.*, 2010) realizaram uma análise técnico-econômica para comparar os custos de capital e de produção de dois cenários de produção de eletricidade e combustíveis líquidos, pelo processo Fischer-Tropsch, a partir da gasificação de palha de milho, nos EUA. No primeiro cenário foi utilizado um gasificador de leito fluidizado e no segundo um gasificador de leito de arraste.

Walter e Ensinas (WALTER e ENSINAS, 2010) conduziram uma análise preliminar da integração, em uma usina de etanol, da produção combinada de energia elétrica e biocombustíveis líquidos por duas rotas: termoquímica (Fischer-Tropsch) e bioquímica (hidrólise e fermentação), utilizando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Porém, a opção de produção de alcoóis pela rota termoquímica não foi analisada.

Xiao *et al.* (XIAO *et al.*, 2010) investigaram os efeitos do pré-tratamento com H_2 , CO e gás de síntese na atividade e seletividade de catalisadores do tipo K_2CO_3/MoS_2 na síntese de alcoóis superiores a partir de gás de síntese.

Zhang (ZHANG, 2010) realizou uma revisão sobre os desenvolvimentos tecnológicos da segunda geração de biocombustíveis automotivos gerados a partir de biomassa, via gás de síntese, apresentando algumas plantas de demonstração do processo de gasificação de biomassa.

Christensen *et al.* (CHRISTENSEN *et al.*, 2011) investigaram a influência da composição da carga e da presença de impurezas (NH_3 e H_2O) no desempenho dos catalisadores à base de MoS_2 durante o processo de síntese de alcoóis a partir de gás de síntese.

He e Zhang (HE e ZHANG, 2011) realizaram uma avaliação técnico-econômica da rota termoquímica de produção de etanol a partir de biomassa, em países desenvolvidos,

utilizando madeira, muito semelhante à realizada por Philips et al. (PHILIPS, 2007; PHILLIPS *et al.*, 2007).

Kou e Zhao (KOU e ZHAO, 2011) analisaram o efeito da utilização de alguns tipos de biomassa na produção de etanol pela rota termoquímica, nos EUA, em relação à utilização de apenas um tipo de biomassa, em termos de desempenho econômico, de emissão de gases de efeito estufa e do efeito de condições climáticas extremas sobre o suprimento de biomassa. Para isto, utilizaram o modelo desenvolvido por Philips *et al.* (PHILLIPS *et al.*, 2007).

Surisetty *et al.* (SURISSETTY *et al.*, 2011) realizaram uma revisão sobre os processos e catalisadores utilizados na síntese de alcoóis a partir de gás de síntese e sobre os mecanismos de reação envolvidos.

Villanueva Perales *et al.* (VILLANUEVA PERALES *et al.*, 2011) fizeram uma avaliação técnico-econômica da produção de alcoóis pela rota termoquímica, a partir de madeira, utilizando um gasificador de fluxo de arraste. Este estudo é semelhante ao realizado por Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2010).

Andersson *et al.* (ANDERSSON *et al.*, 2012) investigaram o efeito de condições de operação (velocidade espacial e temperatura) na distribuição de produtos para um catalisador do tipo K-Ni-MoS₂ utilizado para síntese de alcoóis a partir de gás de síntese.

Gonzalez *et al.* (GONZALEZ *et al.*, 2012) utilizaram o modelo desenvolvido por Phillips *et al.* (PHILLIPS *et al.*, 2007) para avaliar a influência do tipo de biomassa utilizado no desempenho econômico do processo de produção de etanol a partir de gás de síntese.

Surisetty *et al.* (SURISSETTY *et al.*, 2012) realizaram um estudo comparativo do desempenho de catalisadores de sulfeto de molibdênio modificado com potássio, promovido com níquel, cobalto e ródio e suportado em alumina ou carvão ativado na síntese de alcoóis a partir de gás de síntese.

Zaman e Smith (ZAMAN e SMITH, 2012) fizeram uma revisão sobre os catalisadores utilizados, os mecanismos envolvidos e a cinética da conversão de gás de síntese em alcoóis superiores através da utilização de catalisadores à base de MoS₂.

Reyes Valle *et al.* (REYES VALLE *et al.*, 2013) realizaram uma avaliação técnico-econômica da produção de etanol a partir de biomassa utilizando gasificação indireta com ar e vapor em leito fluidizado circulante e subsequente síntese catalítica com

catalisador patenteado. Porém, este estudo não avalia os custos para uma planta instalada no Brasil.

Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2013) desenvolveram um catalisador do tipo sulfeto de Ni-Mo-K dopado com nanotubos de carbono, para a conversão de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores com alta atividade e seletividade a etanol.

Diversos estudos para aproveitamento energético de biomassa analisaram a viabilidade técnico-econômica da rota bioquímica; da utilização da biomassa para produzir energia elétrica através da tecnologia BIG/GTCC; da utilização do processo Fischer-Tropsch para produção de combustíveis líquidos; e da utilização da rota termoquímica para produção de etanol e alcoóis superiores; inclusive utilizando dados de plantas-piloto nestas avaliações.

Entretanto, não foram encontrados estudos que analisassem a rota termoquímica de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol e alcoóis superiores, no Brasil, que considerassem a diferença entre os custos de capital e de operação dos diferentes locais de instalação e que incorporassem o estado da arte do processo reportado na literatura (DUTTA *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011), utilizando uma unidade de avaliação de catalisadores de alta capacidade, para desenvolvimento de catalisador para a produção de etanol a partir de tecnologia brasileira.

O presente estudo é original porque envolve a avaliação da rota termoquímica para produção de etanol e alcoóis superiores, a partir de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando uma unidade de avaliação de catalisadores de alta capacidade, para desenvolvimento de catalisador para a produção de etanol usando tecnologia brasileira. Este estudo consiste em avaliar se o etanol e os alcoóis superiores podem ser produzidos, no Brasil, de maneira economicamente viável, pela rota proposta.

Não é objetivo deste estudo comparar a rota termoquímica para produção de etanol e alcoóis superiores, a partir de bagaço de cana-de-açúcar, com outras rotas e sim avaliar a rota proposta, a partir do desenvolvimento de catalisadores usando tecnologia brasileira. Se aprofundar na comparação com outras rotas foge ao escopo deste estudo.

Neste estudo, o processo escolhido para realização da avaliação da rota termoquímica de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol e alcoóis superiores é baseado na conversão direta do gás de síntese em etanol e alcoóis superiores, com a utilização de um catalisador à base de MoS₂. Esta escolha foi baseada na avaliação de diversos especialistas que consideram esta rota mais promissora (FANG *et al.*, 2009; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; SURISSETTY *et al.*, 2011).

A tese está dividida em 4 capítulos.

No primeiro capítulo são discutidas as rotas para o aproveitamento energético do bagaço. As rotas analisadas são a rota bioquímica para produção de etanol e a rota de gasificação para produção de energia elétrica, para produção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch e para produção de etanol e alcoóis superiores.

No segundo capítulo são descritos os experimentos realizados para o desenvolvimento de catalisador para a produção de etanol e alcoóis superiores a partir de gás de síntese e reportados os resultados alcançados. Estes experimentos foram realizados sob a orientação do autor, com a colaboração de sua equipe de trabalho na Petrobras, através de um contrato com uma empresa especializada em testes de catalisadores. Ou seja, as formulações dos catalisadores e as condições de teste foram definidas pelo autor, após discussões com sua equipe na Petrobras, e repassadas para a empresa contratada, que preparou os catalisadores, realizou os experimentos e forneceu os dados experimentais obtidos.

No terceiro capítulo é descrita a metodologia utilizada para a avaliação. Esta metodologia compreende a definição das bases de projeto, a elaboração do fluxograma de processo, a simulação computacional do processo, a estimativa dos custos de capital e operacional e a análise do fluxo de caixa descontado para a determinação do preço mínimo de venda do etanol.

No quarto capítulo, a metodologia descrita é aplicada na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica, utilizando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Além disto, é realizada uma análise de sensibilidade para verificar a influência dos diversos fatores no preço mínimo de venda do etanol e uma avaliação do preço mínimo de venda do etanol em diversos cenários.

Por último, são apresentadas as principais conclusões da tese e algumas recomendações para estudos futuros.

Esta tese traz ainda, em seu anexo, os resultados da análise de fluxo de caixa descontado para o caso base brasileiro do processo para produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica.

1 DISCUSSÃO DAS ROTAS PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BAGAÇO

Atualmente, o procedimento mais utilizado para aproveitamento energético do bagaço de cana-de-açúcar nas usinas brasileiras de açúcar e álcool é a queima em caldeiras para geração de vapor e energia elétrica (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012; SEABRA *et al.*, 2010). As duas principais rotas alternativas para aproveitamento energético do bagaço são a bioquímica, que se baseia no pré-tratamento da biomassa, na hidrólise, na fermentação e na destilação, para separação do etanol obtido dos co-produtos; e a termoquímica, que se baseia na gasificação da biomassa, na limpeza dos gases obtidos e na sua utilização para produzir energia elétrica ou sintetizar combustíveis que, finalmente, podem ser separados, de acordo com a aplicação. Estes processos alternativos serão discutidos nas próximas seções.

1.1 ETANOL PELA ROTA BIOQUÍMICA

A rota bioquímica de produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar (ou outras fontes de biomassa) se baseia no pré-tratamento, hidrólise e fermentação do bagaço e, finalmente, na destilação para separação do etanol obtido dos co-produtos (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; REFAAT, 2012). A Figura 1 mostra um esquema com as principais etapas do processo bioquímico de conversão de materiais lignocelulósicos em etanol e co-produtos.

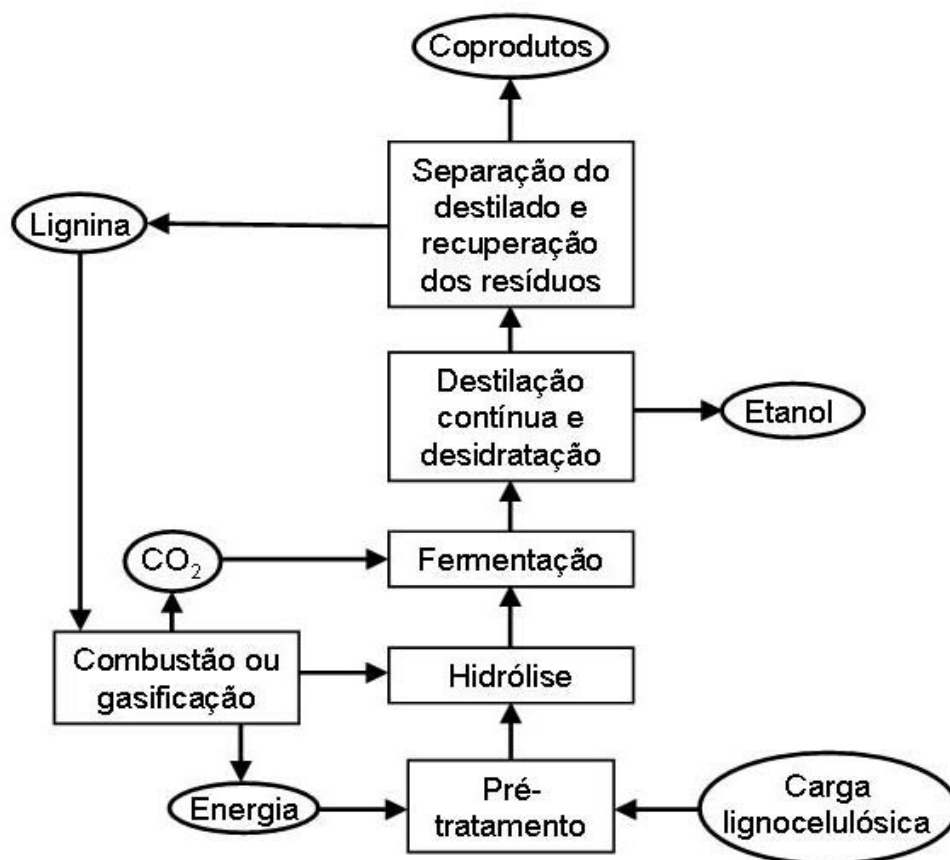


Figura 1 - Etapas do processo bioquímico de conversão de materiais lignocelulósicos em etanol e co-produtos - adaptado de Limayen e Ricke (LIMAYEM e RICKE, 2012)

Atualmente, de acordo com Bacovsky (BACOVSKY *et al.*, 2013), apesar de existirem inúmeras plantas-piloto e de demonstração para avaliação da rota bioquímica de produção de etanol, existe apenas uma planta em escala industrial que produz etanol a partir de palha de trigo e cana-do-reino¹⁶ (BETA RENEWABLES, 2013). Porém, esta planta, com previsão de produzir 49 x 10⁶ L/a de etanol, ainda está em fase de comissionamento (SCHILL, 2013).

A composição química de materiais lignocelulósicos é um fator importante para a produção de etanol pela rota bioquímica. Esta composição varia bastante em função da genética, de influências ambientais e de interações entre estes fatores. Uma composição típica de materiais lignocelulósicos é: 48 % em massa de carbono, 6 % em massa de

¹⁶ Arundo donax.

hidrogênio e 45 % em massa de oxigênio, sendo que materiais inorgânicos costumam estar presentes em pequena quantidade ¹⁷ (BALAT, 2011). Outro fator muito importante para a produção de etanol por esta rota é a composição estrutural dos materiais lignocelulósicos, que são formados, principalmente, por celulose (30 % a 50 % em massa), hemicelulose (15 % a 35 % em massa) e lignina (10 % a 20 % em massa) (LIMAYEM e RICKE, 2012).

A celulose é um longo polímero linear da glicose, que é um monossacarídeo que contém 6 átomos de carbono. Quando hidrolisado, este polissacarídeo é decomposto em moléculas de glicose. Já a hemicelulose é um polímero curto e altamente ramificado formado por moléculas de monossacarídeos de 5 e 6 átomos de carbono (pentoses e hexoses, respectivamente). Os monossacarídeos presentes neste polissacarídeo são a xilose e a arabinose, com 5 átomos de carbono, e a galactose, a glicose e a manose, com 6 átomos de carbono. A lignina, por sua vez, é um polímero aromático rígido composto por 3 monômeros fenólicos do álcool fenil propiônico que formam uma matriz complexa. A lignina é responsável pela resistência dos compostos lignocelulósicos aos tratamentos bioquímicos. A celulose e a hemicelulose respondem por aproximadamente 70 % da composição da biomassa e estão fortemente ligadas à lignina através de ligações covalentes e de hidrogênio, formando uma estrutura robusta e resistente a tratamentos (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; MUFFLER *et al.*, 2011; REFAAT, 2012).

Como a celulose e a hemicelulose podem ser hidrolisadas ¹⁸ fornecendo açúcares que, por sua vez, podem ser fermentados para produzir etanol, na rota bioquímica, o rendimento de etanol de uma determinada biomassa está diretamente relacionado ao seu conteúdo de açúcar, celulose e hemicelulose (BALAT, 2011). Já a lignina, que não pode ser utilizada para a produção de etanol por esta rota, pode ser queimada e convertida em vapor e eletricidade (LIMAYEM e RICKE, 2012; MUFFLER *et al.*, 2011; REFAAT, 2012) ¹⁹.

¹⁷ A Tabela 6 mostra exemplos da composição química de material lenhoso e de dois tipos de bagaço de cana-de-açúcar.

¹⁸ Processo também conhecido por sacarificação.

¹⁹ Recentemente, o interesse na transformação da lignina por outras rotas biológicas tem aumentado, devido à possível utilização dos produtos de sua degradação biológica como base para a indústria química (MUFFLER *et al.*, 2011).

O pré-tratamento é uma operação fundamental para a otimização da hidrólise e das etapas posteriores, facilitando o acesso das enzimas aos polissacarídeos presentes na biomassa. Um pré-tratamento muito brando pode resultar num produto mais resistente à hidrólise e um pré-tratamento muito severo pode resultar na formação de compostos tóxicos, que podem inibir o metabolismo dos microorganismos. Os principais tipos de pré-tratamento são físicos (por exemplo, cominuição), físico-químicos (por exemplo, explosão por vapor / autohidrólise e hidrotermólise), químicos (por exemplo, tratamento alcalino, tratamento ácido diluído, utilização de agentes oxidantes e solventes orgânicos) e biológicos (utilização de microorganismos para degradar a lignina) (BALAT, 2011; MUFFLER *et al.*, 2011).

O processo de conversão dos polissacarídeos presentes no material lignocelulósico em monossacarídeos, que vão alimentar o processo de fermentação para produção de etanol, é conhecido como hidrólise ou sacarificação. Os métodos de hidrólise podem ser divididos em hidrólise química e hidrólise enzimática (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; MUFFLER *et al.*, 2011):

- Hidrólise química: Caracteriza-se pela exposição do material lignocelulósico a um produto químico. Neste processo, o pré-tratamento e a hidrólise podem ocorrer num mesmo reator. Os produtos químicos mais utilizados são os ácidos, principalmente o ácido sulfúrico, que pode ser utilizado diluído (1 % a 3 %) ou concentrado. A hidrólise com ácido diluído pode levar à degradação das pentoses e hexoses liberadas diminuindo o rendimento de açúcares do processo e formando compostos tóxicos que podem prejudicar a etapa subsequente de fermentação. Já a hidrólise com ácido concentrado é mais utilizada, apesar da necessidade de grandes quantidades de ácido, porque leva a uma degradação menor dos açúcares e a uma menor produção de inibidores;
- Hidrólise enzimática: Está sendo desenvolvida para contornar o problema de degradação dos açúcares que ocorre na hidrólise ácida. Neste processo são utilizadas enzimas para a quebra dos polissacarídeos em seus monômeros. A celulase, por exemplo, é uma enzima capaz de converter a celulose em glicose com 100% de seletividade. Já a quebra da hemicelulose em seus monômeros requer uma mistura complexa de enzimas, o que dificulta o desenvolvimento deste processo.

Os processos de pré-tratamento e hidrólise devem ser projetados para otimizar o processo de fermentação, que pode receber como carga açúcares com 5 ou 6 átomos de

carbono, provenientes da hidrólise de hemicelulose (formada por monossacarídeos com 5 e 6 átomos de carbono) ou de celulose (formada por monossacarídeos com 6 átomos de carbono).

O processo de fermentação requer a presença de microorganismos para fermentar os açúcares em etanol ou outros produtos. Este processo vem sendo utilizado nas indústrias de cerveja e vinho por milhares de anos convertendo hexoses, principalmente a glicose, em etanol, com a utilização do microorganismo *Saccharomyces Cerevisiae*. Porém, este microorganismo é incapaz de fermentar pentoses (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; REFAAT, 2012). Entretanto, existem leveduras capazes de fermentar as pentoses, como por exemplo, a *Pichia stipitis* (BALAT, 2011; REFAAT, 2012).

A fermentação pode ser conduzida nos seguintes tipos de reatores (BALAT, 2011):

- Batelada: É o reator mais simples e consiste na inoculação de uma determinada quantidade de hidrolisado com microorganismos que conduzem a fermentação;
- Semi-batelada: Este tipo de reator é muito usado em aplicações industriais. Neste processo, os nutrientes são adicionados ao reator enquanto o produto permanece no reator. Suas principais vantagens em relação ao reator em batelada são a possibilidade de aumentar a concentração máxima viável de células, aumentar o tempo de vida da cultura e permitir que seja obtida uma concentração maior de produto no meio reacional;
- Contínuo: Neste reator, a carga é alimentada continuamente num vaso agitado contendo os microorganismos e o produto é retirado por cima. A produtividade destes reatores pode ser cerca de 3 vezes maior do que a dos reatores em batelada.

A escolha do melhor processo depende, principalmente, das características cinéticas do microorganismo utilizado e do tipo de hidrolisado, além de considerações de ordem econômica (BALAT, 2011).

As principais abordagens para a condução dos processos de hidrólise e fermentação são (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; MUFFLER *et al.*, 2011; PEREIRA JR. *et al.*, 2008; REFAAT, 2012):

- Hidrólise e fermentação separadas: É o processo mais antigo. Neste processo, a hidrólise e a fermentação da celulose são conduzidas em etapas separadas e consecutivas do processo de produção de etanol. A vantagem deste processo é a possibilidade de conduzir cada etapa em condições ótimas, já que a temperatura

ótima do processo de sacarificação é de 50 °C e a temperatura ótima do processo de fermentação é de 35 °C. A principal desvantagem deste processo é a baixa eficiência da hidrólise enzimática da celulose, realizada pela celulase, quando este processo ocorre na presença da glicose, que é liberada durante a hidrólise;

- Sacarificação e fermentação simultâneas: Neste processo, a hidrólise enzimática da celulose e a fermentação da glicose ocorrem no mesmo reator. Esta abordagem contorna o problema da inibição da celulase pela presença de glicose, uma vez que ao mesmo tempo em que a glicose é formada no processo de hidrólise ela é consumida pelo processo de fermentação. Este processo apresenta uma taxa de hidrólise maior, utiliza menor quantidade de enzima, fornece rendimentos maiores de etanol, reduz o risco de contaminação o tempo de processamento e o volume dos reatores, quando comparado com o processo de hidrólise e fermentação separadas, sendo considerado uma tecnologia promissora para a produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos. A principal desvantagem deste processo é a necessidade de conduzir a sacarificação e a fermentação na mesma temperatura;
- Bioprocessamento consolidado²⁰ ou conversão microbiana direta²¹: É a concepção de processo mais avançada. Este processo combina em uma só etapa a produção de celulase, a hidrólise da celulose e a fermentação das hexoses (podendo incluir também a fermentação das pentoses) reduzindo o número de reatores, simplificando a operação e reduzindo o custo de produtos químicos. Entretanto, o desenvolvimento deste processo depende de avanços no ramo da biologia molecular que permitam o desenvolvimento de microorganismos que expressem diversas atividades, como a produção de enzimas capazes de hidrolisar a celulose e a capacidade de fermentar a glicose.

Após a fermentação é necessário separar o etanol formado da água e dos resíduos do processo. Geralmente, isto é realizado em uma coluna de destilação fracionada. Como o etanol forma um azeótropo com a água, a destilação fracionada fornece uma mistura de etanol e água a uma concentração máxima de 95,6 % em peso de etanol (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012), conhecida como etanol hidratado. A obtenção de etanol anidro é possível através do processo de destilação azeotrópica, quando um terceiro

²⁰ Consolidated Bioprocessing ou CBP.

²¹ Direct Microbial Conversion ou DMC.

componente, como o benzeno, por exemplo, é adicionado, formando um azeótropo ternário que tem um ponto de ebulição mais baixo e pode ser separado do etanol (CHIANESE e ZINNAMOSCA, 1990).

Um dos principais desafios para a viabilização da rota bioquímica é a dificuldade de romper a estrutura dos materiais lignocelulósicos, já que os polissacarídeos presentes nestes materiais (celulose e hemicelulose) estão ligados à lignina por fortes ligações covalentes e de hidrogênio. Além disto, a celulose possui uma estrutura cristalina e compacta. Estas características impedem o acesso das enzimas aos polissacarídeos (BALAT, 2011; LIMAYEM e RICKE, 2012; REFAAT, 2012). O pré-tratamento é considerado uma das etapas mais caras da conversão de biomassa em açúcares fermentáveis e o desenvolvimento de pré-tratamentos economicamente viáveis é um dos grandes desafios da rota bioquímica de produção de etanol (BALAT, 2011; CHENG e TIMILSINA, 2011; REFAAT, 2012).

Outro desafio é a variação da composição da biomassa, que depende, entre outros fatores, da espécie e da localização geográfica, sendo necessário otimizar o pré-tratamento para cada carga (LIMAYEM e RICKE, 2012; MUFFLER *et al.*, 2011). Uma linha de pesquisa que pode ajudar na solução destes problemas é o desenvolvimento de plantas geneticamente modificadas que possuam mais celulose e menos lignina em sua composição (CHENG e TIMILSINA, 2011).

Além disto, o alto custo da celulase em comparação com a amilase (utilizada na produção de etanol a partir de amido) afeta a economicidade deste processo. É necessário desenvolver microorganismos que gerem celulase com alta eficiência e, consequentemente, menor custo (CHENG e TIMILSINA, 2011; REFAAT, 2012), já que o custo das enzimas responde por uma parte significativa do custo do processo (CHENG e TIMILSINA, 2011; KAZI *et al.*, 2010; REFAAT, 2012).

Apesar da fermentação da glicose (principal produto da hidrólise da celulose) para produção de etanol já ser um processo maduro, a fermentação da xilose (principal produto da hidrólise da hemicelulose) ainda está em desenvolvimento. O desenvolvimento da co-fermentação da glicose e da xilose através da utilização de microorganismos geneticamente modificados também poderia reduzir o custo da rota bioquímica (CHENG e TIMILSINA, 2011).

De acordo com Cheng e Timilsina (CHENG e TIMILSINA, 2011) e Refaat (REFAAT, 2012), as principais barreiras para a comercialização da rota bioquímica de produção de

etanol são o alto custo do pré-tratamento, das enzimas utilizadas na hidrólise e da conversão das pentoses em etanol.

1.2 GASIFICAÇÃO

A gasificação é um processo termoquímico de oxidação parcial²² no qual substâncias que contêm carbono em sua composição (como por exemplo, biomassa, carvão, coque etc.) são convertidas em uma mistura de gases através da reação com um agente gasificador que contém oxigênio, como por exemplo, ar, vapor, o próprio oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) etc. O gás resultante é formado principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), mas possui concentrações menores de outros gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e água. Este gás é conhecido como gás de síntese por ser utilizado para a síntese de diversos combustíveis ou produtos químicos, como ilustrado na Figura 2, mas também pode ser utilizado diretamente como combustível em turbinas ou motores a gás.

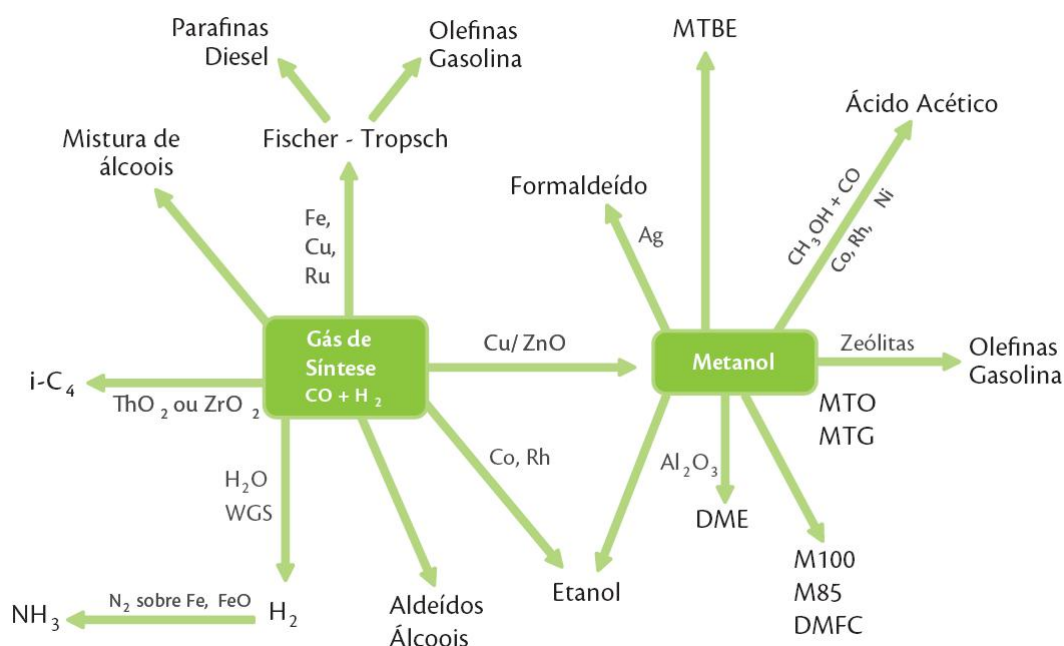


Figura 2 - Rotas potenciais a partir de gás de síntese (SOUSA-AGUIAR e DA SILVA, 2010)

²² O processo de oxidação parcial é um processo de oxidação em que o oxigênio está presente em quantidades subestequiométricas.

Dependendo do agente gasificador, da substância gasificada e do tipo de gasificador, o gás de síntese pode conter também nitrogênio (N_2 - quando o ar é utilizado como agente gasificador) cinzas, alcatrão, particulados, compostos de sódio, potássio, halogênios, gás sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3). Os teores de alcatrão e particulados dependem principalmente do tipo de gasificador utilizado enquanto os teores dos outros contaminantes dependem do agente gasificador e da substância gasificada. O processo de gasificação ocorre a altas temperaturas ($500^{\circ}C$ a $1400^{\circ}C$) e pressões que variam da pressão atmosférica até 3,3 MPa (DANTAS, 2013; HENRIQUES, 2009; HOFFMANN, 2010; MORRIN *et al.*, 2012; RUIZ *et al.*, 2013; SZKLO e SCHAEFFER, 2006; WANG *et al.*, 2008).

A gasificação em larga escala para cogeração de calor e energia elétrica ou para a síntese de combustíveis e produtos químicos é um dos principais caminhos para a utilização sustentável da biomassa. Entretanto, apesar da gasificação de produtos de origem fóssil, como carvão e coque de petróleo, já ser utilizada em escala comercial, os projetos de gasificação de biomassa continuam na escala piloto ou de demonstração (HEYNE *et al.*, 2013). Isto ocorre porque a gasificação de biomassa é uma tecnologia mais complexa que ainda não atingiu a sua maturidade. Portanto, sua utilização está sujeita a maiores riscos (KIRKELS e VERBONG, 2011; RUIZ *et al.*, 2013).

De acordo com o National Energy Technology Laboratory (NETL) dos EUA (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010a), em 2010, existiam 144 plantas de gasificação operando no mundo, com um total de 412 gasificadores (incluindo os equipamentos de reserva), com capacidade para gerar 70.817 Megawatts térmicos (MW_{th}^{23}) de gás de síntese. Destas, 9 plantas, com 9 gasificadores operavam com biomassa como carga, com capacidade para gerar 373 MW_{th} , o que corresponde a 0,5% da capacidade total de produção de gás de síntese. Já o carvão respondia por 51% da capacidade total de produção de gás de síntese (36.315 MW_{th}), o petróleo por 25% (17.938 MW_{th}) e o gás natural por 22% (15.281 MW_{th}). O gás de síntese produzido nas 144 plantas foi utilizado para produzir produtos químicos (45%), combustíveis líquidos para transporte (38%), energia elétrica (11%) e combustíveis gasosos (6%). Para 2013, está prevista a partida de duas plantas de gasificação que processarão biomassa, em escala de desenvolvimento, sendo uma para produção de combustíveis líquidos e outra

²³ MW_{th} é uma medida da energia térmica contida no gás de síntese e é utilizada para medir a capacidade de plantas de gasificação, uma vez que a composição dos gases varia de uma planta para outra.

para síntese de produtos químicos (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010b).

As tecnologias de gasificação podem ser divididas, segundo o tipo de leito utilizado, em 3 principais categorias:

- Gasificadores de Leito Fixo: Neste tipo de gasificador o movimento do combustível se dá pela ação da força da gravidade²⁴. A maior parte dos gasificadores em operação utiliza esta tecnologia (77,5%), sendo este tipo de gasificador mais apropriado para unidades de pequena capacidade (HENRIQUES, 2009). Os gasificadores de leito fixo podem ser subdivididos em co-corrente e contra-corrente. Nos gasificadores co-corrente o oxidante é introduzido pela parte de cima do reator, enquanto nos gasificadores contra-corrente o oxidante é introduzido pela parte de baixo do reator (BRIDGWATER, 2003; DANTAS, 2013; HENRIQUES, 2009; HOFFMANN, 2010; RUIZ *et al.*, 2013);
- Gasificadores de Leito Fluidizado: Os gasificadores de leito fluidizado operam com um leito suspenso por um fluxo de gás oxidante, que é injetado pela parte inferior do reator. Este leito é composto de partículas de combustível e material inerte. Este tipo de reator promove uma mistura homogênea do gás com os sólidos favorecendo os processos de transferência de massa e energia e a obtenção de um perfil de temperatura mais uniforme. Os reatores de leito fluidizado são mais indicados para instalações de grande capacidade e podem ser de leito borbulhante, quando o gás atravessa o leito a uma velocidade mais baixa, ou circulante, quando o gás atravessa o leito a uma velocidade suficiente para movê-lo através de um circuito (BRIDGWATER, 2003; DANTAS, 2013; HENRIQUES, 2009; HOFFMANN, 2010; RUIZ *et al.*, 2013). Um caso particular dos reatores de leito fluidizado circulante são os reatores de leito fluidizado circulante duplo. No primeiro reator destes gasificadores ocorre a pirólise da carga que é aquecida por um material inerte, como areia, que vem do segundo reator, onde o calor é gerado através da queima do coque gerado no primeiro reator. Este tipo de gasificador é utilizado para produzir um gás de síntese com poder calorífico mais alto do que o que pode ser obtido com um

²⁴ O movimento do combustível (leito do reator) se dá em velocidades muito baixas, por isto o reator é chamado de leito fixo. Alguns autores chamam este tipo de reator de leito móvel (RUIZ *et al.*, 2013).

gasificador de leito único (BRIDGWATER, 2003; RUIZ *et al.*, 2013). Os reatores de leito fluidizado podem ainda ser operados a pressão atmosférica (mais utilizados) ou pressurizados, para facilitar a utilização do gás gerado em turbinas a gás (BRIDGWATER, 2003; DANTAS, 2013; HENRIQUES, 2009; HOFFMANN, 2010; RUIZ *et al.*, 2013). A temperatura típica de operação destes gasificadores é de 800°C a 1000°C, para prevenir o acúmulo de cinzas. Portanto, estes reatores não costumam ter problemas para processar combustíveis com altos teores de cinzas. Outra vantagem deste tipo de reator é que ele permite a gasificação de diferentes tipos de carga, o que o torna um dos tipos mais adequados para a gasificação de biomassa, cuja composição pode variar ao longo do ano, de acordo com as safras (RUIZ *et al.*, 2013);

- Gasificadores de Leito de Arraste: Nos gasificadores de leito de arraste, partículas pequenas ($<75\ \mu\text{m}$) são alimentadas pela parte superior do reator, em co-corrente com o gás oxidante que é injetado a alta velocidade. Estes gasificadores são mais complexos e caros e só são utilizados em unidades de alta capacidade (HOFFMANN, 2010; RUIZ *et al.*, 2013). Este é o tipo de gasificador preferido em plantas de gasificação integradas a ciclos combinados (IGCC)²⁵. A temperatura de operação é de cerca de 1400°C e a pressão de operação varia de 2 a 7 MPa (RUIZ *et al.*, 2013).

Os gasificadores podem, ainda, ser classificados de acordo com o poder calorífico do gás gerado (DANTAS, 2013; RUIZ *et al.*, 2013). Neste caso, os gases são classificados como de baixo poder calorífico (menor que 5 MJ/Nm³), médio poder calorífico (entre 5 MJ/Nm³ e 10 MJ/Nm³) e alto poder calorífico (entre 10 MJ/Nm³ e 40 MJ/Nm³) (DANTAS, 2013).

Os gasificadores também podem ser classificados de acordo com o agente gasificador utilizado, que pode ser ar, vapor, O₂, CO₂ ou uma mistura destes gases. A gasificação com ar possui um custo menor e é mais comum, entretanto, o poder calorífico do gás gerado também é menor em comparação com a gasificação com O₂ ou vapor, devido à presença de nitrogênio. A presença de nitrogênio também reduz a eficiência e aumenta os custos de processos químicos à jusante do gasificador, uma vez que o nitrogênio é um gás inerte²⁶. A gasificação com vapor produz um gás de médio poder calorífico e

²⁵ Esta tecnologia será discutida na seção 1.2.1.

²⁶ Uma exceção é a síntese de amônia, onde o nitrogênio é utilizado no processo (BRIDGWATER, 2003)

seu custo está situado entre o custo da gasificação com ar e com O₂. Já a gasificação com O₂ tem um custo mais elevado e produz um gás com maior poder calorífico (BRIDGWATER, 2003; DANTAS, 2013; RUIZ *et al.*, 2013).

Outra forma de classificar os gasificadores é em relação à sua pressão de operação (pressão atmosférica ou pressurizado). Os gasificadores pressurizados são mais eficientes do que os que operam a pressão atmosférica, mas seu custo é mais elevado. Este tipo de gasificador é mais utilizado quando é necessária uma pressão mais alta a jusante, como no caso de turbinas a gás (DANTAS, 2013; RUIZ *et al.*, 2013).

Os gasificadores podem, também, ser divididos de acordo com a sua fonte de calor, em (RUIZ *et al.*, 2013):

- Diretos: O calor necessário para as reações de gasificação vem da combustão parcial da própria carga;
- Indiretos: O calor necessário para as reações de gasificação vem de uma fonte externa.

A escolha do melhor gasificador em função da biomassa e da capacidade da planta não é um procedimento sistematizado, uma vez que os diversos tipos de gasificadores estão em estágios de desenvolvimento diferentes (KIRKELS e VERBONG, 2011; RUIZ *et al.*, 2013). A Tabela 1 traz um resumo das principais características das tecnologias de gasificação de carvão e biomassa (KIRKELS e VERBONG, 2011).

Tabela 1 - Principais características das tecnologias de gasificação de carvão e biomassa (KIRKELS e VERBONG, 2011)

	<i>Gasificação de carvão</i>	<i>Gasificação de biomassa</i>
Tecnologia recomendada	Fluxo de arraste	Leito fixo contracorrente (unidades pequenas, principalmente para produção de calor); leito fixo co-corrente (unidades pequenas, principalmente para produção de energia elétrica); leito fluidizado circulante (unidades grandes); Fluxo de arraste (unidades grandes para produção de combustíveis e produtos químicos)
Principais aplicações (nichos)	Fischer-Tropsch (África do Sul); IGCC; poligeração em refinarias; amônia e metanol (China)	Produção de calor; cogeração; cocombustão; IGCC (em estágio de pesquisa); Produção de combustíveis e produtos químicos (em estágio de pesquisa); eletrificação rural em países em desenvolvimento; gasificação de resíduos
Escala	100 a 1.000 MW _{th}	0,05 a 10 MW _{th}
Principais fornecedores de tecnologia	Lurgi, General Electric, Shell	Diversos
Países dominantes	EUA, Alemanha e China	EUA, Finlândia, Suécia, Alemanha, Áustria; Japão (gasificação de resíduos); China e Índia (unidades pequenas)

A operação de um gasificador de biomassa é complexa porque depende de variáveis de difícil controle, como por exemplo, a uniformidade da biomassa, que afeta principalmente os gasificadores de fluxo de arraste (HEYNE *et al.*, 2013). Além disto, a presença de alcatrão no gás de síntese gerado é uma das principais barreiras tecnológicas para o desenvolvimento da gasificação de biomassa já que muitas das tecnologias de remoção de alcatrão ainda estão em fase de desenvolvimento (RUIZ *et al.*, 2013). Este problema é mais pronunciado nos gasificadores de leito fixo e de leito fluidizado (HEYNE *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2008).

A tolerância dos equipamentos a jusante da planta de gasificação aos diversos tipos de contaminantes irá determinar os processos de limpeza do gás que serão utilizados para enquadrá-lo na especificação necessária. Gases que serão utilizados diretamente em queimadores podem conter mais contaminantes, enquanto gases que serão utilizados em motores ou turbinas devem conter um teor menor de contaminantes. Além disto, gases que passarão por processos catalíticos devem passar por processos de limpeza que removam os contaminantes que podem prejudicar a ação dos catalisadores ou desfavorecer as reações desejadas.

Os processos que podem ser utilizados para evitar a formação ou remover contaminantes do gás de síntese, como alcatrão, particulados etc. podem ser divididos em processos primários e secundários. Os processos primários acontecem dentro do gasificador, através do desenho adequado do gasificador, do controle das variáveis operacionais e da utilização de aditivos e catalisadores que reduzem a formação de alcatrão. Já os processos secundários acontecem durante a limpeza do gás de síntese após o processo de gasificação (RUIZ *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2008).

A limpeza do gás de síntese pode ser realizada a frio (também conhecida como limpeza úmida) ou a quente (também conhecida como limpeza a seco). A limpeza a frio envolve o uso de equipamentos como ciclones, filtros, precipitadores eletrostáticos, lavadores de gases etc. A limpeza a quente tem a vantagem de permitir o uso direto do gás de síntese em processos que exigem altas temperaturas sem a necessidade de resfriamento e posterior reaquecimento, reduzindo o custo de equipamentos e aumentando a eficiência energética. Porém, esta tecnologia ainda está em estágio de desenvolvimento (GRAY *et al.*, 2010; HOFFMANN, 2010; RUIZ *et al.*, 2013; TALMADGE, 2008; TIJMENSEN *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2008).

Outras importantes barreiras tecnológicas para o desenvolvimento da gasificação de biomassa são o pré-tratamento da carga, a alimentação e a variação da composição da carga de gasificadores de fluxo de arraste, a pressurização de gasificadores indiretos, a complexidade do "scale-up" de gasificadores de leito fluidizado circulante duplo e a operação de gasificadores de leito fluidizado com O₂ (HEYNE *et al.*, 2013).

Portanto, a escolha do tipo de gasificador de biomassa a ser empregado em uma determinada aplicação deve ser realizada caso a caso, com base em uma análise técnico-econômica.

Neste estudo, o gasificador escolhido para realização da avaliação de viabilidade da rota termoquímica de aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol

e alcoóis superiores é do tipo leito fluidizado circulante duplo, com aquecimento indireto por vapor d'água. A gasificação em leito fluidizado circulante duplo foi escolhida com base em análises técnico-econômicas que demonstraram que este processo apresenta vantagens econômicas em relação à gasificação em leito de arraste (DUTTA *et al.*, 2010). Estas vantagens econômicas se devem às características dos reatores de leito fluidizado, conforme discutido anteriormente, ou seja, capacidade de processar combustíveis com alto teor de cinzas e de gasificar diferentes tipos de carga. O processo de gasificação indireta com vapor também se mostrou mais vantajoso do que o processo de gasificação direta com O_2 (DUTTA e PHILLIPS, 2009). Isto ocorreu devido ao menor custo de capital do processo de gasificação indireta com vapor em relação à gasificação direta com O_2 , já que no primeiro caso não é necessária uma unidade de separação de ar para obtenção do O_2 .

O processo de produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica será discutido em detalhes na seção 3.2.

Nas próximas seções serão discutidas as aplicações do gás de síntese para geração de energia elétrica (IGCC) e para geração de combustíveis líquidos (processo Fischer-Tropsch) e síntese de etanol e alcoóis superiores.

1.2.1 IGCC

A tecnologia IGCC compreende a gasificação do combustível (carvão, biomassa, coque etc.), a limpeza do gás de síntese obtido e a sua utilização em um ciclo combinado para geração de energia elétrica. Ou seja, a utilização do gás de síntese como combustível para uma turbina a gás que gera energia elétrica e, em seguida, o aproveitamento do calor residual dos gases exaustos da turbina a gás para geração de vapor (em uma caldeira recuperadora de calor) que é então utilizado em uma turbina a vapor que gera energia elétrica adicional (CORMOS, 2012; WANG *et al.*, 2008). Quando o combustível utilizado é a biomassa esta tecnologia costuma ser denominada BIG/GTCC²⁷. A Figura 3 mostra o esquema de uma planta BIG/GTCC.

²⁷ Biomass integrated gasification / gas turbine combined cycle (gasificação integrada de biomassa e turbina a gás com ciclo combinado).

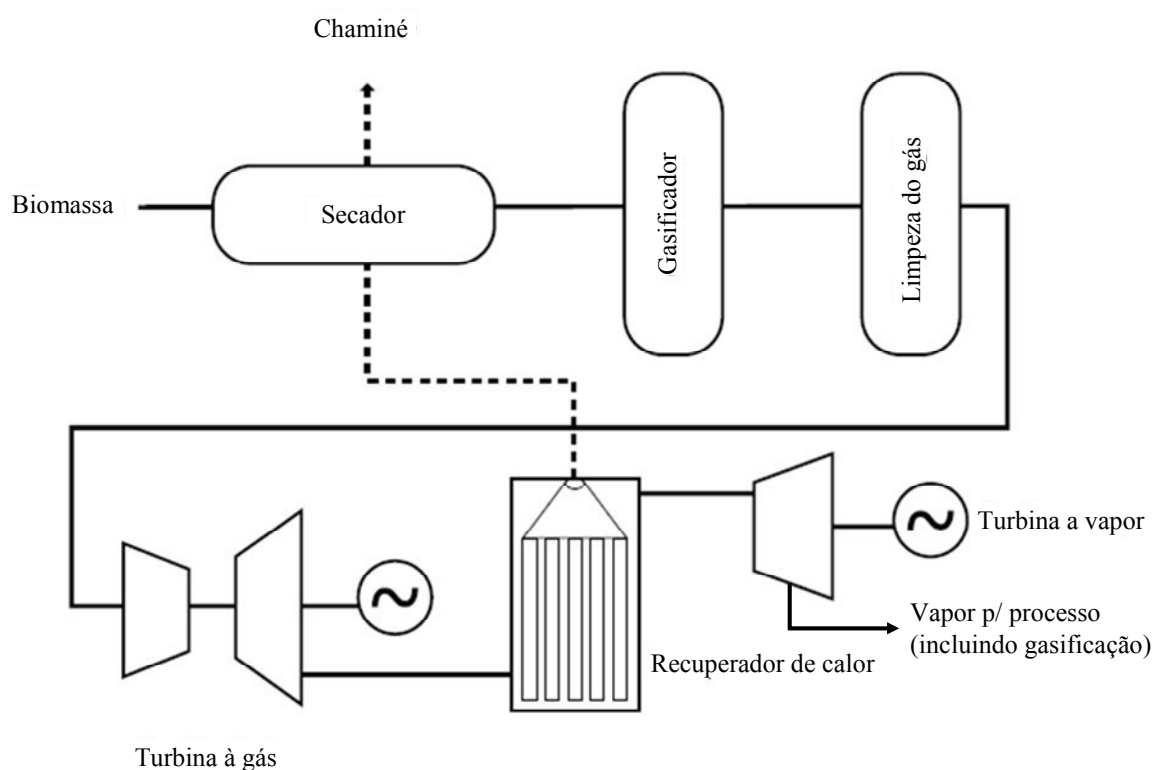


Figura 3 - Esquema de uma planta BIG/GTCC - adaptado de (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2009)

A tecnologia IGCC já está disponível comercialmente para a utilização de combustíveis de origem fóssil, como carvão, petróleo, gás natural etc. (CORMOS, 2012). Os desafios tecnológicos da tecnologia BIG/GTCC residem na gasificação de biomassa e na limpeza do gás de síntese resultante²⁸, já que as etapas subsequentes à gasificação e limpeza do gás de síntese empregam os mesmos equipamentos utilizados na tecnologia IGCC.

Quando comparada à tecnologia de combustão para geração de energia elétrica, a tecnologia BIG/GTCC é mais complexa e inflexível em relação ao combustível utilizado e está em um estágio de desenvolvimento mais prematuro o que aumenta o seu risco tecnológico (DANTAS, 2013; RUIZ *et al.*, 2013). A tecnologia BIG/GTCC é uma promessa de geração de energia elétrica a partir de biomassa de maneira limpa, eficiente e economicamente viável. Porém, esta tecnologia ainda não está disponível comercialmente. Existem algumas plantas BIG/GTCC em escala de demonstração e

²⁸ Os desafios para gasificação de biomassa e as tecnologias para limpeza do gás de síntese resultante foram discutidos na seção 1.2.

vários projetos de implantação desta tecnologia foram iniciados na última década (BALAT *et al.*, 2009). Um levantamento do NETL (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010b) mostra que, em 2010, existiam 34 plantas de gasificação para produção de energia elétrica, com uma capacidade total de gasificação de 27.218 MW_{th}, o que correspondia a 38% da capacidade total de gasificação (70.817 MW_{th}). Destas, apenas 4 plantas, com 4 gasificadores operavam com biomassa como carga, com uma capacidade de gasificação de 178 MW_{th} de gás de síntese, o que correspondia a 0,65 % da capacidade total de gasificação para geração de energia elétrica (27.218 MW_{th}). Já o carvão respondia por 59 % da capacidade total de gasificação para produção de energia elétrica (16.071 MW_{th}), o petróleo por 17 % (4.753 MW_{th}) e o coque de refinaria por 23 % (6.216 MW_{th}). Até 2016 não está prevista a construção de novas plantas de gasificação de biomassa para geração de energia elétrica. (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010b).

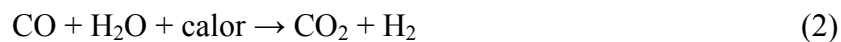
1.2.2 Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch, desenvolvida no início do século passado, é utilizada para a produção de hidrocarbonetos parafínicos a partir de gás de síntese, de acordo com a equação 1:



Onde "-CH₂-" representa um produto formado, principalmente, por hidrocarbonetos parafínicos com diferentes comprimentos de cadeia, que podem chegar a mais de 100 átomos de carbono. Esta reação é altamente exotérmica, o que torna o projeto dos reatores complexo, para que o calor possa ser removido e a reação permaneça sob controle (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013; SIE e KRISHNA, 1999; TIJMENSEN *et al.*, 2002).

A razão molar H₂/CO no gás de síntese é um fator crucial que afeta o rendimento e a eficiência do processo Fischer-Tropsch.. Para acertar esta razão o gás de síntese é processado em unidades do tipo "Water Gas Shift" (WGS), ou unidades de deslocamento por vapor d'água, que se baseiam na reação representada pela Equação 2.



O processo Fischer-Tropsch vem evoluindo continuamente. Historicamente, o desenvolvimento desta tecnologia está ligado à necessidade de produção de combustíveis líquidos quando o acesso às reservas internas ou a fontes de importação é limitado, como no caso da Alemanha, durante a segunda guerra mundial e no caso da África do Sul, durante o embargo de petróleo, na década de 1980. No início, a matéria-prima utilizada era o carvão, que era convertido em combustíveis líquidos. Com o tempo, o gás natural surgiu como uma nova opção e, nos dias de hoje, a principal aplicação da tecnologia Fischer-Tropsch é a monetização de reservas isoladas de gás natural, através da conversão destas reservas em nafta, óleo diesel e parafinas. Em 2013, a produção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch deve atingir 500.000 barris por dia (bpd). Atualmente, a utilização de biomassa também está sendo considerada, com alguns projetos passando da escala piloto para a escala de demonstração (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

De acordo com o NETL (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010a), em 2010, existiam 3 plantas de gasificação para produção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch, com uma capacidade total de gasificação de 13.388 MW_{th}, o que correspondia a 19 % da capacidade total de gasificação (70.817 MW_{th}). Nenhuma destas plantas operava com biomassa como carga. Já o gás natural respondia por 89 % da capacidade total de gasificação para produção de combustíveis líquidos pelo processo Fischer-Tropsch (11.968 MW_{th}), enquanto o carvão respondia pelos 11 % restantes (1.420 MW_{th}).

A reação de Fischer-Tropsch é essencialmente uma reação de polimerização. Portanto, o produto da reação será uma mistura de hidrocarbonetos com uma distribuição de pesos moleculares. Isto torna o controle do peso molecular dos produtos um fator importante nesta tecnologia (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

Para a produção de combustíveis líquidos é necessário separar o produto obtido nas frações desejadas (GLP²⁹, gasolina, diesel, querosene, parafinas etc.). Por produzir, principalmente, cadeias lineares, este processo é mais apropriado para a produção de óleo diesel (com cadeias entre 9 e 22 átomos de carbono) e querosene (com cadeias entre 9 e 15 átomos de carbono). Neste caso, para aumentar a produção de óleo diesel

²⁹ Gás Liquefeito de Petróleo.

ou de querosene, as parafinas de alto peso molecular obtidas têm suas cadeias reduzidas, através do processo de hidrocrackeamento catalítico. Após o hidrocrackeamento obtém-se uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos de cadeia que, mais uma vez, podem ser separados nas frações desejadas (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013; TALMADGE, 2008; TIJMENSEN *et al.*, 2002).

Os principais tipos de catalisadores utilizados comercialmente no processo Fischer-Tropsch são os catalisadores à base de ferro e os catalisadores à base de cobalto (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013; TIJMENSEN *et al.*, 2002). Os catalisadores à base de ferro vêm sendo utilizados comercialmente desde a década de 1950, pela Sasol. Este tipo de catalisador é menos estável, mas é mais resistente à contaminação, como por exemplo, por enxofre, e mais barato³⁰ (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

Os catalisadores à base de cobalto foram citados na patente original do processo Fischer-Tropsch, de 1925, e foram comercializados no período de 1938 a 1945. Depois da segunda guerra mundial, o interesse por estes catalisadores diminuiu. Porém, após a primeira crise do petróleo, nos anos setenta, o interesse por catalisadores Fischer-Tropsch à base de cobalto ressurgiu, principalmente visando à produção de destilados médios (óleo diesel e querosene) e de parafinas. Atualmente, os catalisadores à base de cobalto são utilizados comercialmente na planta da Sasol/Qatar Petroleum (QP), em Ras Laffan, no Qatar e nas plantas da Shell, em Bintulu, na Malásia e na planta Pearl, em Ras Laffan, no Qatar³¹ (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

A pressão de operação do processo Fischer-Tropsch varia entre 1 MPascal e 4 MPascal (EVANS e SMITH, 2012; TIJMENSEN *et al.*, 2002). Quanto à temperatura de operação, o processo Fischer-Tropsch pode ser dividido em (ABATZOGLOU *et al.*, 2007; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013):

- Baixa temperatura (200 °C a 250 °C): A reação ocorre num sistema trifásico (gás-líquido-sólido) e o processo tem alta seletividade a destilados médios e parafinas. O processo Fischer-Tropsch a baixa temperatura é o mais utilizado para a produção de óleo diesel. Este processo costuma utilizar catalisadores à

³⁰ O cobalto é cerca de 250 vezes mais caro do que o ferro (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

³¹ Maior planta GTL do mundo, com capacidade de gasificação de 10.936 MW_{th} (NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010b).

base de cobalto, que são mais ativos a baixas temperaturas. Originalmente este processo utilizava reatores de leito fixo e mais recentemente utiliza reatores de leito de lama. Neste tipo de reator o gás de síntese é borbulhado por uma lama de parafina derretida (formada pelo processo Fischer-Tropsch) com catalisador em suspensão. Os produtos gasosos são removidos no topo do reator e a parafina é separada do catalisador;

- Alta temperatura (320 °C a 350 °C): A reação ocorre num sistema bifásico (gás-sólido) e o processo tem alta seletividade a nafta (gasolina) e olefinas leves. Os catalisadores à base de ferro são mais ativos a altas temperaturas e, em termos práticos, são os únicos utilizados, uma vez que catalisadores à base de cobalto gerariam apenas metano. O processo Fischer-Tropsch a alta temperatura gera produtos complexos e exige um investimento maior. Originalmente este processo utilizava reatores de leito fluidizado circulante e mais recentemente utiliza reatores de leito fluidizado fixo³².

Contaminantes do gás de síntese como compostos particulados, alcatrão, compostos alcalinos, enxofre etc. podem envenenar os catalisadores do processo Fischer-Tropsch. Tanto os catalisadores à base de ferro quanto os catalisadores à base de cobalto podem ser desativados por enxofre, de maneira irreversível. Portanto, os contaminantes, principalmente o enxofre, precisam ser removidos do gás de síntese antes do processo Fischer-Tropsch³³. Por isto, os combustíveis produzidos pelo processo Fischer-Tropsch apresentam a vantagem de não possuírem enxofre em sua composição (EVANS e SMITH, 2012; VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013; TALMADGE, 2008; TIJMENSEN *et al.*, 2002).

Quando são utilizados catalisadores à base de cobalto, a razão molar H_2/CO no gás de síntese deve estar um pouco acima de 2 (EVANS e SMITH, 2012; WANG *et al.*, 2008). Já os catalisadores à base de ferro são mais tolerantes por possuírem uma atividade intrínseca para a reação de WGS e podem operar com razões molares H_2/CO de, no mínimo, 0,7 (BALAT *et al.*, 2009; EVANS e SMITH, 2012).

³² Os reatores de leito fluidizado foram descritos na seção 1.2.

³³ Os catalisadores à base de cobalto costumam ser mais sensíveis à contaminação por enxofre do que os catalisadores à base de ferro. A presença de enxofre no gás de síntese deve ser menor do que 100 parte por bilhão (ppb) quando são utilizados catalisadores à base de ferro e menor do que 60 ppb quando são utilizados catalisadores à base de cobalto (EVANS e SMITH, 2012).

O processo Fischer-Tropsch que utiliza como matéria-prima gás de síntese proveniente da gasificação de biomassa é conhecido como BIG-FT (TIJMENSEN *et al.*, 2002). O processo Fischer-Tropsch já é utilizado em escala comercial para converter matérias-primas de origem fóssil, como carvão e gás natural. Portanto, os desafios tecnológicos da tecnologia BIG-FT residem na gasificação de biomassa e na limpeza do gás de síntese resultante³⁴, já que as etapas subsequentes à gasificação e limpeza do gás de síntese empregam os mesmos equipamentos e catalisadores utilizados na tecnologia Fischer-Tropsch convencional.

Uma consequência da utilização dos mesmos equipamentos para o processo Fischer-Tropsch tanto quando são utilizadas matérias-primas de origem fóssil quanto quando são utilizadas matérias-primas renováveis, como a biomassa, é que a escala de produção que torna o processo viável é muito grande para viabilizar a utilização de biomassa, cujos custos de transporte são elevados³⁵. Segundo Evans e Smith (EVANS e SMITH, 2012), para ser economicamente viável, uma planta Fischer-Tropsch teria que processar, pelo menos, 1380 t/d de biomassa seca. Duas linhas de pesquisa estão sendo desenvolvidas para resolver esta questão: o pré-tratamento da biomassa para aumentar sua densidade energética e viabilizar economicamente o transporte por longas distâncias e a intensificação do processo Fischer-Tropsch, que permitiria a sua viabilização em escalas menores, através, por exemplo, da utilização de reatores de microcanais (EVANS e SMITH, 2012).

Apesar de comprovada industrialmente, a tecnologia Fischer-Tropsch ainda tem espaço para melhorias. Um aspecto importante é a melhoria da estabilidade dos catalisadores, que poderia aumentar o tempo de campanha das unidades. Outro aspecto com espaço para melhoria é a seletividade dos catalisadores, já que o aumento da produção de compostos com mais de 5 átomos de carbono (C_5^+) em detrimento da produção de metano aumentaria a atratividade econômica do processo. Do ponto de vista acadêmico, uma melhor compreensão dos mecanismos de reação envolvidos no processo Fischer-Tropsch ainda é um desafio e pode mostrar caminhos para a melhoria do desempenho dos catalisadores (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

³⁴ Os desafios para gasificação de biomassa e as tecnologias para limpeza do gás de síntese resultante foram discutidos na seção 1.2.

³⁵ Ver seção 4.3.8.

1.2.3 Síntese de etanol e alcoóis superiores

Assim como a síntese de Fischer-Tropsch, a síntese de etanol e alcoóis superiores a partir de gás de síntese é um caso particular das reações de hidrogenação do monóxido de carbono. No início do século passado, os alcoóis eram um produto do processo Fischer-Tropsch. Entretanto, com a descoberta dos catalisadores à base de cobalto e níquel, que produzem principalmente hidrocarbonetos não oxigenados, o interesse pela produção de alcoóis por este processo diminuiu. Com a crise de energia dos anos 1970, surgiu o interesse na produção de alcoóis superiores para mistura à gasolina, que incentivou o desenvolvimento de vários processos e patentes nesta área. Depois de 1985, com o contrachoque do petróleo, o interesse nos processos de produção de alcoóis superiores diminuiu novamente (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). Com o aumento dos preços do petróleo na década de 2000, o interesse neste processo reapareceu. Porém, até hoje a conversão catalítica de gás de síntese em etanol continua sendo um desafio e apesar de existirem plantas-piloto e de demonstração utilizando este processo, ele ainda não atingiu a escala comercial (BACOVSKY *et al.*, 2013; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). O gás de síntese pode ser convertido em etanol e alcoóis superiores tanto diretamente quanto através da formação de metanol como produto intermediário, como mostra a Figura 4.

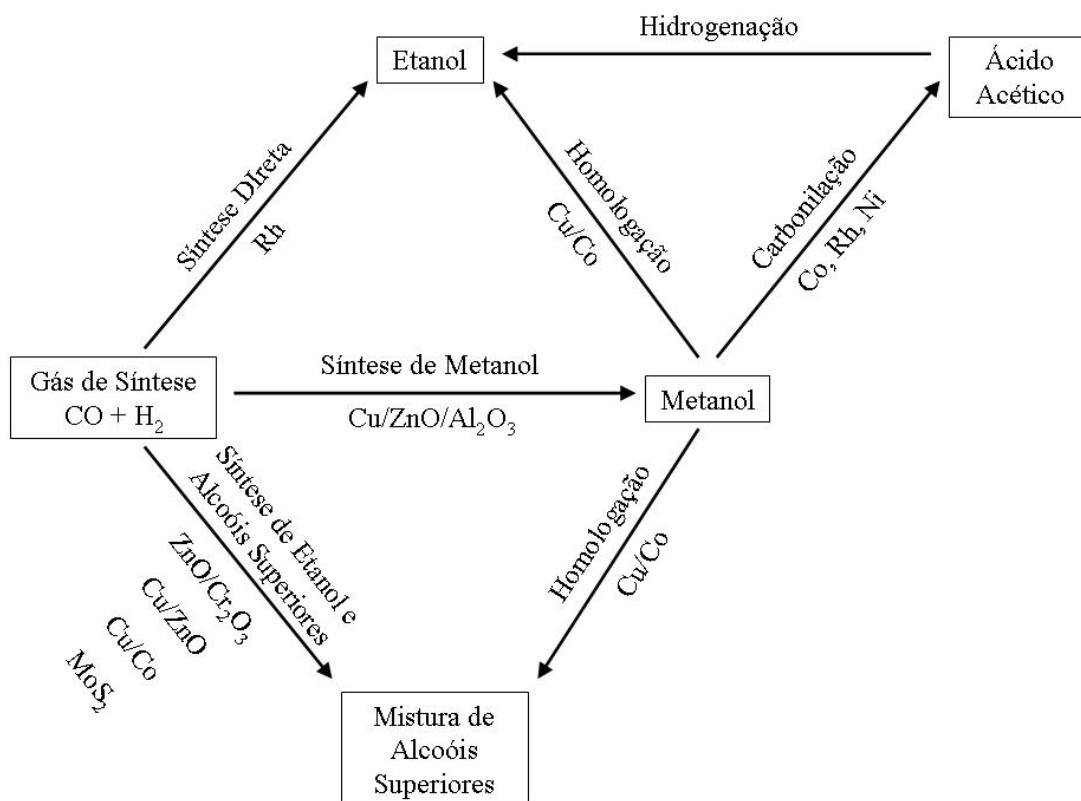
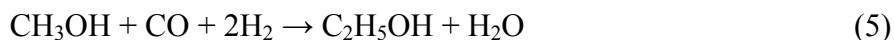
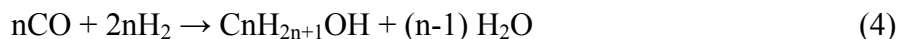


Figura 4 - Rotas para a transformação de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores - adaptado de Subramani e Gangwal (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008)

Tanto os processos catalíticos homogêneos quanto os heterogêneos já foram estudados. Os processos catalíticos homogêneos são mais seletivos, mas requerem catalisadores caros, pressões altas e procedimentos complexos de separação e reciclo de catalisador, o que diminui suas chances de aplicação comercial (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). Os processos catalíticos heterogêneos para conversão de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores são mais promissores. Porém, possuem baixo rendimento e baixa seletividade a etanol, devido à baixa velocidade da formação inicial da ligação C-C e à rápida reação do intermediário C_2 formado (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; ZAMAN e SMITH, 2012). As principais reações envolvidas na síntese de etanol e alcoóis superiores são a síntese de metanol³⁶ (Equação 3), a síntese de etanol e alcoóis

³⁶ A síntese de metanol a partir de gás de síntese já é realizada em escala comercial. A matéria-prima mais utilizada é o gás natural, mas já existe uma planta comercial que utiliza biomassa (glicerina proveniente da produção de biodiesel) como matéria-prima (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY e INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2013; ZAMAN e SMITH, 2012). Porém, o uso do metanol como combustível traz algumas desvantagens, já que o metanol tem uma densidade energética inferior à da gasolina e à do etanol e seu uso pode trazer problemas relacionados à sua

superiores (Equação 4) e a homologação do metanol (Equação 5) (DE AQUINO, 1998; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; TALMADGE, 2008; ZAMAN e SMITH, 2012).



Assim como no caso do processo Fischer-Tropsch, estas reações também são altamente exotérmicas, o que torna o projeto dos reatores complexo, para que o calor possa ser removido e a reação permaneça sob controle (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008).

Segundo Subramani e Gangwal (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008), os catalisadores heterogêneos utilizados na síntese de alcoóis a partir de gás de síntese podem ser divididos em:

- Baseados em metais nobres: Principalmente ródio suportado;
- Baseados em metais não nobres: Inclui catalisadores de síntese de metanol modificados, catalisadores de síntese de Fischer-Tropsch modificados e catalisadores baseados em MoS_2 .

Estes catalisadores podem ser empregados para a síntese de etanol e alcoóis superiores por duas rotas:

- Conversão direta de gás de síntese: São utilizados tanto catalisadores baseados em metais nobres quanto catalisadores baseados em metais não nobres;
- Homologação do metanol: São empregados principalmente catalisadores baseados em metais não nobres.

toxicidade. Por isto, o metanol não costuma ser utilizado como combustível na maioria dos países (EVANS e SMITH, 2012).

Enquanto os catalisadores baseados em metais nobres produzem principalmente etanol e outros compostos oxigenados com 2 átomos de carbono, os catalisadores baseados em metais não nobres favorecem a formação de uma mistura de alcoóis com 1 a 6 átomos de carbono (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008).

Dentre estas opções duas vêm se destacando:

- Homologação do metanol a etanol e outros produtos químicos: Existe uma unidade de demonstração da Enerkem baseada neste processo (BACOVSKY *et al.*, 2013; ENERKEM, 2013);
- Conversão direta do gás de síntese a etanol e alcoóis superiores com a utilização de catalisadores baseados em MoS_2 : Este processo é apontado como o mais promissor para a conversão de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores (FANG *et al.*, 2009; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; SURISSETTY *et al.*, 2011) e vem sendo desenvolvido por várias universidades, empresas e centros de pesquisa, como por exemplo, a Iowa State University, a Dow Chemical, a Abengoa Bioenergy New Technologies, o Southern Research Institute e o National Renewable Energy Laboratory (NREL) dos EUA (BACOVSKY *et al.*, 2013; DUTTA *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011; HENSLEY, 2013; PRIETO GONZÁLEZ *et al.*, 2011).

As principais vantagens da conversão direta do gás de síntese a etanol e alcoóis superiores com a utilização de catalisadores baseados em MoS_2 são:

- Os catalisadores baseados em MoS_2 são resistentes à presença de enxofre na carga e, inclusive, para evitar sua oxidação é necessário manter uma concentração de 50 a 100 ppm de H_2S na carga (CHRISTENSEN *et al.*, 2009; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; ZAMAN e SMITH, 2012). Isto favorece o processamento de matérias-primas que possuem enxofre na sua composição, como diversas biomassas, a exemplo do bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que o custo da limpeza do gás de síntese pode ser reduzido;
- A desativação do catalisador devido à deposição de coque é relativamente menos severa, mesmo quando utilizado um gás de síntese com baixa razão molar H_2/CO , como por exemplo, menor do que 2 (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). Isto favorece o processamento de gás de síntese proveniente de biomassa que costuma apresentar razões molares H_2/CO abaixo de 2 (CIFERNO e MARANO, 2002);

- Este catalisador favorece a formação de alcoóis lineares, com uma alta seletividade relativa a etanol (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; ZAMAN e SMITH, 2012);
- Este catalisador é menos sensível à presença de CO₂ no gás de síntese. Isto favorece a utilização deste catalisador para processar gás de síntese proveniente da gasificação de biomassa que pode conter até cerca de 25 % de CO₂ (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008).

Além disto, a maioria dos catalisadores para conversão direta de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores e, principalmente, os catalisadores à base de MoS₂ possuem atividade para a reação WGS (Equação 2) (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; ZAMAN e SMITH, 2012), que aumenta a razão molar H₂/CO do gás de síntese. Portanto, a razão molar H₂/CO no gás de síntese utilizado deve ser menor do que a razão ótima para a síntese de etanol, que é igual a 2, como mostra a Equação 4. Isto favorece o processamento de gás de síntese proveniente de biomassa, que costuma apresentar razões molares H₂/CO abaixo de 2 (CIFERNO e MARANO, 2002), suprimindo a necessidade de um reator específico para promover a reação WGS e ajustar a razão molar H₂/CO no gás de síntese para o nível ideal.

O produto da conversão direta do gás de síntese a etanol e alcoóis superiores³⁷ pode ser separado por destilação para utilização do etanol como combustível automotivo e dos outros alcoóis como insumo para fabricação de diversos produtos (alcoolquímica) (HE e ZHANG, 2008; PHILLIPS *et al.*, 2007; TALMADGE, 2008).

A produção de alcoóis, ao contrário do que ocorre quando se produz diesel pelo processo Fischer-Tropsch, dispensa a utilização de uma unidade de hidrocraqueamento, diminuindo o custo de investimento da planta.

Pode ser interessante a utilização direta, como combustível automotivo ou como aditivo, da mistura de alcoóis resultante deste processo, o que dispensaria a etapa de separação dos alcoóis superiores por destilação, reduzindo ainda mais o custo de investimento (DE AQUINO, 1998; POWER ECALENE FUELS INC., 2010).

As condições ótimas para síntese de etanol e alcoóis superiores quando são utilizados catalisadores à base de MoS₂ são: temperatura de reação em torno de 325°C, razão molar H₂/CO no gás de síntese em torno de 1, entre 50 e 100 ppm de enxofre na carga e

³⁷ O metanol formado costuma ser reciclado para aumentar a produção de etanol e alcoóis superiores.

pressão em torno de 20 MPa³⁸ (CHRISTENSEN *et al.*, 2009; DUTTA *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011).

Existem diversos desafios tecnológicos que precisam ser superados para viabilizar a produção comercial de etanol e alcoóis superiores a partir de gás de síntese. Como acontece com todos os processos que utilizam gás de síntese proveniente da gasificação de biomassa, diversos desafios relativos à gasificação de biomassa e à limpeza do gás de síntese resultante precisam ser superados³⁹. Além disto, os catalisadores utilizados para conversão direta de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores precisam atingir maiores rendimentos de alcoóis e maior seletividade a etanol. Isto permitiria a redução do reciclo de gás de síntese e de metanol, o que contribuiria para a diminuição do custo do etanol obtido (FOUST *et al.*, 2009; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). Outro desafio importante é a integração das diversas operações envolvidas num processo eficiente e confiável (FOUST *et al.*, 2009).

Atualmente, a tecnologia de conversão direta de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores está sendo desenvolvida em escala piloto pela Iowa State University, em Boone, EUA (200 t/ano de etanol), pelo NREL, em Golden, Colorado, EUA (50 t/ano de etanol) e pelo Southern Research Institute, em Durham, Carolina do Norte, EUA (capacidade não divulgada). Já a tecnologia de produção do etanol a partir de metanol está sendo desenvolvida em escala de demonstração pela Tembec, em Temiscaming, Canadá (13.000 t/ano de etanol) e pela Enerkem, em Westbury, Canadá (4.000 t/ano de etanol). (BACOVSKY *et al.*, 2013).

O processo de produção de etanol e alcoóis superiores através da conversão direta do gás de síntese com a utilização de catalisadores baseados em MoS₂ será discutido em detalhes na seção 3.2.

³⁸ O aumento da pressão favorece a formação de etanol. O limite de 20 MPa obedece à critérios econômicos, já que o aumento da pressão aumenta o custo dos equipamentos e o gasto de energia com a compressão do gás de síntese (DUTTA *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011).

³⁹ Os desafios relativos à gasificação de biomassa e à limpeza do gás de síntese resultante foram discutidos na seção 1.2.

2 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE MoS_2 PARA A CONVERSÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM ALCOÓIS

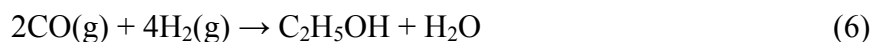
Um dos maiores desafios para a viabilização da rota termoquímica de conversão direta de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores é a obtenção de um catalisador capaz de converter gás de síntese em etanol e alcoóis superiores de maneira economicamente atrativa. Vários tipos de catalisadores podem ser utilizados neste processo⁴⁰. Porém, os catalisadores à base de sulfeto de molibdênio se destacam entre os mais promissores (DUTTA *et al.*, 2011; FANG *et al.*, 2009; REYES VALLE *et al.*, 2013; SUBRAMANI e GANGWAL, 2008; SURISETTY *et al.*, 2011).

Diversos estudos analisaram a performance de catalisadores à base de sulfeto de molibdênio, preparados por diferentes métodos e testados sob diferentes condições operacionais, na conversão de gás de síntese em etanol e alcoóis superiores (ANDERSSON *et al.*, 2012; CHRISTENSEN *et al.*, 2011; CHRISTENSEN *et al.*, 2009; SURISETTY *et al.*, 2012; ZAMAN e SMITH, 2012).

A termodinâmica da formação de etanol e alcoóis superiores foi avaliada através de cálculos teóricos com o programa computacional Aspen (SPIVEY e EGBEBI, 2007) e também através de cálculos com o programa computacional HSC Chemistry (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). A formação de metanol é favorecida a baixas temperaturas e altas pressões. Em altas pressões, a formação de alcoóis superiores aumenta com o aumento da temperatura (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008). A reação de formação de etanol a partir de gás de síntese é altamente exotérmica (Equação

⁴⁰ Ver seção 1.2.3.

6) e, portanto, a dissipação de calor pode dificultar o "scale-up" deste processo (GERBER *et al.*, 2007).



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -253,6 \text{ kJ/mol of ethanol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -221,1 \text{ kJ/mol of ethanol}$$

A hidrogenação do CO a metano é uma reação que compete com a formação de alcoóis quando se utiliza catalisadores à base de MoS₂.

Com o objetivo de avaliar o processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foi testado o desempenho de 72 catalisadores à base de sulfeto de molibdênio, preparados usando diferentes métodos, como decomposição térmica gerando materiais com baixa ou alta cristalinidade (utilizando 2 temperaturas diferentes - métodos TH1 e TH2), reação em solução química (método HC) e reação na presença de água, tridecano e H₂ (método WTH), e com diferentes quantidades de promotores alcalinos⁴¹ e metais de transição⁴². Estes catalisadores foram testados em diferentes condições operacionais usando uma unidade de teste paralelo de alto desempenho para identificar o melhor método de preparo e a melhor composição, baseado na conversão de CO e na seletividade a etanol, alcoóis superiores e alcoóis totais.

⁴¹ A adição dos metais alcalinos, seja por mistura física, seja por impregnação por via úmida, é necessária para promover a formação de alcoóis. Sem esta adição, os principais produtos formados seriam hidrocarbonetos leves.

⁴² Em alguns casos, soluções aquosas de Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ ou Rh(NO₃)₃ foram adicionadas aos catalisadores como aditivos, ou co-catalisadores, com o objetivo de aumentar a formação de etanol.

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 Preparo dos catalisadores

Foram preparados cerca de 1 a 2 gramas de cada catalisador para cada fase deste estudo. Todos os procedimentos de preparo dos catalisadores foram executados sob atmosfera inerte e os catalisadores não foram oxidados. A Tabela 2 traz uma lista com os catalisadores preparados.

Tabela 2 - Composição e método de preparo dos catalisadores testados
Composição do catalisador e método de preparo^a

0,7K/TH1-PM
1K/TH1-PM
1,4K/TH1-PM
1,8K/TH1-PM
1K/TH1-WI
1,4K/TH1-WI
1,8K/TH1-WI
0,7K/TH2-PM
0,7K/HC-PM
0,7K/WTH
0,3K/TH1-PM
0,3Cs/TH1-PM
0,7Cs/TH1-PM
0,3Rb/TH1-PM
0,7Rb/TH1-PM
0,3K/TH1-WI
0,7K/TH1-WI
0,3Cs/TH1-WI
0,7Cs/TH1-WI
0,3Rb/TH1-WI
0,7Rb/TH1-WI
0,3K/HC-PM
0,3Cs/HC-PM
0,7Cs/HC-PM
0,3Rb/HC-PM
0,7Rb/HC-PM
0,3K/WTH
0,3Cs/WTH
0,7Cs/WTH
0,3Rb/WTH

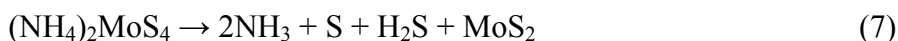
0,7Rb/WTH
 0,1%Rh-0,3K/TH1-WI
 0,1%Rh-0,3Rb/HC-WI
 1%Rh-0,3Rb/HC-WI
 0,06%Co-0,3Rb/HC-WI
 0,3%Co-0,3Rb/HC-WI
 0,06%Ni-0,3Rb/HC-WI
 0,3%Ni-0,3Rb/HC-WI
 0,25%Rh-0,15%Co-0,3Rb/HC-WI
 0,25%Rh-0,15%Ni-0,3Rb/HC-WI
 0,15%Co-0,15%Ni-0,3Rb/HC-WI
 0,17%Rh-0,1%Co-0,1%Ni-0,3Rb/HC-WI
 0,1%Rh-0,3K/HC-PM
 1%Rh-0,3K/HC-PM
 0,06%Co-0,3K/HC-PM
 0,3%Co-0,3K/HC-PM
 0,06%Ni-0,3Rb/HC-PM
 0,3%Ni-0,3Rb/HC-PM
 0,25%Rh-0,15%Co-0,3K/HC-PM
 0,25%Rh-0,15%Ni-0,3K/HC-PM
 0,15%Co-0,15%Ni-0,3K/HC-PM
 0,17%Rh-0,1%Co-0,1%Ni-0,3K/HC-PM
 0,1%Rh-0,3K/TH1-WI
 1%Rh-0,3K/TH1-WI
 0,06%Co-0,3K/TH1-WI
 0,3%Co-0,3K/TH1-WI
 0,06%Ni-0,3K/TH1-WI
 0,3%Ni-0,3K/TH1-WI
 0,25%Rh-0,15%Co-0,3K/TH1-WI
 0,25%Rh-0,15%Ni-0,3K/TH1-WI
 0,15%Co-0,15%Ni-0,3K/TH1-WI
 0,17%Rh-0,1%Co-0,1%Ni-0,3K/TH1-WI

0,1%Rh-0,3Cs/TH1-PM
 1%Rh-0,3Cs/TH1-PM
 0,06%Co-0,3CS/TH1-PM
 0,3%Co-0,3Cs/TH1-PM
 0,06%Ni-0,3Cs/TH1-PM
 0,3%Ni-0,3Cs/TH1-PM
 0,25%Rh-0,15%Co-0,3Cs/TH1-PM
 0,25%Rh-0,15%Ni-0,3Cs/TH1-PM
 0,15%Co-0,15%Ni-0,3Cs/TH1-PM
 0,17%Rh-0,1%Co-0,1%Ni-0,3Cs/TH1-PM

^a O teor dos metais de transição está expresso em % mássica e o teor dos metais alcalinos está expresso em razão atômica metal/Mo.

2.1.1.1 Método TH1-PM

Este método foi baseado na decomposição térmica do tetratiomolibdato de amônio (TTMA) a 450 °C, de acordo com a Equação 7 (WOO *et al.*, 1992).



O TTMA (Sigma-Aldrich, product no. 323446, lot no. 00810DJ, com pureza de 99,97 % em massa) foi aquecido num forno tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 2 h a 450 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min. Para adicionar Co, Ni ou Rh ao catalisador, soluções aquosas de Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ ou Rh(NO₃)₂ foram adicionadas e o catalisador foi homogeneizado num misturador de rolos por 1 h e tratado num forno tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 16 h, a 110°C, com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min. O catalisador seco foi calcinado num forno tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 4 h, a 350°C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min. Para adicionar um metal alcalino, o pó resultante foi misturado com K₂CO₃, Cs₂CO₃ ou Rb₂CO₃, com a razão atômica desejada (metal/Mo), numa caixa de luvas, com um pilão, até a obtenção de uma mistura homogênea, e seco num forno tubular, sob fluxo de nitrogênio (100 ml/min) por 16 h, a 110 °C, com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min.

2.1.1.2 Método TH2-PM

Este método é similar ao método TH1-PM, porém, a decomposição térmica do TTMA foi realizada a 800 °C.

2.1.1.3 Método HC-PM

Este método foi baseado na Equação 8 (DUPHIL *et al.*, 2002).

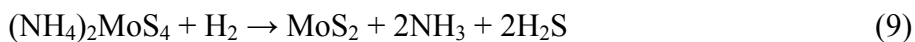


Um tubo Schlenk⁴³ com 100 ml de *p*-xileno (Fluka, product no. 95682, lot no. 1385554 51408139, com pureza de 99 % em massa) foi resfriado em N₂ líquido até a solidificação do *p*-xileno. O *p*-xileno foi aquecido sob vácuo até retornar à fase líquida. Este procedimento foi repetido duas vezes e o tubo foi preenchido com N₂. Cerca de 1,25 g de enxofre (Acros, product no. 199930100, lot no. A0276552, com pureza de 99,999 % em massa) foi pesada em um balão de 3 bocas e transferida para uma caixa de luvas com atmosfera de argônio, junto com o tubo Schlenk com *p*-xileno. O *p*-xileno foi adicionado ao enxofre e o balão foi levado à capela, onde foi conectado a um fluxo de N₂ e um condensador de refluxo. O balão foi aquecido até 140 °C em 30 minutos e esta temperatura foi mantida até todo o enxofre se dissolver (aproximadamente 10 minutos). Então, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente. 5,15 g de hexacarbonilato de molibdênio (Acros product no. 190390500, lot no. A0282472, com pureza de 98%) foram adicionados e a temperatura foi elevada para 140 °C em 20 minutos. Depois de 150 minutos a 140 °C a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente e transferida para uma caixa de luvas. O pó preto obtido foi filtrado, secado com acetona na caixa de luvas e tratado termicamente num forno tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 1 h, a 550 °C, com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min. Para adicionar metais de transição foi utilizado o mesmo procedimento descrito no método TH1-PM. O pó resultante foi misturado com K₂CO₃, Cs₂CO₃ ou Rb₂CO₃ usando o mesmo procedimento descrito no método TH1-PM.

⁴³ Vaso reacional de vidro comumente utilizado em laboratório para reações químicas nas quais os compostos envolvidos são sensíveis à oxidação pelo ar.

2.1.1.4 Método WTH

Este método foi baseado na Equação 9 (YONEYAMA e SONG, 1999).



Uma autoclave Premex de 150 ml foi carregada com 2,38 g de TTMA (Sigma-Aldrich, product no. 323446, lot no. 00810DJ, com pureza de 99,97 % em massa), 100,3 g de tridecano (Acros, product no. 139511000, lot no. A0280023, com pureza de 99 % em massa) e 4,91 g de água. A autoclave foi pressurizada com H₂ até 6,9 MPa, a temperatura ambiente, e purgada 4 vezes. Então, a autoclave foi aquecida até 275°C e mantida nesta temperatura por 3 horas. Depois da reação, o reator foi resfriado até 200 °C, despressurizado e deixado aberto por 35 min para liberação dos gases (vapor d'água, NH₃ e H₂S). Depois de resfriar o reator até a temperatura ambiente, o seu conteúdo (pó preto) foi lavado com 20-30 ml de acetona e filtrado com um filtro fino de papel numa caixa de luvas sob atmosfera de argônio. Os catalisadores foram secos de um dia para outro num forno tubular a 120 °C (com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min) sob fluxo de N₂ (100 ml/min). O pó resultante foi misturado com K₂CO₃, Cs₂CO₃ ou Rb₂CO₃ com a razão atômica desejada (metal/Mo) numa caixa de luvas, com um pilão, até a obtenção de uma mistura homogênea. Depois da mistura, os catalisadores foram secados num forno tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 16 h, a 110 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min.

2.1.1.5 Métodos TH1-WI e HC-WI

Alternativamente, os catalisadores TH1-PM e HC-PM foram preparados com a adição de K₂CO₃, Cs₂CO₃ ou Rb₂CO₃ através da impregnação por via úmida. Nestes casos, estes catalisadores foram chamados de TH1-WI e HC-WI, respectivamente. O procedimento de preparo foi similar até a etapa de mistura do catalisador com, por exemplo, K₂CO₃. Nesta etapa, o catalisador foi peneirado para a obtenção de uma faixa de tamanho de partícula de 38 a 100 µm e, no lugar de realizar uma mistura física com o K₂CO₃, o K₂CO₃ foi adicionado por impregnação por via úmida para obter a razão atômica desejada (K/Mo). Para isto, uma solução de K₂CO₃ foi adicionada ao catalisador que foi colocado num misturador de rolos por 2 horas e secado num forno

tubular sob fluxo de N₂ (100 ml/min) por 32 h, a 110 °C, com uma rampa de aquecimento de 1 °C/min.

2.1.2 Caracterização dos catalisadores

2.1.2.1 Análise de difração por raios X (DRX)

Os dados de difração das amostras em pó foram coletados num difratômetro D8 Advance, usando radiação Cu K_{α1} (1.54016 Å), com um monocromador de germânio, a temperatura ambiente. Os dados foram coletados com θ de 5° a 35° em passos de 0,0184° num detetor de estado sólido Lynx Eye. As amostras foram colocadas em um porta-amostra plano e medidas no modo de reflexão utilizando um posicionador robótico com 90 posições, com 0,15 rpm e fenda de divergência de 1 °.

2.1.2.2 Análise BET⁴⁴

A análise BET foi realizada com um equipamento Micromeritics TriStar 3000. Este equipamento mede a área superficial através da adsorção de N₂ a 77,4 K. Em geral, as amostras pesavam entre 0,25 g e 1,25 g. Antes da análise, as amostras foram secadas por 1 h, a 120 °C, sob fluxo de N₂.

2.1.2.3 Análise elementar

Uma porção de 40 mg a 50 mg de cada amostra foi digerida numa mistura de ácido hidroclore e ácido nítrico utilizando um sistema pressurizado de digestão por microondas MARS5. O produto foi diluído a 100 ml com água purificada e com a adição de uma solução de escândio como padrão interno. Estas soluções foram analisadas em um instrumento Perkin-Elmer Optima 7300DV ICP-OES⁴⁵ utilizando múltiplas linhas de emissão quando possível para K, Rb, Rh, Co e Ni. As amostras sofreram uma diluição de 10 vezes e o Mo foi medido por ICP-OES. Foi verificado que existiam interferências espectrais significativas do Mo nos outros analitos. Foram

⁴⁴ Técnica analítica para medição de área superficial específica de um material.

⁴⁵ Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente, também conhecida como ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente) é uma técnica de análise química instrumental.

realizadas tentativas para superar estas interferências usando o procedimento MSF⁴⁶ disponível no instrumento. Os resultados melhoraram com o uso do procedimento MSF, com exceção do Rb.

O Cs foi medido por ICP-MS⁴⁷, uma vez que a técnica ICP-OES praticamente não é sensível a este elemento. Na verdade, todos os elementos foram medidos com uma diluição de 10 vezes utilizando um instrumento Perkin Elmer Elan DRC II no modo analógico (este modo de detecção evita a fadiga do detetor). Os resultados obtidos confirmaram os resultados obtidos com ICP-OES corrigidos pelo procedimento MSF.

2.1.3 Avaliação catalítica

Os experimentos de avaliação dos catalisadores foram realizados em uma unidade de teste paralelo de alto desempenho da Avantium, com 64 reatores de leito fixo operando em fluxo descendente co-corrente, com um volume de catalisador entre 0,05 ml e 0,2 ml em cada reator (VAN DEN BRINK *et al.*, 2002; VAN DER WAAL *et al.*, 2011) (Figura 5).

⁴⁶ Multicomponent Spectral Fitting é um método matemático utilizado para corrigir os efeitos das interferências espectrais.

⁴⁷ Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry - Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente é uma técnica de análise química instrumental.

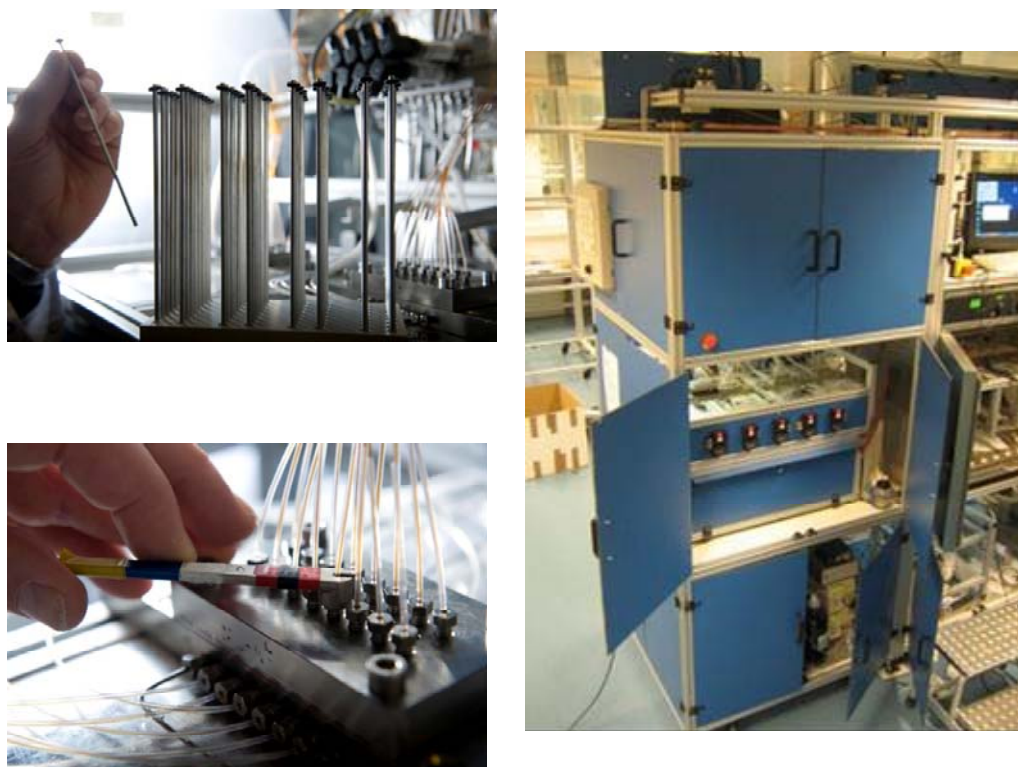


Figura 5 - Unidade Nanoflow da Avantium (à direita), carregamento dos reatores na unidade (no alto à esquerda) e dutos capilares de carga e nitrogênio no topo do reator (embaixo à esquerda).

Os efluentes de todos os reatores foram amostrados sequencialmente por um cromatógrafo a gás em linha. A análise dos efluentes foi realizada em paralelo por 3 métodos, em 3 canais cromatográficos diferentes: coluna CP-porabond-Q com detetor FID⁴⁸; coluna COX com detetor TCD⁴⁹; e coluna PPQ com detetor TCD. Hélio foi adicionado ao gás de alimentação (5 % em volume) e utilizado como um padrão interno para o cálculo das vazões.

Antes do início dos experimentos, uma corrida de validação foi realizada com um catalisador para síntese de metanol do tipo Cu-ZnO-alumina, para realizar uma validação técnica da unidade. Durante esta validação foram estudados vários parâmetros

⁴⁸ Flame ionization detector ou detetor por ionização de chama.

⁴⁹ Thermal conductivity detector ou detetor por condutividade térmica.

de processo: temperatura: 260 °C e 300 °C; pressão: 5 MPa, 7 MPa e 9 MPa; razão molar H_2/CO : 0,5, 1 e 2; e GHSV⁵⁰: 4.000 h⁻¹, 8.000 h⁻¹ e 16.000 h⁻¹.

Como esperado, o principal produto da reação foi o metanol. O etanol foi detectado principalmente na temperatura mais elevada e na razão molar H_2/CO mais baixa. Os resultados desta corrida de validação mostraram que o equipamento é capaz de produzir dados consistentes e reprodutíveis. O desvio padrão relativo da conversão e da formação de metanol foi inferior a 5 % quando utilizada uma GHSV igual ou menor do que 8.000 h⁻¹. A maioria dos dados apresentou um balanço material de carbono maior do que 94 % a 260 °C e maior do que 92 % a 300 °C. Baseado nos resultados dos testes em branco, não ocorreu contaminação cruzada dos reatores e a composição do gás de síntese na carga estava correta.

Depois de realizados todos os experimentos do estudo foi verificado que todos os balanços materiais de carbono obtidos com os catalisadores à base de MoS_2 se ajustaram a uma distribuição normal estreita, com uma média de 99 % e um desvio padrão de 1,27 %.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 Caracterização dos catalisadores

2.2.1.1 Análise DRX

Neste estudo, foram observados picos nítidos de MoS_2 na maioria dos espectros de DRX (apesar de apresentarem baixa intensidade), o que indica a presença de cristais grandes e está de acordo com os resultados BET (baixas áreas superficiais), como pode ser observado na Figura 6.

⁵⁰ Gas Hourly Space Velocity ou Velocidade Espacial Horária é uma grandeza que representa o quociente entre a vazão volumétrica horária dos reagentes que entram em um reator e o volume do leito do catalisador. Esta grandeza indica quantos volumes equivalentes ao volume do leito do catalisador podem ser processados por hora no reator.

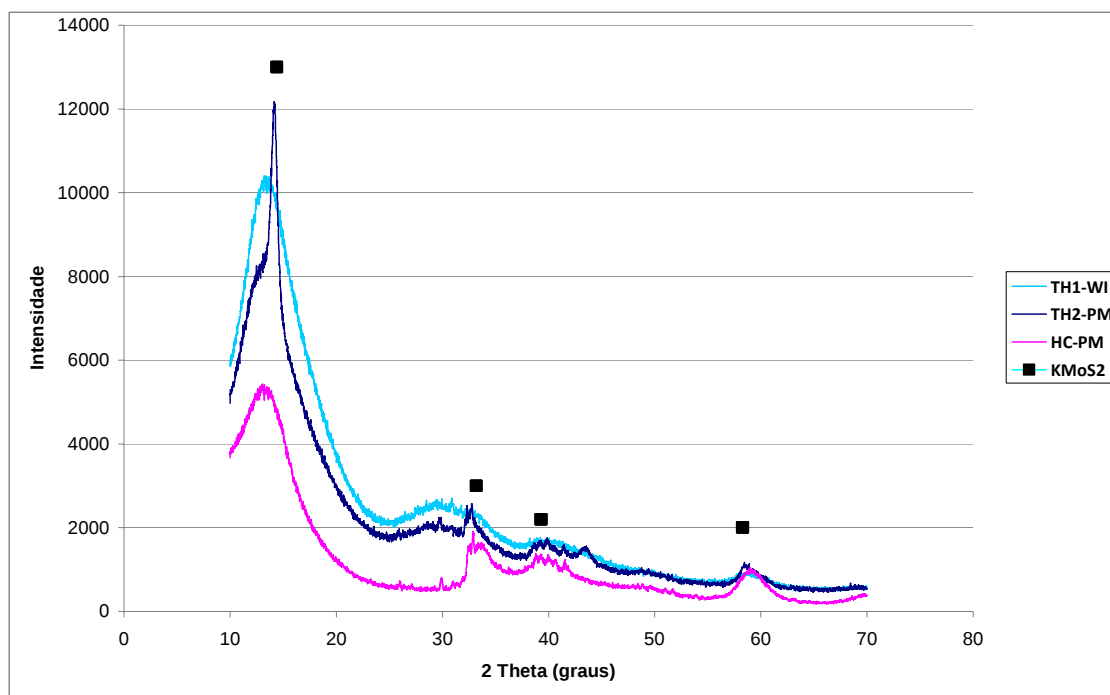


Figura 6 - Espectro de DRX do MoS_2 em pó ($\text{K/Mo} = 0,7$). Os picos do KMoS_2 estão identificados por um quadrado preto

2.2.1.2 Análise BET

Os catalisadores preparados pelo método TH1 apresentaram as áreas superficiais BET mais baixas (menores do que $3 \text{ m}^2/\text{g}$). Os resultados das análises BET dos outros catalisadores foram bem superiores ($5\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$). Segundo Afanasiev (AFANASIEV, 2008), o MoS_2 costuma ter o formato de placas hexagonais e o Co e o Ni se situam, preferencialmente, nos cantos das placas. Um MoS_2 com baixa área superficial tem menos cantos e, portanto, pode acomodar uma quantidade de metais menor nos cantos, o que levará o metal restante a formar fases separadas (TOPSØE *et al.*, 1996).

2.2.1.3 Análise Elementar

Os resultados de ICP-MS para o conteúdo de Co, Ni e Rh e para a relação atômica K/Mo , Rb/Mo e Cs/Mo ficaram bem próximos aos valores esperados.

2.2.2 Estudos Catalíticos

Foram realizados testes preliminares para identificar uma janela operacional adequada para a realização dos testes, o que levou à escolha das seguintes condições: $0,005 \text{ mol } \%$

de H₂S na alimentação, razão molar H₂/CO de 1, pressão de 5 MPa, temperatura entre 260 °C e 340 °C e velocidade espacial entre 1.000 h⁻¹ e 6.000 h⁻¹.

Os estudos catalíticos foram divididos em 3 fases: os efeitos dos métodos de preparo, os efeitos dos metais alcalinos e os efeitos dos metais de transição.

2.2.2.1 O efeito dos métodos de preparo

Foram testados catalisadores preparados pelos métodos TH2, HC e WTH com uma razão atômica K/Mo de 0,7 e catalisadores preparados pelo método TH1 com razões atômicas K/Mo de 0,7; 1,0; 1,4 e 1,8. Também foi investigado o efeito do método de adição de K (mistura física ou impregnação) no método TH1.

Os catalisadores preparados pelo método TH2 não apresentaram atividade e este método foi abandonado. Estes resultados corroboram os resultados de Woo (WOO *et al.*, 1993), que testou a atividade de catalisadores de K₂CO₃/MoS₂ oxidados aquecidos acima de 1013 K e sugeriu que a sua baixa atividade para a hidrogenação de monóxido de carbono se devia à redução de sua área superficial por sinterização.

Os catalisadores mais seletivos para alcoóis totais foram preparados pelo método HC (K/Mo = 0,7) e pelo método TH1-PM (K/Mo = 1,0).

A baixa conversão e seletividade a etanol obtida pelos catalisadores testados nesta fase se deve, provavelmente, à ausência de metais de transição na composição dos catalisadores e está de acordo com os resultados da literatura (GERBER *et al.*, 2007), como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da hidrogenação de monóxido de carbono

Autor	Tipo de Catalisador	Velocidade Espacial	P MPa	T °C	Conv. de CO %	Sel. a EtOH %
Gerber et al. 2007	KMoS ₂	6700 L / Lcat h	8,4	325	11,1	22,5
	KMoS ₂	6700 L / Lcat h	8,4	375	20,3	19,3
Dados obtidos	KMoS ₂ ^{a,b}	5100 L / Lcat h	5	300	19,5	19,5
	KMoS ₂ ^{b, c}	5800 L / Lcat h	5	300	14,2	21,3

^a Preparado pelo método TH1.

^b O Potássio foi adicionado por mistura física com K₂CO₃ (razão atômica K/Mo de 0,7). Razão molar H₂/CO de 1,0.

^c Preparado pelo método HC.

2.2.2.2 O efeito dos metais alcalinos (K, Rb e Cs)

Catalisadores preparados pelos métodos TH1 (PM e WI), HC e WTH com uma razão atômica metal alcalino (K, Rb ou Cs)/Mo de 0,3 e 0,7 foram testados sem metais de transição. Os catalisadores preparados pelo método TH1 foram os mais ativos e seletivos a alcoóis totais. Catalisadores com uma razão metal alcalino/molibdênio baixa (0,3) apresentaram as melhores seletividades a etanol e alcoóis superiores. Catalisadores preparados pelo método WTH apresentaram atividade e seletividade menores, quando comparados com os catalisadores preparados pelos métodos TH1 e HC. Estes catalisadores foram testados porque resultados de literatura (YONEYAMA e SONG, 1999) indicam que catalisadores preparados pelo método WTH teriam maiores áreas BET. Entretanto, foi verificado que as áreas superficiais dos catalisadores preparados por este método são maiores do que as áreas superficiais dos catalisadores preparados pelo método TH1, mas não há diferenças significativas, ao contrário do reportado na literatura, o que, em princípio, pode justificar as conversões mais baixas obtidas com os catalisadores preparados por este método.

Os catalisadores preparados pelo método HC apresentaram a maior seletividade a etanol e alcoóis superiores a baixas conversões.

Ao contrário do reportado por Koizumi (KOIZUMI *et al.*, 2004), não houve diferença significativa na seletividade a alcoóis totais com a utilização dos diferentes metais alcalinos testados (K, Rb ou Cs). Entretanto, as condições utilizadas neste estudo foram diferentes.

2.2.2.3 O efeito dos metais de transição (Co, Ni e Rh)

Catalisadores preparados pelos métodos de preparo HC (PM e WI) e TH1 (PM e WI) foram testados com diferentes conteúdos de Co, Ni (0,06; 0,10; 0,15 e 0,30 % em massa) e Rh (0,10; 0,17; 0,25 e 1,0 % em massa). Todos os catalisadores foram preparados com uma razão metal alcalino/Mo de 0,3. Os testes foram precedidos por uma etapa de redução dos catalisadores por 2 horas, sob fluxo de uma mistura H₂/N₂ com razão molar de 3/1, velocidade espacial de 4.000 h⁻¹, a 350 °C e pressão atmosférica. Os resultados mostraram que a incorporação de Co e Ni produziu catalisadores com níveis de atividade equivalentes aos dos catalisadores que continham Rh (Figura 7).

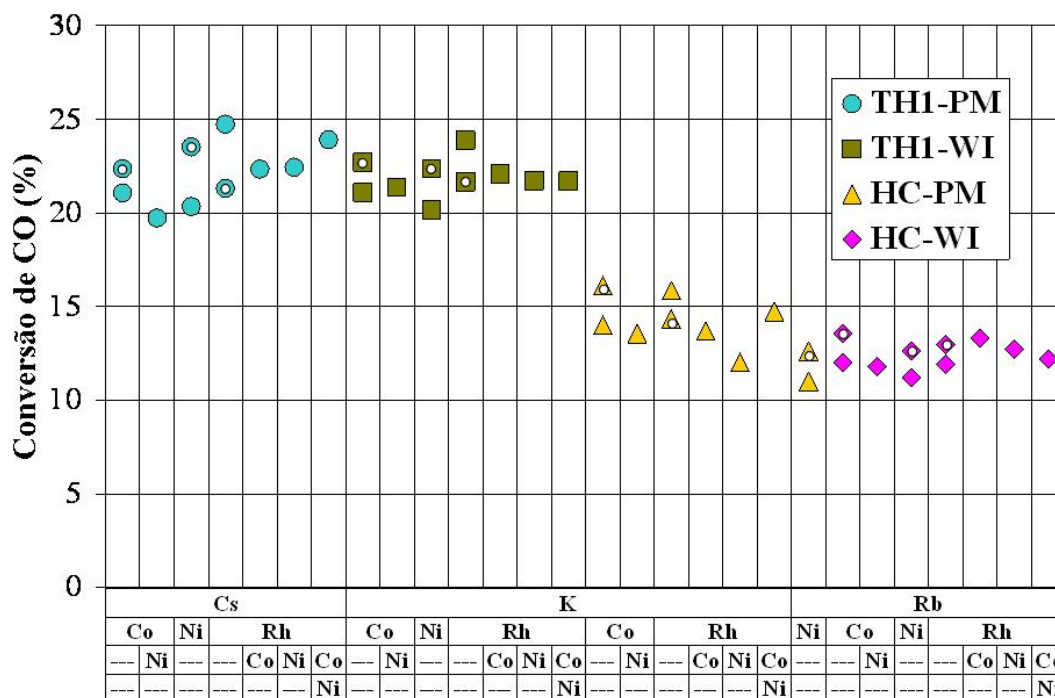


Figura 7 - Conversão de CO vs. Metais no catalisador - resultados a 300 °C e 3000 h⁻¹. Quando foi utilizado apenas um metal de transição, a porcentagem mássica de Co ou Ni é de 0,06 % ou 0,3 % e a de Rh é de 0,1 % ou 1,0 % (os pontos com teor de metal menor estão marcados com um círculo interno branco). Quando estão presentes dois metais de transição, a porcentagem mássica de Co ou Ni é de 0,15 % e a de Rh é de 0,25 %. Quando estão presentes três metais de transição a porcentagem mássica de Co ou Ni é de 0,1 % e a de Rh é de 0,17 %

Baseado nestes resultados, quando pelo menos um metal de transição está presente, os catalisadores preparados pelos métodos TH1 são claramente mais ativos para a conversão de CO do que os preparados pelos métodos HC. É interessante notar que, exceto para o método de preparo HC-WI, quando só há um metal de transição, os catalisadores com Co ou Ni apresentam maiores conversões de CO com baixos teores de metais, mas os catalisadores com Rh apresentam um comportamento oposto. Os catalisadores preparados pelos métodos TH1 também apresentaram altas seletividades a alcoóis totais (Figura 8).

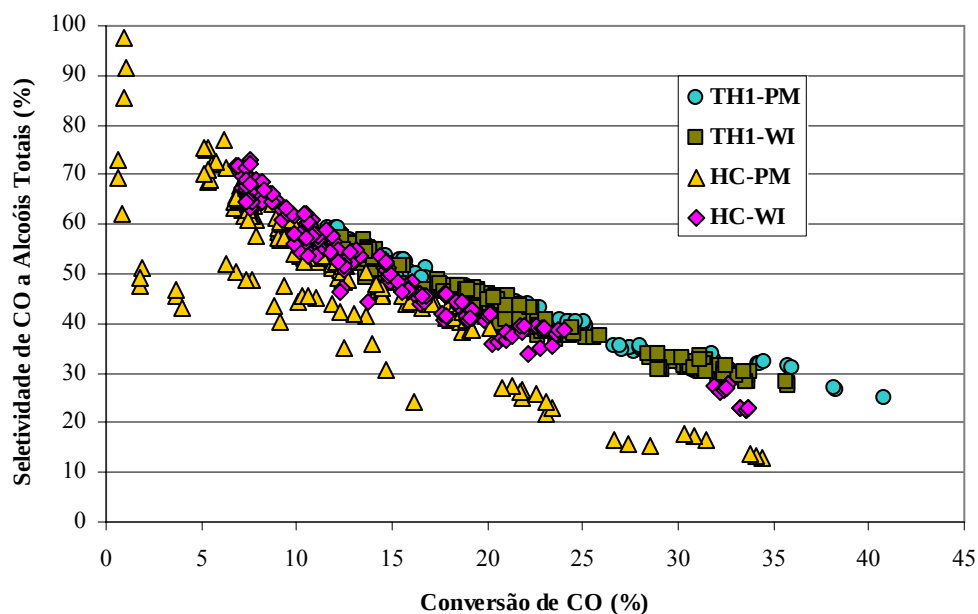


Figura 8 - Seletividade de CO a Alcoóis Totais vs. Conversão de CO

Com relação às seletividades a etanol e alcoóis superiores, os catalisadores preparados pelo método HC-PM apresentaram a maior seletividade (até 32,3 %). Entretanto, estes catalisadores são menos ativos e apresentam estas seletividades maiores a conversões abaixo de 20 % (Figura 9).

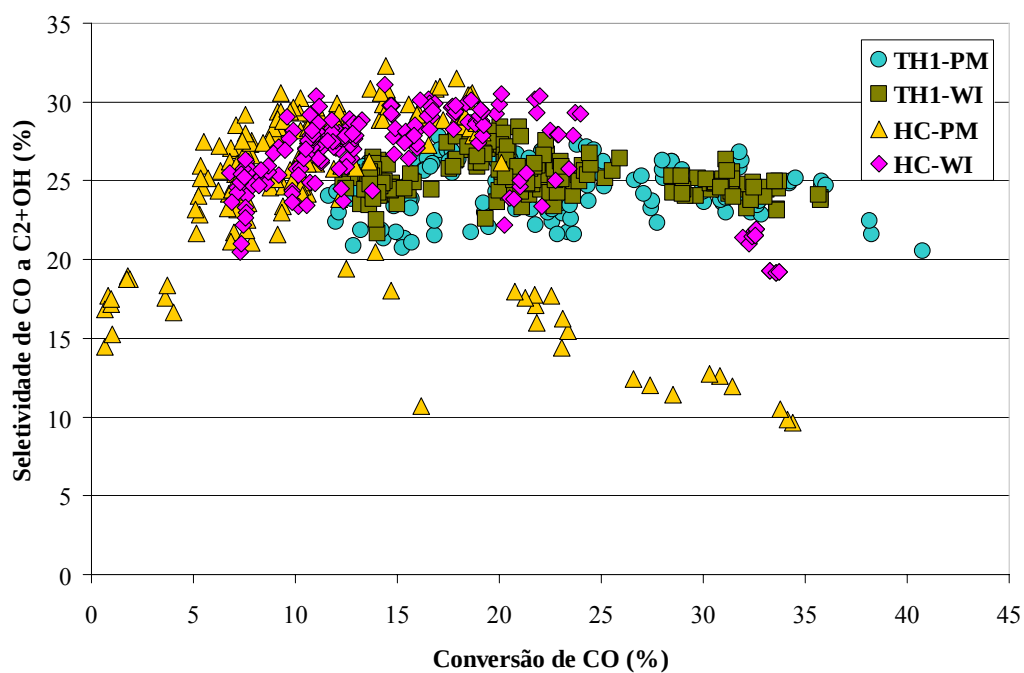


Figura 9 - Seletividade de CO a Etanol e Alcoóis Superiores vs. Conversão de CO

Quando considerado o rendimento para alcoóis totais, os catalisadores preparados pelo método TH1 apresentaram produtividades um pouco maiores quando comparados com os catalisadores preparados pelo método HC (Figura 10).

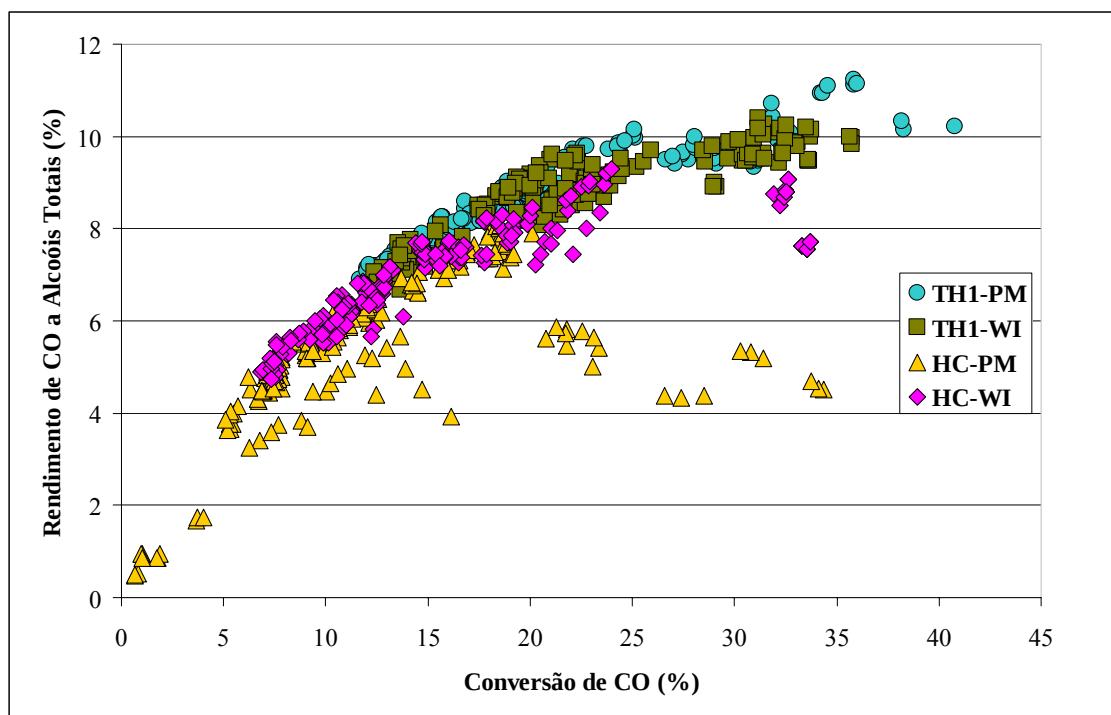


Figura 10 - Rendimento de CO para Alcoóis Totais vs. Conversão de CO

Por outro lado, os catalisadores preparados pelo método HC apresentaram rendimentos maiores para etanol e alcoóis superiores quando comparados aos catalisadores preparados pelo método TH1 (Figura 11).

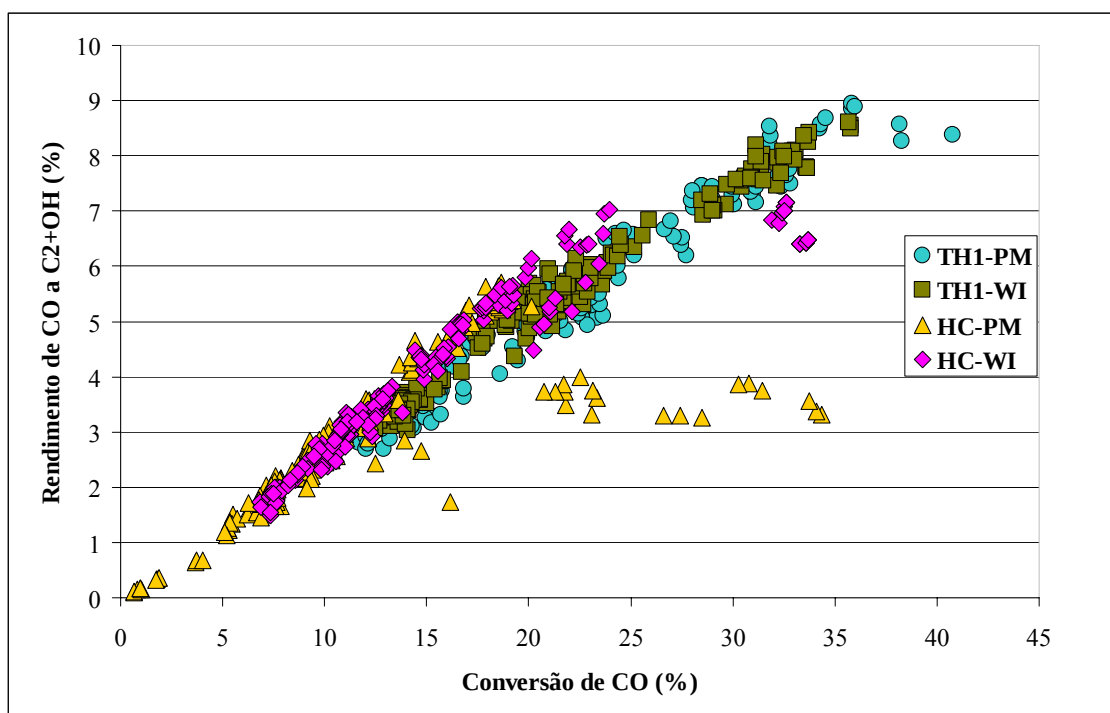


Figura 11 - Rendimento de CO para Etanol e Alcoóis Superiores vs. Conversão de CO

As razões para a diferença entre os efeitos dos metais de transição e para as diferenças de atividade e seletividade entre os catalisadores preparados pelos métodos TH1 e pelos métodos HC ainda precisam ser investigadas.

Portanto, foi possível identificar um conjunto promissor de catalisadores à base de MoS_2 para a produção de etanol e alcoóis superiores a partir de gás de síntese, como mostra a Figura 12.

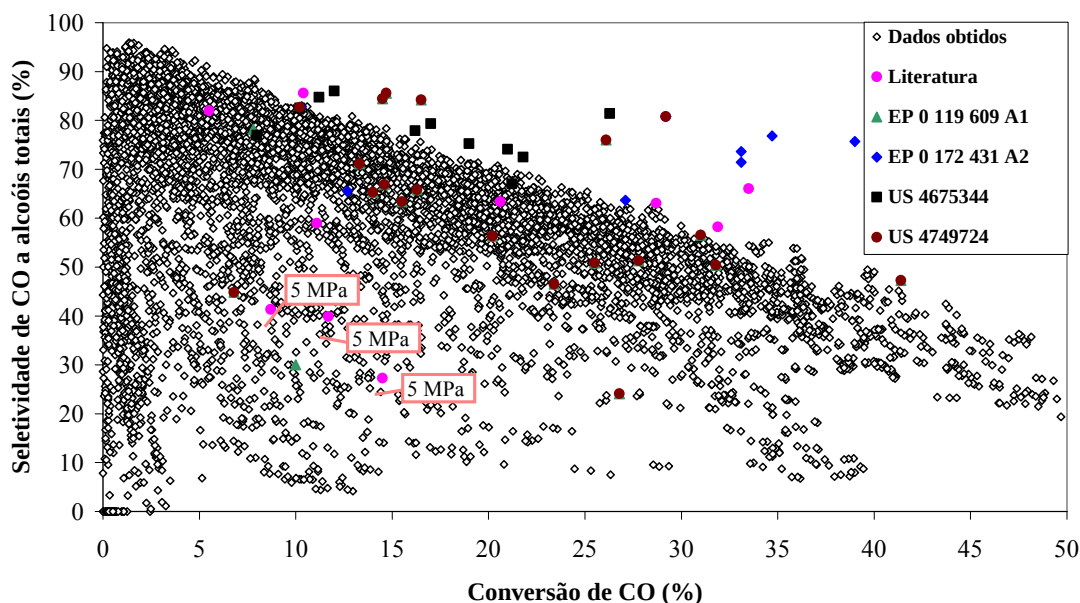


Figura 12 - Seletividade de CO a Alcoóis Totais vs. Conversão para os catalisadores testados nesta tese a 5 MPa e dados de literatura (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008) e de patentes da Dow a 5 MPa (quando indicado) e pressões superiores (dados calculados sem CO_2 - CO_2 free - para possibilitar a comparação com dados de patentes e literatura)

Os catalisadores preparados pelos métodos HC-PM e HC-WI apresentaram maior seletividade a etanol e alcoóis superiores, mas conversões menores, quando comparados com os catalisadores preparados pelos métodos TH1-PM e TH1-WI, o que ainda não havia sido reportado na literatura. Por conseguinte, é necessário realizar uma avaliação econômica para determinar a atratividade de cada um dos métodos de preparo para a produção de catalisadores comerciais para uma determinada aplicação industrial.

Se, por razões econômicas, for desejada uma maior seletividade a alcoóis totais, os catalisadores preparados pelos métodos TH1 devem ser utilizados com o K como promotor alcalino, com uma razão atômica K/Mo de 0,3 e Co, Ni ou uma mistura dos dois como metal de transição. O teor ideal de cada metal de transição precisa ser melhor investigado. A melhor temperatura de operação é 300°C e a melhor velocidade espacial depende da quantidade de metanol que deve ser reciclada para a carga do reator. Esta quantidade ainda precisa ser determinada a partir da realização de mais experimentos e simulações.

3 METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES ATRAVÉS DA ROTA TERMOQUÍMICA

Vários autores se dedicaram à discussão de metodologias para a avaliação econômica de processos químicos industriais (GARRETT, 1989; PERRY *et al.*, 1997; PETERS *et al.*, 2004).

Uma possível metodologia utilizada para a estimativa da viabilidade de um novo processo químico é o cálculo do preço mínimo de venda (PMV) dos produtos obtidos. Esta metodologia pode ser dividida nas seguintes etapas:

- Definição das bases de projeto;
- Elaboração do fluxograma de processo;
- Simulação computacional do processo para obtenção dos balanços material e de energia e dimensionamento dos equipamentos;
- Estimativa dos custos de capital e operacional;
- Análise do fluxo de caixa descontado (FCD)⁵¹ e cálculo do PMV dos produtos obtidos, ou seja, o preço de venda que zera o Valor Presente Líquido (VPL) do FCD.

Também é recomendada a realização de uma análise de sensibilidade para verificar a influência dos diversos fatores no PMV dos produtos obtidos.

⁵¹ A análise do fluxo de caixa descontado é uma metodologia utilizada para valorar um investimento levando em conta o valor temporal do dinheiro. Esta metodologia consiste em descontar todos os fluxos de caixa do investimento (positivos e negativos), através da utilização de uma determinada taxa de juros para trazê-los para a data presente, e calcular o valor líquido do investimento nesta data.

Neste capítulo esta metodologia será detalhada, utilizando como exemplo o processo avaliado pelo NREL dos EUA (DUTTA *et al.*, 2011) para produção de etanol através da rota termoquímica. Este processo se assemelha bastante ao processo que foi desenvolvido ao longo desta pesquisa de doutorado, cuja síntese catalítica de alcoóis foi testada pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES)⁵². De fato, esta tese visa exatamente testar a viabilidade econômica de desenvolvimento de uma rota termoquímica para síntese catalítica de etanol e alcoóis superiores combustíveis a partir da tecnologia nacional desenvolvida nesta tese.

3.1 DEFINIÇÃO DAS BASES DE PROJETO

A definição das bases de projeto consiste em estabelecer a localização da planta, a composição e o custo da carga utilizada, a capacidade e o fator de operação da planta, a especificação dos produtos e o valor dos subprodutos (PETERS *et al.*, 2004). Por exemplo, o NREL (DUTTA *et al.*, 2011) projetou uma planta para produção de etanol através da rota termoquímica a ser instalada nos EUA e utilizou como carga de projeto material lenhoso, com base em um relatório do NREL (PERLACK *et al.*, 2005) que prevê disponibilidade deste recurso. A caracterização da carga é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4- Composição e poder calorífico da carga utilizada no projeto do NREL (DUTTA *et al.*, 2011)

Componente	% massa (base seca)
Carbono	50,94
Hidrogênio	6,04
Nitrogênio	0,17
Enxofre	0,03
Oxigênio	41,90
Cinzas	0,92
Poder Calorífico Superior ^a (kJ/g)	20,00

^a Calculado utilizando a correlação Aspen Plus Boie.

⁵² O Capítulo 2 fornece informações sobre o estudo realizado pelo CENPES.

O NREL (DUTTA *et al.*, 2011) considerou ainda que a carga possui 35% de umidade antes de entrar na planta e perde 5% antes de entrar no processo de secagem. Após a secagem, a carga entra no gasificador com 10% de umidade.

O custo da carga é de 67,88 US\$/t_{seca} (US\$ de 2007) e foi obtido com a utilização de um modelo do Idaho National Laboratory (DUTTA *et al.*, 2011).

A unidade projetada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) processa 2.000 t_{seca}/d e opera 8.410 h/a, ou seja, tem um fator operacional de 96%.

O etanol é produzido de acordo com a especificação ASTM D 4806 (ASTM, 2011).

Os alcoóis superiores ao etanol são o principal subproduto do processo. Atualmente seu valor de mercado é superior ao valor do etanol, mas com a construção de diversas plantas para produção de etanol através da rota termoquímica existe uma tendência de o valor deste subproduto diminuir.

Assim, como esta avaliação busca estimar o custo de produção de etanol da enésima planta, ou seja, o custo de produção de uma planta que foi construída depois que diversas plantas que utilizam a mesma tecnologia já foram construídas e estão em operação, é necessário considerar que o valor dos alcoóis superiores deve estar mais baixo, quando da entrada em operação desta enésima planta⁵³. Portanto, o NREL valorou os alcoóis superiores tendo como base seu poder calorífico. A metodologia utilizada consiste em calcular, inicialmente, o valor da gasolina por unidade de energia, baseado no preço de mercado da gasolina previsto para 2012 pela *Energy Information Administration* (EIA) corrigido para 2007 e calcular a quantidade de energia por unidade de volume da mistura de alcoóis superiores. Finalmente, a partir destes dados, o valor da mistura de alcoóis superiores é calculado, considerando que ela tem o mesmo valor que a gasolina por quantidade de energia. Para ser conservador, o NREL utilizou um fator de segurança de aproximadamente 0,9, que foi multiplicado pelo valor calculado da mistura de alcoóis superiores, antes de utilizá-lo na análise econômica. A Tabela 5 mostra os dados utilizados nos cálculos do NREL e o resultado obtido (DUTTA *et al.*, 2011).

⁵³ Discussões sobre os custos da planta pioneira podem ser encontradas em Hoffmann e Szklo (HOFFMANN e SZKLO, 2011), Merrow et al. (MERROW *et al.*, 1981) e Swanson et al. (SWANSON *et al.*, 2010).

Tabela 5 - Dados utilizados para o cálculo do valor da mistura de alcoóis superiores e resultado obtido (DUTTA *et al.*, 2011)

Dado / Resultado	Valor utilizado
Preço no atacado projetado pela Agência Internacional de Energia (AIE) para a gasolina em 2012 (US\$ de 2007).	0,692 US\$/L
Conteúdo energético da gasolina.	34,62 MJ/L
Valor no atacado projetado pela Agência Internacional de Energia (AIE) para a gasolina em 2012 (US\$ de 2007).	20,0 x 10 ⁻³ US\$/MJ
Conteúdo energético dos alcoóis superiores.	27,91 MJ/L
Valor calculado para a mistura de alcoóis superiores (US\$ de 2007).	0,557 US\$/L
Valor da mistura de alcoóis superiores utilizado na análise econômica (US\$ 2007)	0,497 US\$/L

Nas próximas seções, a partir do procedimento descrito acima, serão estabelecidas as bases de projeto para uma planta de produção de etanol através da rota termoquímica, a ser instalada no Brasil, conforme a síntese catalítica desenvolvida com tecnologia nacional.

3.1.1 Carga

No Brasil, a biomassa mais promissora, tanto para geração de energia elétrica quanto para produção de biocombustíveis, é o bagaço de cana, pelos motivos expostos a seguir. O bagaço que excede a quantidade necessária para geração de energia e vapor para a usina é um resíduo da produção de cana. Portanto, seu custo de produção já está embutido no custo da produção de açúcar e etanol da usina e, por estar disponível em grande quantidade, a utilização de bagaço em plantas anexas a estas usinas praticamente elimina os custos de transporte. Em 2011, foram produzidas 715.143.562 t de cana-de-açúcar no Brasil (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2012). Considerando-se que o bagaço responde por cerca de 28%, em massa, deste total (GOLDEMBERG, 2000; MACEDO, 1998) e que o teor de umidade do bagaço é de cerca de 50% (GOLDEMBERG, 2000; MACEDO, 1998), foram produzidas cerca de

100 x 10⁶ t de bagaço em base seca⁵⁴. A quantidade de resíduos agrícolas, como palha e topo, produzida, em base seca, é semelhante à quantidade de bagaço: 140 kg de resíduos por t de cana-de-açúcar (LORA e ANDRADE, 2009; MACEDO *et al.*, 2001). A maior parte dos resíduos é deixada no campo e o bagaço é consumido principalmente para geração de energia elétrica, mecânica e calor de processo que são consumidos, primordialmente, na própria usina de produção de álcool (ENSINAS *et al.*, 2007; GOLDEMBERG, 2000).

Em 2011, foram produzidos, no Brasil, 22,2 TWh de energia elétrica a partir de bagaço, o que representa cerca de 4,2% de uma produção total de energia elétrica de 531,8 TWh (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012).

As usinas termelétricas instaladas na maioria das usinas de açúcar e álcool são antigas e foram projetadas para consumir todo o bagaço produzido e gerar apenas a energia elétrica necessária durante o período de operação da usina de açúcar e álcool. Não havia a possibilidade de venda da energia elétrica excedente e o bagaço era visto como um resíduo indesejável devido ao alto custo de transporte, em razão da sua baixa densidade energética, e à dificuldade de estocagem, por ser um produto perecível. Por isto, a geração de energia elétrica era feita com caldeiras de baixa pressão (20-22 bar) e conseqüentemente de baixa eficiência (ENSINAS *et al.*, 2007; GOLDEMBERG, 2000; MACEDO *et al.*, 2001; SOUZA e AZEVEDO, 2006).

Após a criação da figura do produtor independente de energia⁵⁵ o desinteresse das usinas em investir na produção e comercialização da energia elétrica excedente continuou devido ao alto custo de comercialização da energia elétrica. Algumas usinas já vendem parte da energia elétrica excedente, mas esta estratégia é motivada pelo investimento em grandes máquinas visando uma futura expansão da usina. (ENSINAS *et al.*, 2007; GOLDEMBERG, 2000; LORA e ANDRADE, 2009; MACEDO *et al.*, 2001).

Frente a esta situação, alguns autores estudaram a possibilidade de aumento da disponibilidade de bagaço para utilização em outros processos.

Ensinas *et al.* (ENSINAS *et al.*, 2007) mostrou que uma usina brasileira típica, que produz açúcar e etanol utilizando metade do caldo de cana para produção de açúcar, e o

⁵⁴ O Balanço Energético Nacional (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012) considera que são produzidos 270 kg de bagaço por t de cana-de-açúcar esmagada.

⁵⁵ Lei 9074/1995.

melaço resultante da produção de açúcar e a outra metade do caldo de cana para produção de etanol, pode ter sua demanda de vapor reduzida através da integração térmica do processo. Com esta redução, a geração de calor e energia elétrica para a usina pode passar a consumir 47,5% do bagaço gerado e o bagaço excedente pode ser utilizado, por exemplo, para produção de etanol através da rota termoquímica.

Uma vez implantadas estas modificações, uma usina com capacidade de moagem de 4×10^6 t de cana por ano pode gerar um excedente de 294×10^3 t de bagaço seco por ano. Em 2009, no Estado de São Paulo, 17 unidades produziram mais de 4×10^6 t de cana (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2009) e muitos dos novos projetos, incluindo refinarias autônomas, têm capacidade de moagem perto de 4×10^6 t/a (SEABRA *et al.*, 2010).

A integração térmica do processo de produção de açúcar e álcool pode ser ainda mais eficiente, se o vapor e a energia elétrica utilizados na usina forem obtidos através do processo de gasificação e ciclo combinado (BIG/GTCC) (ENSINAS *et al.*, 2007).

O custo das alterações necessárias para a integração térmica do processo de produção de açúcar e etanol de primeira geração e o custo de implantação do processo BIG/GTCC pode vir a ser compensado com a remuneração do bagaço fornecido à planta para produção de etanol através da rota termoquímica.

A integração térmica da planta de açúcar e álcool com a planta de produção de etanol através da rota termoquímica abre a possibilidade de um ganho de eficiência ainda maior, o que poderia aumentar ainda mais a quantidade de gás de síntese disponível para a planta de produção de etanol através da rota termoquímica. Além disto, todo o bagaço disponível poderia ser processado num mesmo gasificador, o que diminuiria o custo da gasificação por unidade processada, devido ao ganho de escala.

Seabra *et al.* (SEABRA *et al.*, 2010) analisaram a quantidade de bagaço que poderia ser disponibilizada para a produção de etanol de segunda geração, tanto através da rota termoquímica quanto através da rota bioquímica, numa destilaria autônoma⁵⁶ com capacidade de moer 4×10^6 t de cana por ano, se 40% dos resíduos agrícolas (palha e topo) fossem utilizados como combustível complementar para as caldeiras. Este estudo concluiu que poderiam ser disponibilizadas 362×10^3 t/a de bagaço, em base seca (cerca de 65% do bagaço produzido na usina). O estudo concluiu ainda que, apesar de a utilização dos resíduos agrícolas de cana não ser uma prática estabelecida no Brasil, esta

⁵⁶ Destilaria autônoma é uma usina de cana-de-açúcar que não produz açúcar, somente etanol.

biomassa custaria 15 US\$/t. Outra possibilidade discutida por Seabra *et al.* (SEABRA *et al.*, 2010) foi a integração de usinas, próximas e com características semelhantes, em grupos de duas ou três usinas. Segundo os autores, esta é uma tendência observada em novos projetos brasileiros e desta maneira a disponibilidade de biomassa aumentaria para $705,7 \times 10^3$ t/a de bagaço, em base seca (para o caso de duas usinas integradas) ou para $1049,5 \times 10^3$ t/a de bagaço, em base seca (para o caso de três usinas integradas), considerando que 5% da biomassa seria perdida durante o transporte. Seabra *et al.* (SEABRA *et al.*, 2010) consideraram que o custo do transporte da biomassa entre as usinas e a planta de etanol de segunda geração seria de 20 US\$/t_{seca}.

Walter e Ensinas (WALTER e ENSINAS, 2010) estimaram que, com a utilização de 50% dos resíduos agrícolas da produção de cana para geração de parte da energia consumida numa destilaria autônoma, seria possível destinar 76% do bagaço produzido na usina para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

Considerando que uma planta para produção de etanol através da rota termoquímica, que utiliza como matéria-prima bagaço de cana de uma usina adjacente com capacidade de moagem de 4×10^6 t/a, teria sua operação limitada ao período de moagem da cana (devido às dificuldades de estocagem do bagaço) e considerando ainda que este período seria de 4.000 h/a (ENSINAS *et al.*, 2007; SEABRA *et al.*, 2010; WALTER e ENSINAS, 2010), a carga disponível para a planta de produção de etanol através da rota termoquímica nos casos descritos anteriormente varia de $1,8 \times 10^3$ t/d, em base seca, para o caso de integração térmica proposto por Ensinas *et al.* (ENSINAS *et al.*, 2007) a $6,3 \times 10^3$ t/d, em base seca, para o caso de integração de 3 usinas e utilização de 40% dos resíduos agrícolas da cana proposto por Seabra *et al.* (SEABRA *et al.*, 2010).

Portanto, existe um grande potencial de utilização do bagaço de cana como carga para uma planta de produção de etanol através da rota termoquímica no Brasil, se esta opção for mais atrativa do que a geração de energia elétrica, e esta biomassa será utilizada como carga do estudo do caso brasileiro que será desenvolvido no próximo capítulo.

3.1.1.1 Composição do bagaço

Por ser um produto de origem natural, a composição do bagaço de cana pode variar com diversas características da planta, como variedade, idade, método de cultivo etc. Hassuani *et al.* (HASSUANI *et al.*, 2005) realizaram uma análise abrangente sobre as características do bagaço e dos resíduos da cana e o DOE, através de seu Escritório de Eficiência Energética e Energia Renovável (EERE) mantém uma base de dados na

Internet com resultados de análise de diversas amostras de bagaço de cana (ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2004). Alguns resultados destas fontes estão reproduzidos na Tabela 6, ao lado da caracterização da carga utilizada pelo NREL (Tabela 4), para comparação.

Tabela 6 - Composição e poder calorífico da carga utilizada no projeto do NREL e do bagaço de cana

Componente (% mássica em base seca)	Material lenhoso ^a	Bagaço ^b	Bagaço ^c
Carbono	50,9	44,6	49,0
Hidrogênio	6,0	5,8	5,5
Nitrogênio	0,2	0,6	0,2
Enxofre	0,03	0,1	0,02
Oxigênio	41,9	44,5	39,2
Cinzas	0,9	2,2	2,8
Poder Calorífico Superior (kJ/g)	20,0	18,1	19,0

^a (DUTTA *et al.*, 2011)

^b (HASSUANI *et al.*, 2005)

^c (ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY, 2004)

A Tabela 6 mostra que o poder calorífico e o teor de carbono do bagaço de cana devem estar próximos aos do material lenhoso, dependendo da amostra analisada. Para verificar as mudanças que ocorreriam no rendimento do processo para produção de etanol através da rota termoquímica com a substituição da carga de material lenhoso pelo bagaço de cana seria necessário utilizar o modelo do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) para refazer os balanços de massa e energia. Porém, este modelo não está disponível.

Gonzalez *et al.* (GONZALEZ *et al.*, 2012) estudaram a influência da composição de diversos produtos vegetais na economicidade da produção de etanol através da rota termoquímica e concluíram que a grande quantidade de cinzas presente nos resíduos da colheita do milho (caule e folhas), de 9% a 15%, prejudica a produção de etanol através da rota termoquímica quando esta matéria-prima é comparada com o material lenhoso. No caso do bagaço de cana, o teor de cinzas está bem mais próximo do teor de cinzas do material lenhoso, no entanto, o bagaço de cana não foi incluído na análise de Gonzalez *et al.*

A localização exata da planta e, conseqüentemente, o tipo de bagaço que será utilizado ainda não foi definido. Além disto, alguns tipos de bagaço têm uma composição próxima à composição do material lenhoso utilizado no estudo do NREL (DUTTA *et al.*, 2011). Portanto, será considerado na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, que o bagaço de cana tem uma composição similar à do material lenhoso utilizado no estudo do NREL.

3.1.1.2 Custo do bagaço

O bagaço de cana que excede a quantidade necessária para geração de energia e vapor para a usina de açúcar ou etanol de primeira geração é um resíduo do processo. Portanto, o custo do seu fornecimento para o processo de produção de etanol através da rota termoquímica pode ser determinado pelo custo de oportunidade⁵⁷ da utilização do bagaço para geração de energia elétrica, já que esta é a principal destinação atual do bagaço excedente⁵⁸ (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012). Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012) analisou o custo de oportunidade da utilização do bagaço para geração de energia elétrica nas usinas situadas na região sudeste do Brasil. Sennejunker considerou em sua análise que o custo de oportunidade do bagaço é o custo que iguala o lucro operacional líquido depois das taxas, para o caso da queima do bagaço para geração e venda de energia elétrica, ao lucro operacional líquido depois das taxas para o caso da venda de bagaço. Este custo está diretamente relacionado ao custo da energia elétrica acordado nos leilões de compra de energia elétrica realizados pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) por intermédio da Câmara de Comercialização de Energia Elétrica (CCEE)⁵⁹. Como o custo acordado da energia elétrica varia a cada leilão, é necessário definir um custo típico para avaliar o custo de oportunidade do bagaço. A Tabela 7 mostra o preço de energia elétrica acordado nos leilões de 2007, 2008, 2010 e 2011.

⁵⁷ O custo de oportunidade é medido pelo valor da melhor alternativa que não foi escolhida. Neste caso, o custo de oportunidade representa a remuneração que a usina poderia auferir se vendesse o bagaço excedente para geração de energia elétrica e é expresso em unidade monetária por massa de bagaço.

⁵⁸ Considerando que existe a possibilidade de exportação de energia elétrica. Caso não exista outra possibilidade de utilização do bagaço, seu custo é zero.

⁵⁹ Lei nº 10.848, de 15 de março de 2004.

Tabela 7 - Preço da energia elétrica acordado nos leilões de 2007, 2008, 2010 e 2011

Preço da Energia Elétrica	2007	2008	2010	2011
R\$ _{corrente} / MWh	128,33 ^a	58,84 ^b	144,20 ^c	102,41 ^d
US\$ _{corrente} / MWh) ^e	70,36	36,32	81,97	63,78

^a Leilão de Energia Nova A-5, preço médio da energia gerada por usinas hidrelétricas e termelétricas (neste leilão não havia um preço diferenciado para energia elétrica gerada por fontes renováveis) (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2007).

^b Leilão de Energia de Reserva, preço médio da energia elétrica gerada a partir de biomassa (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2008).

^c Leilões de Fontes Alternativas, preço médio da energia elétrica gerada a partir de biomassa (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2010).

^d 12º Leilão de Energia Nova A-3, preço médio de energia elétrica nova gerada a partir de biomassa (CÂMARA DE COMERCIALIZAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 2011).

^e Baseado na cotação do dólar Ptax no dia do leilão (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2012b).

Para ser conservador em sua análise de viabilidade da utilização de bagaço para geração de combustíveis líquidos, Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012) considerou que o valor da energia elétrica gerada a partir de bagaço é de 84,07 US\$ / MWh, o que levou a um custo de oportunidade do bagaço de 33,87 US\$/t_{seca}.

Braunbeck *et al.* (BRAUNBECK *et al.*, 2005) reportou que o preço do bagaço na região produtora de cana-de-açúcar, em São Paulo, varia de 5 US\$/t a 12 US\$/t, o que seria equivalente a 10 US\$/t_{seca} a 24 US\$/t_{seca} (considerando uma umidade típica de 50%).

Assim, na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica será adotado o valor de 35 US\$/t_{seca} de bagaço. Este valor é ainda mais conservador do que o adotado por Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012) de 33,87 US\$/t_{seca} de bagaço, sendo que, para ser ainda mais conservador, este valor será utilizado como dólar de 2007. Não obstante, serão realizadas análises de sensibilidade sobre este valor, de forma a aferir sua importância para a viabilidade da rota aqui testada.

3.1.2 Capacidade

Para facilitar a comparação com a planta projetada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) o estudo do caso brasileiro será realizado para o processamento da mesma quantidade de carga utilizada pelo NREL, ou seja, $2,0 \times 10^3$ t/d de bagaço de cana, em base seca, valor próximo ao limite inferior do intervalo de valores descritos nos estudos de disponibilidade de bagaço de cana analisados. Esta quantidade de bagaço pode ser obtida por uma usina com uma capacidade de moagem de cerca de $4,5 \times 10^6$ t de cana por ano, considerando o caso de integração térmica avaliado por Ensinas *et al.* (ENSINAS *et al.*, 2007), ou por uma usina com uma capacidade de moagem de cerca de $3,1 \times 10^6$ t/a de cana, quando considerada a utilização de 50% dos resíduos agrícolas da produção de cana para geração de parte da energia consumida numa destilaria autônoma, como avaliado por Walter e Ensinas (WALTER e ENSINAS, 2010).

3.1.3 Fator de operação

O fator de operação de uma planta é calculado dividindo-se o número de dias em que a planta opera em um ano pelo número total de dias em um ano.

Como mencionado anteriormente, uma planta para produção de etanol através da rota termoquímica, que utiliza como matéria-prima bagaço de cana de uma usina adjacente, teria sua operação limitada ao período de moagem da cana (devido às dificuldades de estocagem do bagaço). Segundo diversos autores (ENSINAS *et al.*, 2007; SEABRA *et al.*, 2010; WALTER e ENSINAS, 2010), este período seria de 4.000 horas por ano. Portanto, será considerado, na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, que a planta possui um fator de operação de 0,46. Assim como o custo adotado para o bagaço, este fator de operação é bastante conservador, uma vez que, além de não considerar a possibilidade de estocagem de bagaço, tampouco considera a possibilidade de utilização de outros resíduos agrícolas.

Kou e Zhao (KOU e ZHAO, 2011) avaliaram os benefícios que uma planta para produção de etanol, a partir de resíduos de milho, através da rota termoquímica, poderia obter com a flexibilidade na utilização de matérias-primas como madeira e resíduos sólidos urbanos. Segundo os autores, uma das principais vantagens da rota

termoquímica é a sua tolerância a grandes variações nas características da matéria-prima, permitindo que a planta utilize matérias-primas alternativas quando o suprimento da matéria-prima principal é interrompido, minimizando as perdas de produção. Portanto, os autores recomendam que as futuras plantas para produção de biocombustíveis através da rota termoquímica adotem a estratégia de utilização de diversas matérias-primas.

3.1.4 Especificação do produto e valor dos subprodutos

Assim como no estudo do NREL (DUTTA *et al.*, 2011), na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, o etanol será produzido de acordo com a especificação ASTM D 4806 (ASTM, 2011).

Na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica a metodologia de cálculo do valor dos subprodutos será semelhante à utilizada pelo NREL e descrita na seção 3.1, porém atualizada com valores de mercado previstos para 2012, disponibilizados em dezembro de 2012 pela EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013), e sem a utilização do fator de segurança proposto pelo NREL. O fator de segurança não será utilizado uma vez que foi adotado pelo NREL apenas para tornar o cálculo mais conservador. Portanto, a metodologia utilizada consiste em corrigir para 2007, pelo Consumer Price Index⁶⁰ (CPI) dos EUA (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013), o valor da gasolina por unidade de energia, projetado para 2012 pela EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013) e, utilizando a quantidade de energia por unidade de volume da mistura de alcoóis superiores fornecida pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011), calcular o valor da mistura de alcoóis superiores, considerando que ela tem o mesmo valor que a gasolina por quantidade de energia. A Tabela 8 mostra os dados utilizados para o cálculo do valor da mistura de alcoóis superiores e o resultado obtido. Este

⁶⁰ Índice utilizado para medir a inflação nos EUA.

resultado, 0,711 US\$/L (US\$ de 2007), será utilizado na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica.

Tabela 8 - Dados utilizados para o cálculo do valor da mistura de alcoóis superiores e resultado obtido, para o caso brasileiro

Dado / Resultado	Valor utilizado
Valor no atacado previsto para a gasolina em 2012 (US\$ de 2011) ^a	27,62 x 10 ⁻³ US\$/MJ
CPI 2007 ^b	207,342
CPI 2011 ^b	224,939
Valor no atacado previsto para a gasolina em 2012 (US\$ de 2007)	25,46 x 10 ⁻³ US\$/MJ
Conteúdo energético dos alcoóis superiores ^c	27,91 MJ/L
Valor calculado para a mistura de alcoóis superiores que será utilizado na avaliação econômica do caso brasileiro (US\$ de 2007)	0,711 US\$/L

^a (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013).

^b (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013).

^c (DUTTA *et al.*, 2011).

3.2 ELABORAÇÃO DO FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Diversos autores analisaram a viabilidade técnico-econômica da produção de etanol através da rota termoquímica. (SEABRA *et al.*, 2010) compararam a performance técnico-econômica de plantas adjacentes às usinas de cana para conversão de resíduos de cana através da rota termoquímica e através da rota bioquímica utilizando a metodologia descrita no início deste capítulo. He e Zhang (HE e ZHANG, 2011) projetaram um processo termoquímico que foi simulado e otimizado com o programa computacional Aspen Plus e está representado pelo diagrama de blocos da Figura 13. Em seguida, realizaram uma análise econômica utilizando a metodologia descrita no início deste capítulo.

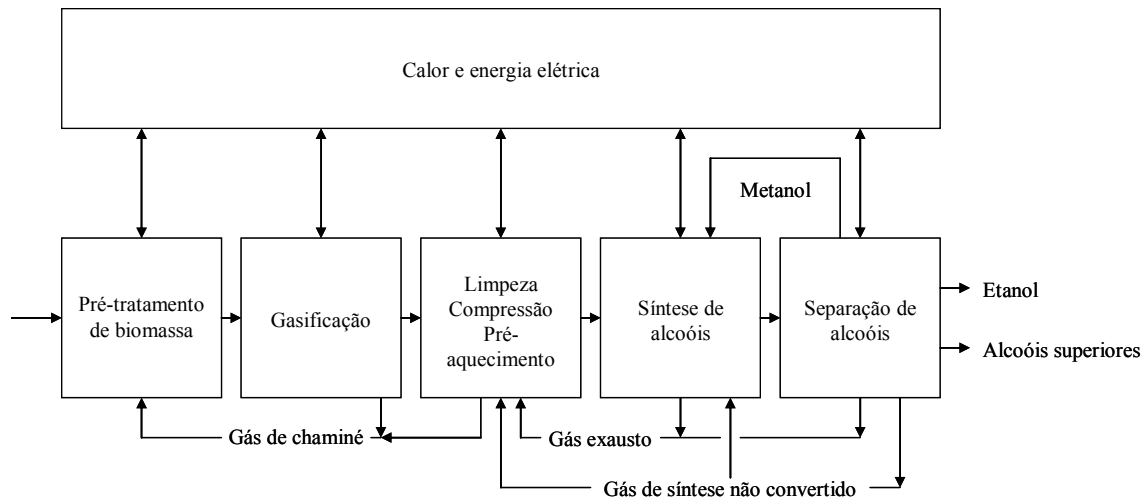


Figura 13 - Diagrama de blocos de processo de síntese de etanol através da rota termoquímica - adaptado de He e Zhang (HE e ZHANG, 2011)

Em 2007, o NREL publicou um relatório (PHILLIPS *et al.*, 2007) que analisava a viabilidade técnico-econômica da produção de etanol pela rota termoquímica, através da gasificação indireta de madeira, limpeza do gás obtido e síntese de alcoóis a uma pressão de $1,0 \times 10^3$ psi (6,9 MPa). Este processo é semelhante ao descrito por He e Zhang (HE e ZHANG, 2011). O processo de gasificação indireta foi escolhido porque os autores acreditavam que este processo apresentava vantagens técnico-econômicas em relação ao processo de gasificação em leito de arraste, que posteriormente foram demonstradas por Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2010), e ao processo de gasificação direta, que posteriormente foram demonstradas por Dutta e Phillips (DUTTA e PHILLIPS, 2009). A metodologia utilizada para a análise de viabilidade é idêntica à descrita no início deste capítulo e consiste em estimar o preço do etanol na porta da fábrica que zera o VPL da planta e que foi definido como Preço Mínimo de Venda do Etanol (PMVE). A Figura 14 mostra a metodologia utilizada representada por um diagrama de blocos.

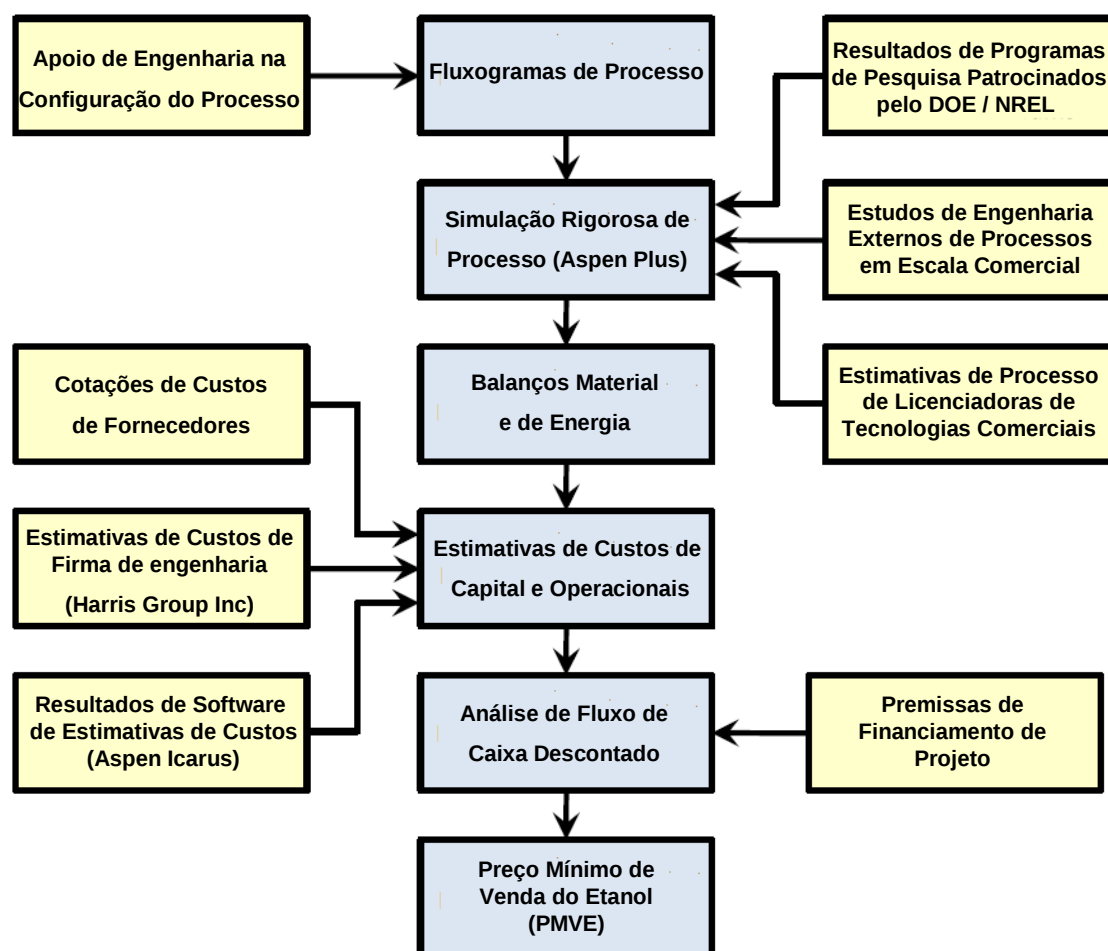


Figura 14- Metodologia utilizada para a análise da viabilidade técnico-econômica da produção de etanol através da rota termoquímica - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

O PMVE possibilita a avaliação da competitividade do etanol termoquímico frente a outros combustíveis.

Uma restrição importante utilizada no cálculo do PMVE foi a de que o processo deveria ser neutro em energia, ou seja, toda a energia necessária ao processo deveria ser gerada pelo próprio processo. Esta restrição pode prejudicar o resultado do processo termoquímico, quando comparado, por exemplo, com a rota bioquímica para produção de etanol a partir de bagaço. Isto ocorre, porque no processo termoquímico uma parte do gás de síntese gerado terá de ser queimada para gerar energia elétrica, o que diminuirá a quantidade de etanol produzida, enquanto no processo bioquímico, a energia pode ser gerada pela queima da lignina, que é um resíduo do processo e não poderia ser utilizada para produção de etanol. Assim, caso a usina de álcool possa importar energia elétrica, o que acontece com algumas usinas brasileiras, esta opção deverá ser considerada na comparação entre as rotas para produção de etanol. Este arranjo pode diminuir o PMVE sem aumentar muito a utilização de energia fóssil na produção dos alcoóis (REYES

VALLE *et al.*, 2013), já que a fonte de energia da rede elétrica brasileira é predominantemente renovável (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012).

Em 2011, o NREL publicou um novo relatório (DUTTA *et al.*, 2011) que propõe diversas melhorias no processo para produção de etanol através da rota termoquímica e utiliza a mesma metodologia para análise econômica proposta no relatório de 2007 (PHILLIPS *et al.*, 2007). As principais mudanças do relatório de 2011 são:

- Estimativa do custo da matéria-prima (67,87 US\$/t_{seca} na entrada do gasificador) (US\$ de 2007);
- Projeto da parte de limpeza dos gases;
- Inclusão de um sistema de remoção de CO₂ a altas pressões, no reciclo do reator de síntese (no relatório anterior a remoção era feita antes do reator), que permite o controle da concentração de H₂S no reator;
- Inclusão do modelo cinético da Dow Chemical Company, para síntese de alcoóis a partir de gás de síntese, que prevê o comportamento do catalisador da Dow Chemical Company levando em conta a geometria do catalisador e os efeitos de difusão de calor e massa;
- Aumento da pressão do reator para $3,0 \times 10^3$ psi (21 MPa - o relatório de 2007 recomendava o desenvolvimento de catalisadores que operassem a pressões menores)⁶¹.

Com as mudanças sugeridas no relatório de 2011, o processo para produção de alcoóis passou a utilizar uma área de gasificação e limpeza de gás especialmente projetada para a produção de etanol, o que possibilitou que os gases fossem tratados de forma mais adequada para atingir as especificações necessárias para a síntese de etanol com catalisadores baseados em MoS₂. Estas especificações são menos rígidas, por exemplo, do que as necessárias para utilização dos gases no processo Fischer-Tropsch e, portanto, o custo da limpeza dos gases foi reduzido.

Por apresentar a análise mais detalhada do processo para produção de etanol através da rota termoquímica disponível na literatura, o relatório do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) será utilizado como base para a avaliação desta rota no caso brasileiro. Neste caso, a avaliação será feita através da utilização da mesma metodologia utilizada pelo NREL, porém serão feitos vários ajustes para adequar a avaliação às condições brasileiras,

⁶¹ Ao longo desta pesquisa de doutorado, os catalisadores foram testados a pressões no intervalo de 5 a 9 MPa (seção 3.3).

como, por exemplo, o custo da matéria-prima, o fator de operação, o valor dos subprodutos, o custo da mão-de-obra, o custo de capital e as diferenças tributárias.

A análise técnico-econômica realizada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) utilizou o conceito de custo da enésima planta, que também será utilizado na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica. As premissas utilizadas em cada caso são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Premissas adotadas para o cálculo do custo da enésima planta, pelo NREL e no caso brasileiro

Premissa	Valor assumido pelo NREL (DUTTA <i>et al.</i> , 2011)	Valor para o caso brasileiro
Taxa interna de retorno (TIR) (% a.a.) ^a	10	10
Proporção de financiamento da planta capital/financiamento investimento total	40%/60%	do 40%/60% do investimento total
Vida Útil	30 anos	30 anos
Imposto de renda	35%	25% ^b
Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL)	-	9% ^c
Taxa de juros para o financiamento	8,0% a.a.	5,5% a.a. ^d
Tempo de amortização do financiamento	10 anos	10 anos
Custo do capital de giro	5,0% do investimento fixo de capital (excluindo o custo do terreno)	5,0% do investimento fixo de capital (excluindo o custo do terreno)
Depreciação	7 anos (MACRS) ^e	20 anos ^f
Construção	3 anos	3 anos
Valor residual	Nenhum	Nenhum
Período de partida	3 meses	3 meses
Receitas e custos durante a partida	Receitas = 50% do normal Custos variáveis = 75% do normal Custos fixos = 100% do normal	Receitas = 50% do normal Custos variáveis = 75% do normal Custos fixos = 100% do normal
Fator operacional depois da partida (base anual)	96% (8.410h/a)	46% (4.000 h/a)

^a A TIR é a taxa de desconto que zera o VPL do projeto. Neste caso, como será calculado o fluxo de caixa descontado com o PMVE que zera o VPL, a taxa de desconto será igual à TIR.

^b (MINISTÉRIO DA FAZENDA, 2012).

^c Lei nº 7.689/1988.

^d Taxa de Juros de Longo Prazo (TJLP) utilizada pelo BNDES para financiamento de bens de capital pelo prazo de 10 anos. Em 2007 esta taxa variou entre 6,50 % a.a. e 6,25 % a.a.. Em 2012 esta taxa variou entre 6,0 % a.a. e 5,5 % a.a. (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2012a). Porém, existe um programa do BNDES (Programa de Sustentação do Investimento) que reduz a taxa de financiamento para bens de capital para 2,5 % a.a. para empréstimos contratados até 31/12/2012 e 3 % a.a. para empréstimos contratados até 31/12/2013 (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2012). Para a elaboração do FCD será utilizada a taxa de 5,5 % a.a.

^e Modified Accelerated Cost Recovery System - Sistema de depreciação utilizado nos EUA - uma discussão sobre o impacto econômico de diferentes sistemas de depreciação foi realizada por Soares *et al.* (SOARES *et al.*, 2006).

^f Segundo a Lei nº 11.638/2007, as depreciações e amortizações dos bens imobilizados devem ser efetuadas tendo como base a vida útil econômica do bem. Porém, apesar de a vida útil da planta ser considerada igual a 30 anos, foi considerado que os bens perdem o seu valor de mercado após 20 anos, o que costuma ser considerado pela Petrobras em projetos semelhantes.

Os custos utilizados na análise do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) estão em dólares de 2007, para que pudessem ser comparados com outros estudos realizados pelo NREL.

Na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica também foram utilizados custos em dólares de 2007, para que os resultados dos dois estudos pudessem ser mais bem comparados.

A Figura 15 apresenta um diagrama simplificado do processo avaliado pelo NREL para produção de etanol através da rota termoquímica. Esta rota será avaliada para o caso brasileiro, utilizando-se, para tal, valores de custo de capital, trabalho etc. ajustados à realidade do país e os resultados experimentais da síntese de etanol desenvolvida nesta tese.

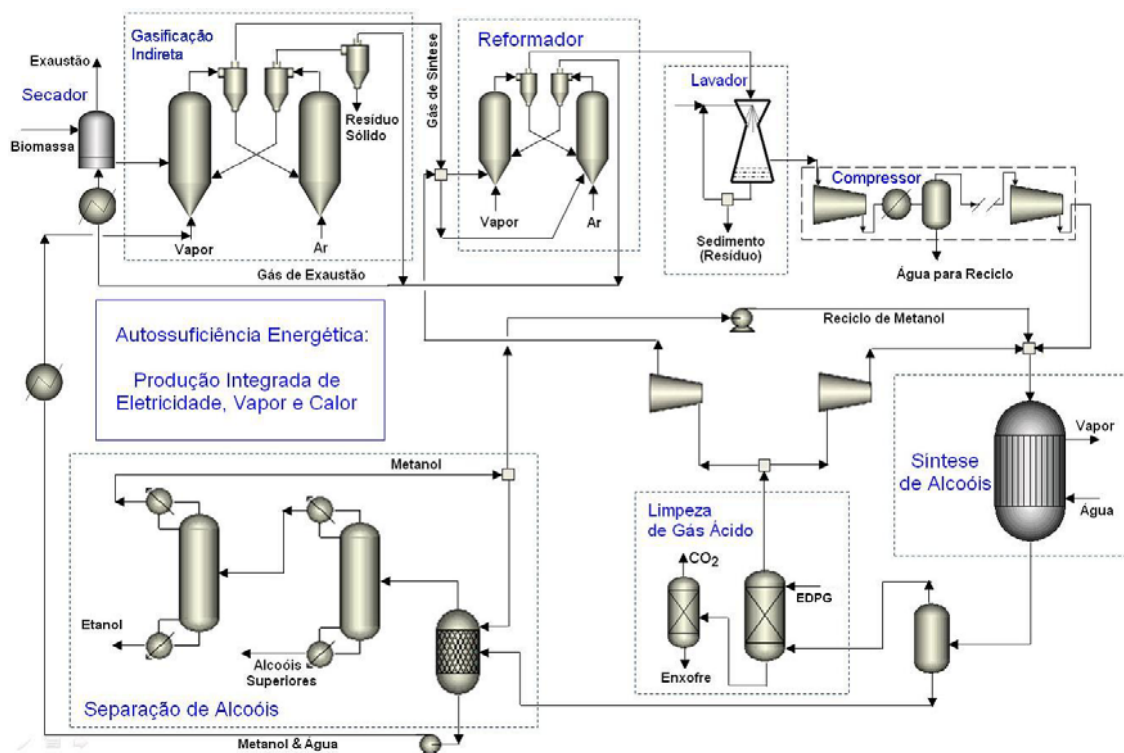


Figura 15 - Diagrama simplificado do processo para produção de etanol através da rota termoquímica - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

O processo inclui as seguintes fases:

- Preparação da carga: A carga é seca até um teor de umidade de 10% com a utilização dos gases exaustos quentes do combustor de coque e do regenerador do catalisador de reforma do alcatrão;
- Gasificação: A biomassa passa por um processo de gasificação indireta que utiliza o calor fornecido pela Olivina,⁶² que circula entre o gasificador e o combustor de coque. O gasificador utilizado é do tipo leito fluidizado circulante duplo. Os produtos obtidos são gás de síntese, alcatrão e coque. Os sólidos (Olivina e coque) são separados do gás de síntese em um ciclone e seguem para o combustor de coque, que possui um leito fluidizado com ar. Neste processo a olivina atinge temperaturas de mais de 980°C. A olivina quente que sai do combustor de coque passa por ciclones e volta para o gasificador, completando o circuito. Os gases de combustão passam por um processo de recuperação de calor e são então utilizados para a secagem da carga;

⁶² Silicato de magnésio calcinado. Uma pequena quantidade de óxido de magnésio é adicionada à Olivina para prevenir a formação de aglomerados vítreos, que ocorre através da interação entre o potássio, presente na biomassa, e o silicato.

- Limpeza dos gases: O processo de limpeza do gás de síntese compreende a reforma dos hidrocarbonetos presentes no gás de síntese (alcatrão, metano e outros), e o seu resfriamento e lavagem. A reforma dos hidrocarbonetos para gás de síntese ocorre num leito fluidizado circulante que utiliza um catalisador sólido, que também catalisa a reação de deslocamento por vapor d'água⁶³. O sistema é semelhante a uma unidade de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)⁶⁴, que é bastante utilizada em refinarias de petróleo. No reformador, os hidrocarbonetos presentes no gás de síntese reagem num leito de arraste, com o auxílio do catalisador de reforma de alcatrão. Os gases são separados do catalisador num ciclone e o catalisador segue para um vaso onde é regenerado através da queima do coque formado na reação de reforma. O catalisador quente é, então, separado dos gases de combustão e retorna para o reformador fornecendo a energia necessária para a reação de reforma, que é endotérmica. Para fornecer todo o calor consumido na reação de reforma é necessária a queima adicional dos gases não reagidos no reator de síntese de alcoóis e de uma parte do gás de síntese obtido. Este processo é similar ao descrito num pedido de patente da Rentech (APANEL e WRIGHT, 2010). O gás de síntese reformado é resfriado e lavado com água. A água segue para uma unidade de tratamento. Os gases de combustão seguem para recuperação de calor e finalmente são utilizados para secagem da carga;
- Síntese de alcoóis: O gás de síntese é comprimido até 3.000 psi (20,7 MPa) e enviado para um reator de leito fixo que contém um catalisador de síntese de alcoóis, à base de sulfeto de molibdênio⁶⁵, com temperatura acima de 300°C. Durante a reação uma parte do gás é convertida a oxigenados, CO₂ água e hidrocarbonetos. O calor gerado é retirado através da geração de vapor do lado externo do reator. Os efluentes do reator trocam calor com outras correntes e os alcoóis e a água gerados condensam e são enviados para os equipamentos de separação e purificação de alcoóis. O gás de síntese não convertido e os outros

⁶³ Reação química na qual o monóxido de carbono reage com a água para formar dióxido de carbono e hidrogênio (Equação 2).

⁶⁴ A sigla FCC vem do inglês - Fluidized Catalytic Cracking.

⁶⁵ No capítulo 2 foi avaliado o desempenho de catalisadores à base de MoS₂, preparados por diferentes métodos, na conversão de gás de síntese para alcoóis.

gases gerados são enviados para o sistema de remoção de gases ácidos onde um solvente (éter dimetílico do polietilenoglicol - EDPG) remove a maior parte do H_2S e uma parte do CO_2 . Após a remoção do H_2S e do CO_2 , o gás de síntese é recomprimido e reciclado ao reator de síntese de alcoóis. Porém, uma parte do gás de síntese passa por uma turbina de expansão, para recuperar energia, e retorna ao sistema de limpeza dos gases como carga para o reator de reforma e combustível para o regenerador do catalisador de reforma. O CO_2 e o H_2S removidos são processados numa unidade de enriquecimento de gás ácido que utiliza amina e numa unidade que utiliza o processo LO-CAT da Merichem para recuperação de enxofre, onde o H_2S é convertido em enxofre elementar. Uma corrente rica em CO_2 gerada no sistema de enriquecimento de gás ácido é enviada para o regenerador do catalisador de reforma para gerar calor pela queima de seus produtos residuais combustíveis e evitar a emissão de hidrocarbonetos na atmosfera;

- Separação de alcoóis: Os alcoóis gerados são despressurizados em um tambor de "flash". Os gases gerados são reciclados para o reator de reforma. A corrente líquida é desidratada com peneiras moleculares e enviada para uma coluna de destilação que separa o metanol e o etanol dos alcoóis superiores. A corrente de topo da coluna de destilação é enviada para uma segunda coluna onde o metanol é separado do etanol, que é obtido dentro das especificações de etanol combustível da ASTM International⁶⁶ (ASTM, 2011). A corrente de metanol é utilizada para as seguintes finalidades:
- 15% são utilizados para regeneração da peneira molecular utilizada para secagem da corrente de alcoóis (a mistura metanol/água obtida retorna ao gasificador como fonte de vapor para fluidização);
- 11% são misturados com uma corrente rica em H_2S do sistema de recuperação de enxofre que é bombeada para a entrada do reator de síntese de alcoóis para controlar a atividade do catalisador através da reposição de enxofre;
- Uma fração vaporizada (5%), contendo metanol, gases e compostos voláteis é utilizada como combustível no regenerador do catalisador de reforma;

⁶⁶ Organização internacional de padronização, conhecida até 2001 como American Society for Testing and Materials.

- O metanol restante (69%) é reciclado para o reator de síntese de alcoóis para aumentar o rendimento de etanol.

3.3 DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES UTILIZADOS NO CASO BRASILEIRO

Um aspecto importante no projeto de uma unidade para produção de etanol através da rota termoquímica é o desempenho dos catalisadores utilizados.

Com o objetivo de avaliar o processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foi testado no capítulo 2 desta tese o desempenho de 72 catalisadores à base de sulfeto de molibdênio preparados através de diversos métodos, com formulações diferentes.

Os catalisadores preparados pelos métodos HC apresentaram boa seletividade a etanol e uma alta relação etanol/metanol, quando comparados a outros catalisadores já patenteados, e deram origem ao pedido de patente PCT/BR2012/000184 (DA SILVA *et al.*, 2012).

Nesta avaliação, os catalisadores foram testados a pressões no intervalo de 5 a 9 MPa, que foi considerado o intervalo mais indicado à época da realização da avaliação, tendo por base as análises do primeiro relatório do NREL, de 2007 (PHILLIPS *et al.*, 2007). Portanto, não estão disponíveis dados de desempenho dos catalisadores avaliados nesta tese a pressões da ordem da pressão utilizada no último relatório do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) (21 MPa). Por isto, no estudo de caso de utilização no Brasil do processo avaliado pelo NREL, que opera a 21 MPa, será considerado que o catalisador de síntese de alcoóis tem o mesmo desempenho do catalisador da Dow empregado no modelo utilizado na avaliação do NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

Vale, contudo, ressaltar que, no estágio atual de desenvolvimento do catalisador da Dow empregado no modelo utilizado na avaliação do NREL, e dos catalisadores avaliados nesta tese, não é possível provar que estes catalisadores têm o mesmo desempenho. Isto acontece porque a Dow não divulga os dados de desempenho de seu catalisador. Só estão disponíveis os resultados do modelo de desempenho de seu catalisador na unidade avaliada pelo NREL. Esta unidade opera em condições diferentes (reciclo de metanol e gás de síntese, CO₂ na carga, 70 ppm de H₂S, 21 MPa) das utilizadas nos testes realizados durante esta tese (sem reciclo algum, sem CO₂ na carga, 50 ppm de H₂S, 5 a 9 MPa). Além disto, como não existem unidades industriais que utilizem este processo, os dados de desempenho industrial do modelo da Dow são uma expectativa. O relatório do NREL afirma, inclusive, que estes dados são um objetivo das pesquisas e ainda não foram atingidos no laboratório, conforme mencionado na seção 3.5. Por último, não existe no mercado um catalisador com performance industrial definida que possa servir como parâmetro de comparação entre os catalisadores que estão sendo desenvolvidos.

Entretanto, a análise da Figura 12, que apresenta os resultados de seletividade a alcoóis totais de diversos catalisadores avaliados durante esta tese e os resultados divulgados na literatura (SUBRAMANI e GANGWAL, 2008) e em diversas patentes de catalisadores para síntese de alcoóis a partir de gás de síntese, depositadas pela Dow, mostra que alguns resultados obtidos durante esta tese são superiores aos resultados da literatura e de algumas patentes, principalmente quando considerado que os resultados reportados na literatura e nas patentes foram obtidos a uma pressão superior ou igual (quando indicado) à utilizada no trabalho desenvolvido durante esta tese (5 MPa), o que favoreceria teoricamente a formação de alcoóis (CHRISTENSEN *et al.*, 2009; YOUCHANG *et al.*, 1986).

Portanto, considerando o estágio atual de desenvolvimento dos catalisadores para síntese de etanol a partir de gás de síntese e as informações disponíveis sobre estes catalisadores é razoável supor, como primeira aproximação, que os catalisadores avaliados durante esta tese tenham, ao final de seu desenvolvimento, um desempenho comparável ao desempenho esperado para o catalisador da Dow.

O catalisador utilizado no reator de reforma não foi objeto de estudo deste trabalho e, portanto, à guisa de simplificação, será considerado que o catalisador utilizado no caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica tem as

mesmas características do catalisador utilizado no projeto do NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

3.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO

DOS BALANÇOS MATERIAL E DE

ENERGIA E DIMENSIONAMENTO

DOS EQUIPAMENTOS

A partir das bases de projeto e do fluxograma de processo, diversos programas computacionais, disponíveis comercialmente, podem ser utilizados para obtenção dos balanços material e de energia de um novo processo. Com estes balanços é possível dimensionar os diversos equipamentos necessários à operação da planta. No caso do NREL (DUTTA *et al.*, 2011), o processo de obtenção de etanol através da rota termoquímica foi simulado utilizando o programa computacional Aspen Plus, versão 2004.1. O NREL não disponibiliza o modelo utilizado, que contém dados de parceiros como, por exemplo, o modelo de desempenho do catalisador utilizado para síntese de etanol a partir de gás de síntese, à base de sulfeto de molibdênio, de propriedade da DOW Chemical Company. Portanto, a simulação computacional do processo avaliado pelo NREL para obtenção dos balanços material e de energia e dimensionamento dos equipamentos não poderá ser refeita e os dados obtidos pelo NREL serão utilizados na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica. Esta aproximação pode ser justificada pela semelhança entre as cargas utilizadas (discutida no item 3.1.1.1), pela utilização, no caso brasileiro, de catalisadores com desempenho comparável ao dos catalisadores utilizados pelo NREL, conforme discutido no item 3.3 e porque a avaliação do caso brasileiro será feita para uma unidade

de mesma capacidade⁶⁷ que a utilizada no projeto do NREL. Ou seja, se considerarmos que a capacidade, a carga e os catalisadores utilizados no caso brasileiro são iguais aos utilizados pelo NREL obteremos resultados semelhantes aos do NREL e, portanto, os equipamentos serão similares para os dois casos. Assim, estes balanços não precisariam ser refeitos.

3.5 ESTIMATIVA DOS CUSTOS DE CAPITAL E OPERACIONAL

A estimativa do custo de capital dos equipamentos que compõem uma planta pode ser baseada em cotações de fabricantes e licenciadores de tecnologia, informações de literatura ou em estimativas obtidas com programas computacionais para estimativa de custos. No caso do fornecimento de cotações ou da obtenção de informações na literatura, os valores precisam ser ajustados para um determinado ano com um índice, de acordo com a equação 10.

$$Custo_{Desejado} = Custo_{Base} \left[\frac{Índice_{AnoDesejado}}{Índice_{AnoBase}} \right] \quad (10)$$

O custo de capital dos equipamentos do projeto do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) foi baseado em cotações de fabricantes e licenciadores de tecnologia, informações de literatura ou em estimativas obtidas com o programa computacional para estimativa de custos Aspen Icarus Process Evaluator 2006.5, que usa a base de custos do primeiro trimestre de 2007, ou seja, os custos fornecidos pelo programa já estão em dólares de 2007. No caso do fornecimento de cotações ou informações de literatura, os valores foram ajustados para o ano de 2007 com o Plant Cost Index da revista Chemical Engineering (CHEMICAL ENGINEERING, 2013), de acordo com a equação 10.

⁶⁷ Seria possível utilizar os balanços material e de energia do NREL para o caso brasileiro mesmo que a capacidade da unidade avaliada para o caso brasileiro fosse diferente da utilizada no projeto do NREL. Para isto, seria necessário que a diferença de capacidade entre as duas unidades não fosse muito grande e que os custos dos equipamentos fossem reavaliados de acordo com a equação 11 da seção 3.5.

É importante salientar que a estimativa de custo de capital para tecnologias pré-comerciais, como o gasificador e o reformador, foi obtida de cotações de equipamentos que seriam fabricados pela primeira vez pelas empresas que forneceram a cotação. Portanto, os custos destes equipamentos quando da construção da enésima planta devem ser menores, devido à redução de custos que costuma ser obtida com a maturação da tecnologia.

Quando a cotação obtida dos fabricantes se refere a equipamentos de tamanho ligeiramente diferente do tamanho necessário para a planta, o custo dos equipamentos pode ser ajustado através da equação 11.

$$Custo_{Corrigido} = Custo_{Base} \left[\frac{Capacidade_{Corrigida}}{Capacidade_{Base}} \right]^n \quad (11)$$

onde o expoente n varia entre 0,6 e 0,7, para equipamentos de processo.

Os expoentes utilizados podem ser obtidos de diversas fontes como:

- Estimativas dos fornecedores;
- Desenvolvimento de correlações baseadas em diversas estimativas obtidas através de programas computacionais⁶⁸;
- Valores de literatura como Garrett (GARRETT, 1989), Peters *et al.* (PETERS *et al.*, 2004) e Perry *et al.* (PERRY *et al.*, 1997).

Quando um processo utiliza dois ou mais trens em paralelo, ou seja, duas ou mais unidades com o mesmo projeto, Larson *et al.* (LARSON *et al.*, 2005) recomendam que seja utilizada a equação 12 para o cálculo do custo total do trem.

$$Custo_{Trem} = Custo_{Unidade} * n^m \quad (12)$$

onde n é o número de unidades e m é um fator igual a 0,9, devido à redução de custos proporcionada pelo compartilhamento de equipamentos auxiliares e redução no custo de construção e montagem. Swanson *et al.* (SWANSON *et al.*, 2010) também recomendam

⁶⁸ No caso do projeto do NREL, o desenvolvimento das correlações foi baseado em estimativas do programa Aspen (DUTTA *et al.*, 2011).

a utilização deste fator. Porém, a análise do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) não levou em conta este fator de redução de custos.

Na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, este fator de redução de custos tampouco será considerado, para que os resultados possam ser mais bem comparados.

Após as correções relativas à escala, ao ano de cotação de cada equipamento e à utilização de duas ou mais unidades com o mesmo projeto obtém-se o Custo Total de Compra do Equipamento (CTCE). O Custo Total de Instalação (CTI) pode ser estimado com a utilização de um fator de instalação que considera os custos relativos a tubulações, instrumentos, controles, sistemas elétricos, instalações prediais e mão-de-obra direta, para cada equipamento, de acordo com a equação 13.

$$CTI = f_{Instalação} \times CTCE \quad (13)$$

O fator de instalação pode ser obtido dos fornecedores.

No caso do NREL (DUTTA *et al.*, 2011), o fator de instalação foi obtido dos fornecedores, ou, na ausência de informações específicas, foi considerado igual a 2,47. Este valor foi baseado no método da percentagem do custo do equipamento entregue, para uma planta que processa sólidos e líquidos, apresentado por Peters *et al.* (PETERS *et al.*, 2004).

O Custo Total de Capital (CTC) pode ser obtido através da aplicação dos fatores de custo de administração e de contingência sobre a soma dos CTI. O CTC, os custos de operação da planta e o valor dos subprodutos são utilizados para equacionar o FCD e calcular o PMVE.

A seguir será detalhada a metodologia utilizada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) na análise técnico-econômica do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, que será utilizada, no próximo capítulo, para a estimativa do PMVE para o caso brasileiro.

A estimativa do custo de capital foi baseada em dados disponíveis e nos objetivos dos projetos de pesquisa e desenvolvimento de reforma catalítica e síntese de alcoóis, do NREL, para o ano de 2012. Portanto, o resultado desta análise apresenta os resultados da consecução destes objetivos. A Tabela 10 apresenta os principais dados e objetivos

utilizados na análise. Uma lista completa pode ser encontrada no relatório do NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

Tabela 10 - Dados e projeções técnicas para o processo de produção de etanol via gasificação de biomassa (DUTTA *et al.*, 2011)

Coeficientes Técnicos	Unidade	2010	2011	2012
			(projeção)	(projeção)
Rendimento de etanol	L/t _{seca}	330	334	351
Rendimento de alcoóis	L/t _{seca}	367	371	392
Teor de umidade da carga na entrada do gasificador	% massa H ₂ O	10%	10%	10%
Poder calorífico inferior (PCI) da carga (base seca)	kJ/g	33,49	33,49	33,49
Rendimento bruto de gás de síntese	m/m de carga seca	0,78	0,78	0,78
Teor de metano no gás de síntese bruto (base seca)	% molar	15	15	15
Eficiência do gasificador (PCI)	% do PCI	74	74	74
Teor de metano na saída do reformador (base seca)	% molar	2	2	2
Conversão de metano no reformador	%	80	80	80
Conversão de benzeno no reformador	%	99	99	99
Conversão de alcatrão no reformador	%	99	99	99
Reposição de catalisador	% inventário/dia	1	1	0,1
Teor de enxofre na entrada do reator de síntese de alcoóis	ppmv de H ₂ S	70	70	70
Pressão de operação do reator de síntese de alcoóis	MPa	21	21	21
Conversão de CO por passe	% CO	26	29	29
Conversão total de CO	% CO	80	79	79
Seletividade a alcoóis	% CO (sem CO ₂)	81	81	81
Seletividade a etanol	% CO (sem	63	63	63

	CO ₂)			
Produtividade de etanol	g/kg _{cat} .xh	143	153	160
Consumo de eletricidade / produção	kWh/L	2,2	2,2	2,2
Consumo de água ^a	L _{água} /L _{etanol}	2,8	2,7	2,6

^a Valor para o caso base. Para um caso com tratamento de água otimizado e reciclo o consumo de água cai para 2 L/L_{etanol}.

As próximas seções apresentam a descrição e uma estimativa de custos para cada área da planta projetada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e as considerações realizadas para calcular os custos para o caso brasileiro.

3.5.1 Preparação da carga

Esta área inclui a entrega de biomassa, sua estocagem, pré-processamento e secagem para alimentação do gasificador.

Na avaliação realizada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011), os custos desta etapa já foram incluídos no custo da biomassa e, portanto, não podem ser considerados novamente para o cálculo do PMVE.

Na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, o custo do bagaço incluirá os custos de plantação, colheita, transporte e estocagem, que são considerados nulos uma vez que o bagaço é um subproduto do processo de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, e os custos de secagem, de 50% até 10% de umidade. Os custos de secagem do material lenhoso, de 50% até 10% de umidade, não estão discriminados separadamente no relatório do NREL. Estes custos são reportados em conjunto com os custos de recepção, estocagem e pré-processamento, que somam um total de 7,25 US\$/t (US\$ de 2007). Como o valor utilizado para remunerar o bagaço está acima do limite superior dos valores apresentados na literatura e a secagem corresponde a uma fração do valor total de 7,25 US\$/t, será considerado que o custo adotado para o bagaço já inclui a secagem do mesmo.

3.5.2 Gasificação

Após a preparação da carga, os cavacos de madeira seca entram na área de gasificação. Um diagrama simplificado é mostrado na Figura 16.

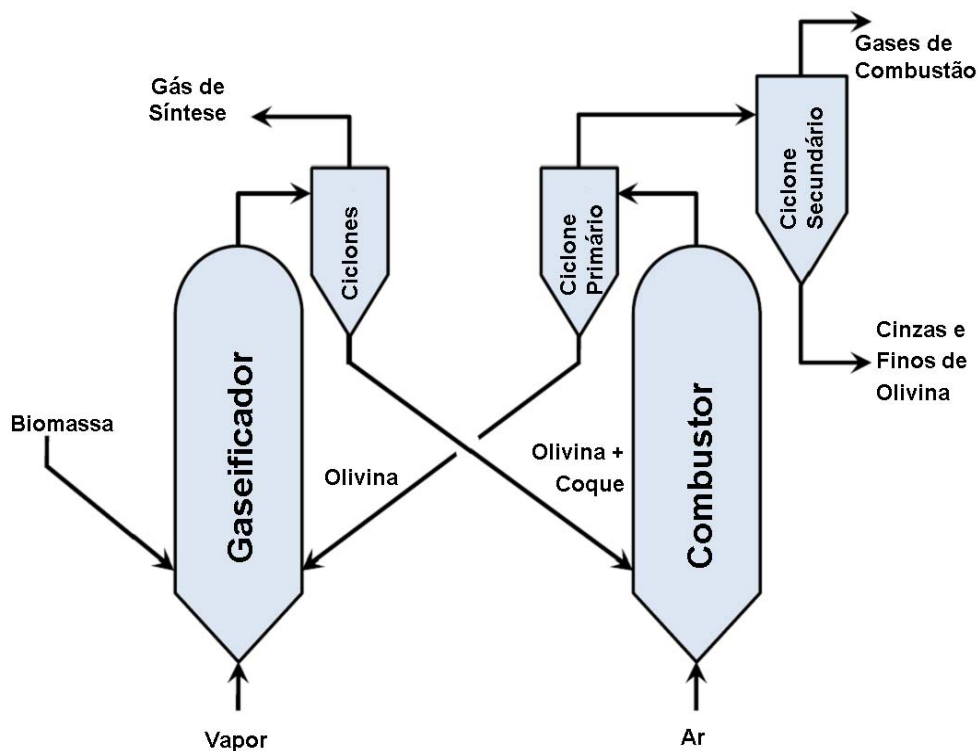


Figura 16 - Diagrama simplificado do processo de gasificação - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

Esta área é formada por dois trens paralelos de gasificação, cada um com capacidade para processar 1.000 t/d de biomassa seca. O projeto do NREL utiliza um gasificador indireto, de leito fluidizado circulante (LFC) duplo a baixa pressão. Este gasificador foi modelado utilizando correlações baseadas em dados do Battelle Columbus Laboratory (BCL), que possui uma unidade de teste com capacidade de 9 t/d (DUTTA *et al.*, 2011). A operação do gasificador e do combustor de coque é semelhante à operação de uma unidade de FCC. As bases de projeto são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Bases de projeto da área de gasificação (DUTTA *et al.*, 2011)

Número de trens de gasificação paralelos	2	
Carga por trem (base seca)	1.000 t/d	
Teor de umidade da carga	10 % em massa	
	Gasificador	Regenerador
Pressão absoluta de operação (MPa)	0,23	0,20
Temperatura de operação (°C)	869	987

Foi necessária a utilização de dois trens paralelos porque os custos dos equipamentos desta área foram estimados tendo como base uma estimativa de custos de um projeto com capacidade de 500 t/d que foi ajustado para 1.000 t/d utilizando um fator de escala de 0,6. O aumento de escala para mais de 1.000 t/d não foi considerado viável. A estimativa de custos utilizada como base incluía também o custo de um reformador, que será discutido na próxima seção. Para calcular o custo do gasificador o NREL considerou que o gasificador responde por 2/3 do custo total. O fator de instalação utilizado foi o mesmo utilizado na estimativa de custos utilizada como base (DUTTA *et al.*, 2011). As estimativas estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12 - Estimativas de custo de capital do gasificador e do reformador (DUTTA *et al.*, 2011)

	Dois trens paralelos de 1.000 t/d	
	Agosto de 2010	2007
Carga em base seca (t/d)	2.000	2.000
CTCE (10 ⁶ US\$)	29,4	28,5
Fator de instalação	2,31	2,31
CTI (10 ⁶ US\$)	67,9	64,9
CTI do gasificador (2/3) (10 ⁶ US\$)	45,3	43,3
CTI do reformador (1/3) (10 ⁶ US\$)	22,6	21,6

3.5.3 Limpeza dos gases

Nesta área é realizada a limpeza e o resfriamento do gás de síntese para que ele possa ser comprimido e convertido em alcoóis na próxima área. Esta área pode ser dividida em duas etapas principais:

- Reforma do alcatrão, metano e outros hidrocarbonetos presentes para CO e H₂;
- Remoção de particulados e outros contaminantes pelo resfriamento e lavagem do gás de síntese.

A Figura 17 mostra um diagrama simplificado do processamento efetuado nesta área.

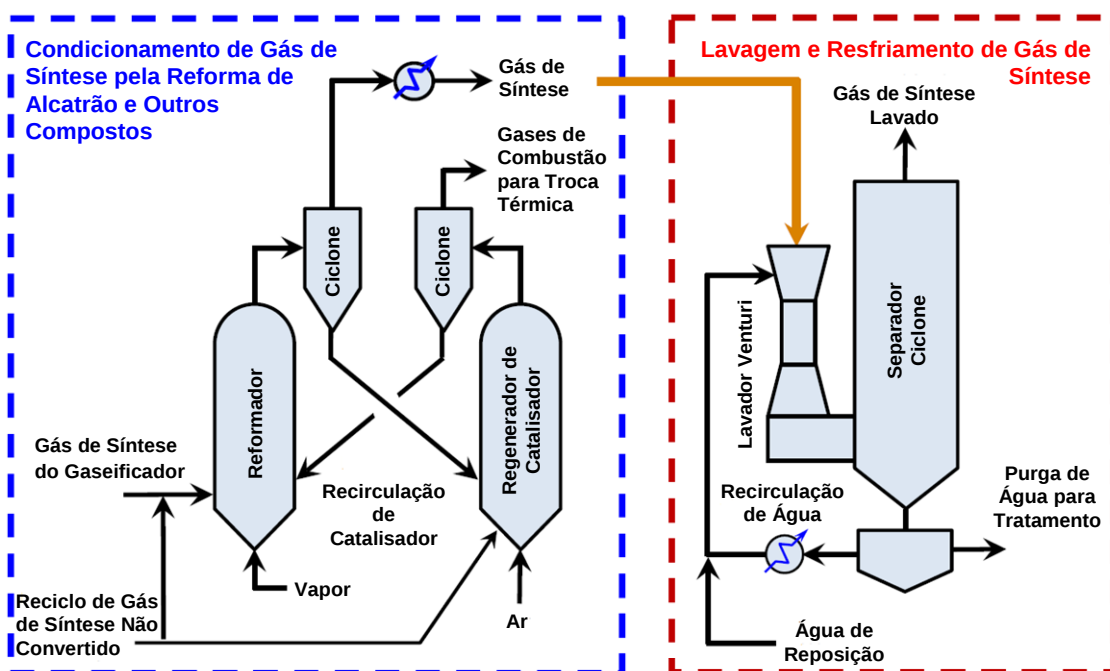


Figura 17- Diagrama simplificado do processo de limpeza dos gases - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

A extensão da limpeza realizada nesta área é determinada pelas necessidades do catalisador de síntese de alcoóis e dos equipamentos à jusante.

A Tabela 13 mostra os objetivos do NREL de conversão de hidrocarbonetos, em operação contínua, para o reformador, em 2012. O NREL já atingiu estes objetivos em unidades de bancada (DUTTA *et al.*, 2011).

Tabela 13 - Objetivos de conversão para o catalisador de reforma (DUTTA *et al.*, 2011)

Composto	Objetivos de conversão para 2012 (%)
Metano	80
Etano	99
Etileno	90
C ₁₀₊ (alcatrão)	99
Benzeno	99
Amônia	90

Os custos do reformador foram estimados na seção anterior. Os custos do sistema de resfriamento e lavagem foram obtidos pelo NREL através de cotação com fornecedor (DUTTA *et al.*, 2011). A Tabela 14 traz uma estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de limpeza do gás de síntese.

Tabela 14 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de limpeza de gás de síntese (DUTTA *et al.*, 2011)

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Reformador e lavador de gás de síntese	11.697	24.330
Integração térmica	929	2.610
Subtotal	12.626	26.940

3.5.4 Compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido

Nesta área o gás de síntese é convertido cataliticamente a uma mistura de alcoóis. O processo pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Compressão do gás;
- Síntese de alcoóis;
- Geração de vapor pelo resfriamento da reação exotérmica de síntese;
- Resfriamento e recuperação dos alcoóis dos efluentes do reator;
- Remoção de CO_2 e H_2S ;
- Reciclo parcial do H_2S , dissolvido em metanol resfriado, para o reator;
- Recuperação do enxofre do H_2S removido;
- Recompressão e reciclo da maior parte do gás de síntese limpo que não foi convertido para o reator de síntese de alcoóis;
- Recuperação de energia de uma parte do gás de síntese efluente da planta de tratamento de gás ácido num turboexpansor e envio para o reformador e o regenerador do reformador.

A Figura 18 mostra um diagrama de processo simplificado da área de síntese de alcoóis.

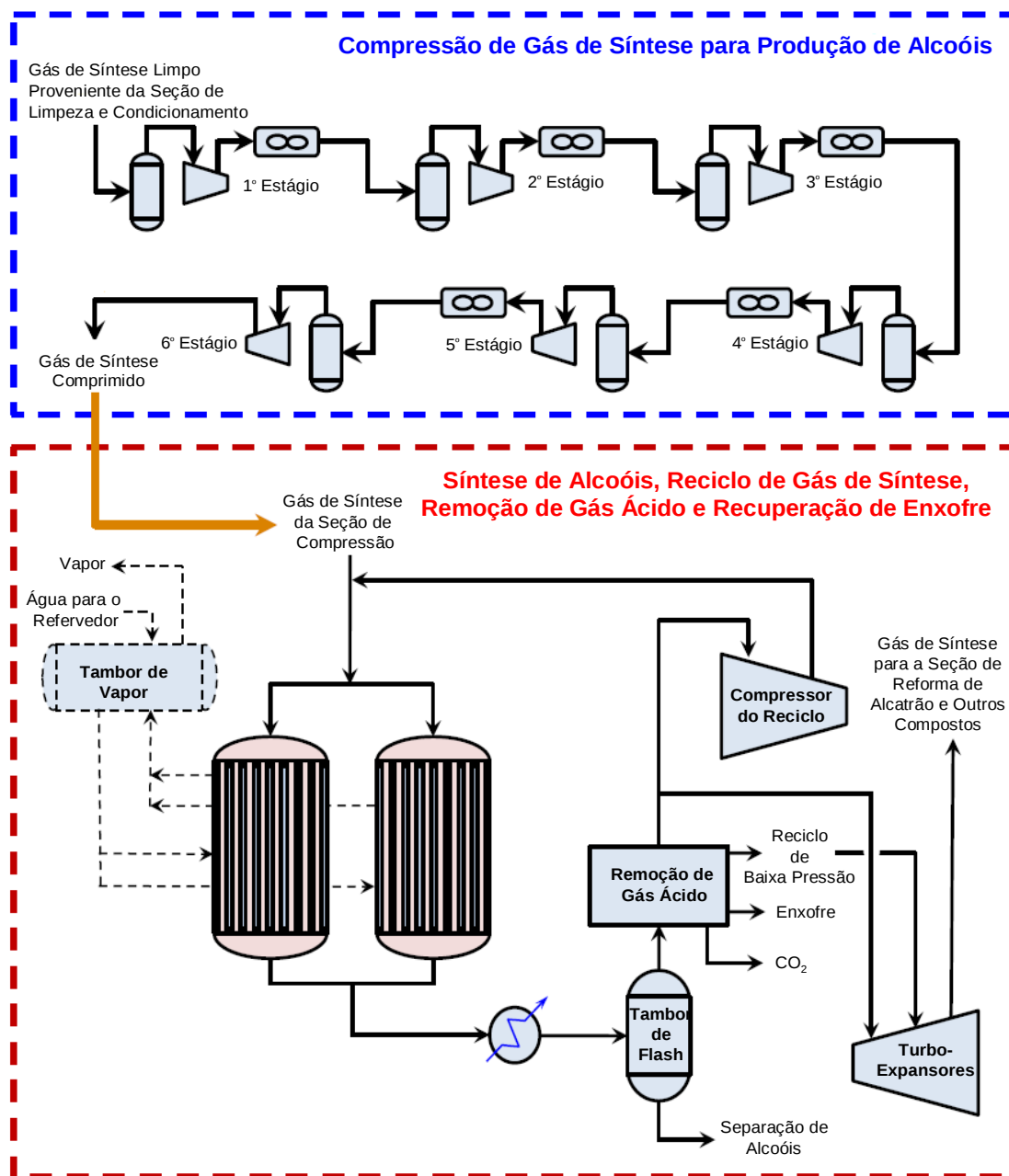


Figura 18 - Diagrama simplificado do processo de síntese de alcoóis - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

A Equação 4 (seção 1.2.3) apresenta a reação química geral de síntese de alcoóis. O catalisador utilizado no reator de síntese de alcoóis é do tipo sulfeto metálico e a reação foi modelada utilizando o catalisador de sulfeto de molibdênio promovido com potássio da Dow Chemical Company, descrito na patente USPO N° 4.882.360 de 06/06/1988 (STEVENSON, 1989). O modelo utilizado pelo NREL pertence à Dow Chemical Company e não está disponível na literatura. Este processo pode utilizar outros tipos de catalisador

para síntese de alcoóis, porém, a alta produtividade em relação ao custo dos catalisadores de sulfeto de molibdênio e a disponibilidade de informações sobre este tipo de catalisador, incluindo o modelo da Dow Chemical, levaram o NREL a esta escolha (DUTTA *et al.*, 2011).

Segundo o NREL (DUTTA *et al.*, 2011), o modelo foi desenvolvido utilizando dados de escala piloto e de laboratório e incorpora efeitos da concentração dos produtos e reagentes, da pressão do reator, do tamanho da partícula do catalisador, da geometria do catalisador, dos coeficientes de transferência de calor e da temperatura.

A inserção do sistema de remoção de gases ácidos dentro do reciclo do reator de síntese de alcoóis, ao invés de colocá-lo à montante do reator, proporciona as seguintes vantagens:

- Controle da concentração de CO₂: A concentração de CO₂ no reator de síntese de alcoóis pode ser mantida em níveis baixos sem a necessidade de realizar purgas grandes na corrente de reciclo. Além disto, o consumo de energia com a recompressão do gás de síntese de reciclo é baixo, porque esta corrente já se encontra em alta pressão. Esta economia de energia foi a principal motivação para realizar esta alteração (DUTTA *et al.*, 2011);
- Manutenção da atividade do catalisador: Os catalisadores para síntese de alcoóis à base de sulfetos metálicos necessitam da presença de uma pequena quantidade de enxofre (50 a 100 ppm) na carga para manter sua atividade e seletividade. Portanto, não é necessário remover o enxofre do gás de síntese antes do reator;
- Variação do teor de enxofre da carga: A colocação do sistema de remoção de gases ácidos e de reinjeção de enxofre dentro do reciclo do reator de síntese de alcoóis permite controlar melhor as concentrações de CO₂ e H₂S dentro do reator de síntese de alcoóis, o que permite processar cargas com teores de enxofre diferentes;
- Redução de emissões de enxofre: Com a colocação do sistema de remoção de enxofre dentro do reciclo do reator de síntese de alcoóis, os gases utilizados para purga ficam isentos de enxofre, o que reduz as emissões de enxofre da planta e elimina o reciclo de enxofre para o reformador.

A Tabela 15 apresenta as bases que o NREL utilizou para o projeto do reator de síntese de alcoóis⁶⁹. A produtividade de alcoóis considerada é a produtividade projetada para 2012, que assume um aumento de 20% sobre a atividade específica obtida pelo NREL em 2010 (DUTTA *et al.*, 2011).

⁶⁹As características dos catalisadores utilizados no caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica podem ser encontradas na seção 3.3.

Tabela 15 – Objetivos e bases de projeto para o reator de síntese de alcoóis (DUTTA *et al.*, 2011)

Objetivo técnico		
Pressão (MPa)	20,7	
Conversão de CO por passe (%)	29	
Conversão total de CO (%)	79	
Seletividade de CO a alcoóis (sem CO ₂) (%)	81	
Seletividade de CO a etanol (sem CO ₂) (%)	63	
Produtividade total de alcoóis (g/kg _{cat.} .h)	368	
Produtividade de etanol (g/kg _{cat.} .h)	160	
Parâmetros de processo utilizados como base de projeto	Entrada	Saída
Temperatura do reator (°C)	313	322
Pressão do reator (MPa)	20,6	20,4
Temperatura do vapor gerado (lado do casco) (°C)		305
Composição do gás de entrada		
Razão molar H ₂ /CO	1,5	
CO ₂ (% molar)	14,0	
Metano (% molar)	7,7	
Metanol (% molar)	2,6	
H ₂ S (ppmv)	70	
Água (% mássica)	0,04	
Parâmetros de projeto do reator		
Comprimento dos tubos do reator (m)	18	
Número total de tubos	9.579	
Número de reatores	2	
Velocidade espacial (h ⁻¹)	5.000	
Tamanho do catalisador extrudado (cilíndrico)	5 mm diam. x 5 mm comp.	
Perda de pressão no reator (MPa)	0,29	
Diâmetro externo dos tubos (cm)	3,8	
Espessura da parede dos tubos (cm)	0,41	
Material de construção dos tubos	A213 T22 (2¼ Cr, 1 Mo)	

A Tabela 16 mostra a estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento

de gás ácido. Estes dados foram obtidos pelo NREL de várias fontes (DUTTA *et al.*, 2011).

Tabela 16 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido (DUTTA *et al.*, 2011)

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Compressor de gás de síntese	32.537	59.057
Reator de síntese de alcoóis e equipamentos para flash/resfriamento dos efluentes	11.851	29.551
Expansores de gás de purga	9.961	17.929
Sistema de remoção de H ₂ S/CO ₂ e de recuperação de enxofre	13.586	28.199
Integração térmica	6.788	15.805
Subtotal	74.722	150.541

3.5.5 Separação de alcoóis

Nesta área os alcoóis produzidos são separados do material não convertido, que é reciclado para aumentar a conversão total do processo. O processo pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Remoção da água dos alcoóis produzidos através de peneira molecular;
- Destilação dos alcoóis produzidos em duas etapas. A primeira para separação dos alcoóis superiores do etanol e a segunda para separação do etanol do metanol e dos outros produtos que serão reciclados.

A Figura 19 mostra um diagrama de processo simplificado da área de separação de alcoóis. A Tabela 17 mostra as bases que o NREL utilizou para o projeto desta área e a Tabela 18 mostra a estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação desta área. Os custos da peneira molecular foram extrapolados a partir de uma cotação e os custos dos outros equipamentos foram calculados pelo NREL com o programa computacional Aspen IPE 2006.5 (DUTTA *et al.*, 2011).

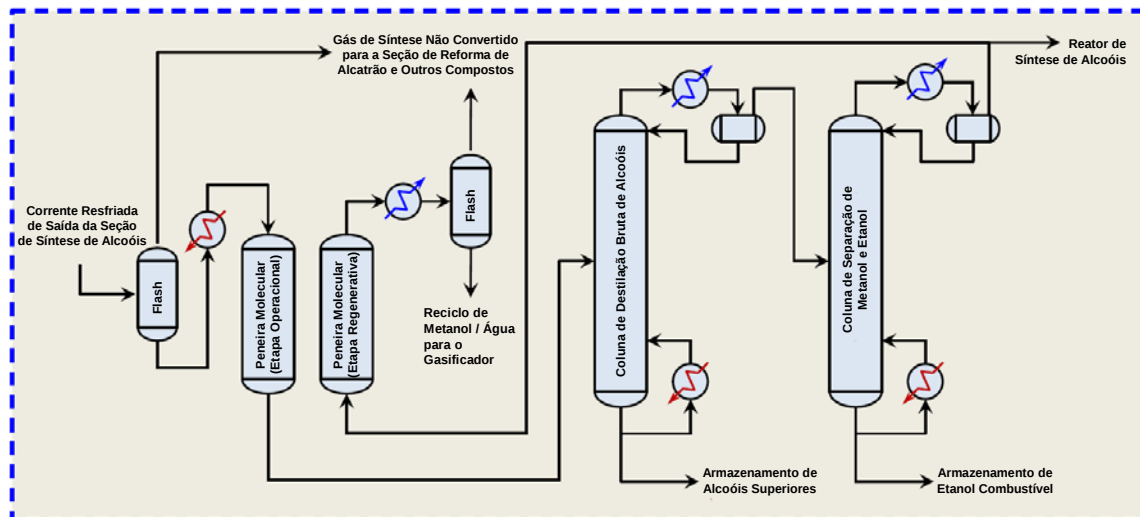


Figura 19 - Diagrama simplificado do processo de separação de alcoóis - adaptado de Dutta *et al.* (DUTTA *et al.*, 2011)

Tabela 17 - Bases de projeto da área de separação de alcoóis (DUTTA *et al.*, 2011)

Parâmetros de projeto da peneira molecular	
Vazão de entrada (t/h)	58,7
Teor de água na entrada (% massa)	5,6
Teor de água na saída (% massa)	0,5
Parâmetros de projeto da destilação de álcool bruto	
Recuperação de etanol no topo (% massa)	99
Recuperação de propanol no fundo (% massa)	99
Diâmetro da coluna (m)	2,7
Número de pratos teóricos	60
Eficiência dos pratos (%)	60
Número de pratos	100
Tipo de prato	Valvulado
Material da torre e dos pratos	304SS
Parâmetros da torre de separação metanol/etanol	
Recuperação de etanol no fundo (% massa)	99
Teor de metanol no etanol recuperado (% massa)	0,5
Diâmetro da coluna (m)	3,66
Número de pratos teóricos	81
Eficiência dos pratos (%)	60
Número de pratos	135
Tipo de prato	Valvulado
Material da torre e dos pratos	304SS

Tabela 18 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de separação de alcoóis (DUTTA *et al.*, 2011)

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de peneira molecular	4.081	7.500
Destilação de álcool bruto	2.515	3.539
Destilação metanol/etanol	6.134	7.942
Integração térmica	493	1.326
Subtotal	13.223	20.307

3.5.6 Geração de vapor e energia

Esta área é responsável pela geração do vapor e da energia consumidos no processo. Para tanto, é utilizado o calor recuperado de diversas correntes da planta. O NREL considerou uma eficiência de 75% para as turbinas a vapor e uma eficiência de 97% para os geradores de energia elétrica (DUTTA *et al.*, 2011). A planta foi projetada pelo NREL para ser autossuficiente em energia e para isto é necessária a queima parcial de duas correntes:

- 4% da corrente de gás de síntese bruto (antes do reformador);
- 25% do gás de síntese não convertido purgado do ciclo do reator de síntese de alcoóis.

Estes gases são queimados no regenerador do reformador (área de limpeza dos gases). Conforme comentado no início do capítulo 2, esta restrição diminui a produção total de alcoóis.

A Tabela 19 mostra a potência gerada e consumida em cada área da planta e a Tabela 20 mostra a estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de geração de vapor e energia estimados pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

Tabela 19 - Potência gerada e consumida nas diversas áreas da planta (DUTTA *et al.*, 2011)

Área	Potência gerada (kW)	Potência consumida (kW)
Preparação da carga ^a		0
Gasificação		7.112
Limpeza dos gases		1.395
Compressão do gás de síntese, síntese de alcoóis turboexpansor e processamento do gás ácido	11.467	51.724
Separação de alcoóis		808
Geração de vapor e energia	52.944	1.519
Resfriamento de água e outras utilidades		798
Diversos		1.000
Balanco de energia elétrica disponibilizada para a rede		55
Total da planta	64.411	64.411

^a O custo da biomassa já inclui o custo da coleta e preparo da carga e da secagem realizada fora da planta, até um teor de umidade de 30%. A energia para reduzir o teor de umidade de 30% para 10% é fornecida pelo calor dos gases de chaminé.

Tabela 20 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de geração de vapor e energia (DUTTA *et al.*, 2011)

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de tratamento de água (unidade de osmose reversa e deionização)	2.465	2.835
Sistema de tratamento de água de caldeira, vapor e condensado	1.333	3.226
Turbinas / geradores	13.272	23.890
Condensador da turbina a vapor	6.215	8.701
Integração térmica	2.560	7.193
Subtotal	25.845	45.845

3.5.7 Água de resfriamento e outras utilidades

Esta área inclui as instalações de água de resfriamento, ar comprimido para serviço e instrumentação e outros sistemas como:

- Sistema de incêndio;
- Sistema de recebimento de olivina e sistema de carregamento de olivina/MgO;
- Sistema de carregamento de catalisador do reformador de alcatrão;
- Tanque e bomba de diesel para abastecer as máquinas que carregam a carga na unidade, tanque e bomba de amônia, tanque e bomba de produtos químicos para tratamento da água de caldeira e tanque e bomba de soda cáustica.

A Tabela 21 apresenta a estimativa do NREL (DUTTA *et al.*, 2011) dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de água de resfriamento e outras utilidades.

Tabela 21 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de água de resfriamento e outras utilidades (DUTTA *et al.*, 2011)

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de ar comprimido para instrumentação / serviço	307	583
Sistema de água de resfriamento	660	1.480
Chaminé e lavador dos gases de chaminé	836	1.918
Sistema de tratamento de água de purga	361	913
Sistema de armazenamento de produtos, produtos químicos e catalisadores	2.120	4.160
Outros sistemas de utilidades	276	507
Subtotal	4.560	9.560

3.5.8 Custo total de capital (CTC)

A Tabela 22 apresenta um resumo dos CTCE, dos fatores de instalação e dos CTI das diversas áreas da planta projetada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011), descritos na seção 3.5.

Tabela 22 - Resumo dos CTCE, dos fatores de instalação e dos CTI (DUTTA *et al.*, 2011)

Área	CTCE (10 ⁶ US\$ de 2007)	f _{instalação}	CTI (10 ⁶ US\$ de 2007)
Preparação da carga	Custo de capital incluído no custo da carga		
Gasificação	18,7	2,31	43,3
Limpeza dos gases	12,6	2,14	26,9
Compressão do gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento do gás ácido	74,7	2,01	150,5
Separação de alcoóis	13,2	1,54	20,3
Geração de vapor e energia	25,8	1,77	45,8
Água de resfriamento e outras utilidades	4,6	2,10	9,6
Custo total dentro dos limites de bateria ^a	119,3	2,02	241,0
Total	149,7	1,98	296,4

^a Os limites de bateria não incluem as áreas de geração de vapor e energia e de água de resfriamento e outras utilidades.

O Custo Total Direto (CTD) é a soma do CTI com o custo do terreno e do desenvolvimento do terreno que foi avaliado pelo NREL em 4% do CTI dentro dos limites de bateria. Os custos indiretos (custos fixos de capital não relacionados à produção) foram estimados pelo NREL utilizando fatores baseados no CTD. Os fatores para cálculo dos custos indiretos estão resumidos na Tabela 23 e são baseados em porcentagens do CTD excluindo o custo do terreno. A soma do CTD com o Total dos Custos Indiretos fornece o Investimento Fixo de Capital (IFC). O capital de giro foi considerado equivalente a 5% do IFC excluindo-se o custo do terreno. A soma do IFC com o capital de giro fornece o CTC, como mostrado na Tabela 23 (DUTTA *et al.*, 2011).

Tabela 23 - Estimativa do CTC (DUTTA *et al.*, 2011)

CTCE (US\$ de 2007)		149.720.048
Fator de instalação		1,98
CTI (US\$ de 2007)		296.447.211
Outros custos diretos		
Terreno		1.610.000
Desenvolvimento do terreno	4,0% dos custos dentro dos limites de bateria	9.641.711
CTD (US\$ de 2007)		307.698.921
Custos indiretos	% do CTD sem o terreno	
Despesas Pró-rata	10,0%	30.608.892
Taxas de construção	20,0%	61.217.784
Despesas de campo	10,0%	30.608.892
Contingências	10,0% ^a	30.608.892
Outros custos (partida e licenças)	10,0%	30.608.892
Total dos custos indiretos	60,0%	183.653.353
IFC (US\$ de 2007)		491.352.274
Capital de giro (US\$ de 2007)	5% do IFC sem o terreno	24.487.114
CTC (US\$ de 2007)		515.839.388

^a Conforme comentado no item 3.1, esta análise refere-se à enésima planta. Por isto, o custo de contingência é baixo. Para plantas pioneiras ("first-of-a-kind") os custos de contingência serão maiores (HOFFMANN e SZKLO, 2011; MERROW *et al.*, 1981; SWANSON *et al.*, 2010).

Para a obtenção do CTCE do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, o CTCE estimado pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) será multiplicado pelo fator de localização de 1,7843 (PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., 2012). Este fator de localização permite avaliar o custo máximo admissível para a compra de um equipamento no Brasil, que seria o custo do equipamento nos EUA mais os custos de sua importação para o Brasil (custo de internalização)⁷⁰, e é bastante

⁷⁰ Se o custo de compra do equipamento no Brasil for superior ao custo de compra nos EUA multiplicado pelo fator de localização, o equipamento será importado.

conservador, pois considera despesas com frete, seguro e impostos e taxas com suas alíquotas máximas, sem levar em conta possíveis isenções fiscais. Este fator é utilizado pela Petrobras como uma primeira aproximação para estimar o CTCE máximo admissível para equipamentos fabricados no Brasil, a partir do CTCE de equipamentos fabricados nos EUA e varia entre 1,0 e 2,0 (CASTELO BRANCO *et al.*, 2010). Quando são levadas em consideração possíveis isenções fiscais, este fator pode cair para 1,5 (LOPES e DO AMARAL, 2012), 1,4 (CASTELO BRANCO *et al.*, 2010) ou 1,0 (SEABRA *et al.*, 2010).

O NREL considerou que a área total necessária para a instalação da planta é de 46,029 hectares⁷¹ e que o custo da terra é de 34.595 US\$/ha (US\$ de 2007) (DUTTA *et al.*, 2011).

No caso brasileiro, o custo do terreno foi avaliado com base nos dados fornecidos pelo Instituto de Economia Agrícola, da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2012). O preço utilizado foi o preço médio, no estado de São Paulo, da terra de cultura de primeira, em 2007, que era de 11.527,73 R\$/ha, ou, 3.944,79 US\$/ha⁷². Assim, o custo do terreno no caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica foi estimado em US\$ 181.575 (US\$ de 2007).

Os fatores para cálculo do custo de instalação dos equipamentos, os outros custos diretos e os custos indiretos da planta, estimados pelo NREL, são semelhantes aos utilizados pela Petrobras no caso de avaliação preliminar da instalação de plantas no Brasil (LOPES e DO AMARAL, 2012) e, portanto, serão utilizados na estimativa de custo do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica.

⁷¹ 1 hectare = 10.000 m².

⁷² Para a conversão de R\$ para US\$ foi utilizada a média anual da cotação do dólar comercial para venda, em 2007. Ou seja, 1 US\$ = R\$ 2,92 (ASSOCIAÇÃO COMERCIAL DE SÃO PAULO, 2012).

3.5.9 Custo de operação variável

Existem dois tipos de custo de operação: os variáveis e os fixos. A Tabela 24 mostra um resumo dos custos de operação variáveis da planta para produção de etanol através da rota termoquímica projetada pelo NREL.

Tabela 24 - Resumo dos custos de operação variáveis (DUTTA *et al.*, 2011)

Variável	Custo operacional (US\$ de 2007)
Leito do gasificador	Olivina 224,23/t MgO 473,36/t
Catalisador de reforma do alcatrão	39,11/kg
Catalisador de síntese de alcoóis	65,48/kg (valor residual 9,08/kg baseado no valor dos metais recuperáveis)
Remoção de resíduos sólidos	49,22/t
Óleo diesel	0,76/L
Água	0,28/t
Produtos químicos	Tratamento de água de caldeira: 5/kg Tratamento de água de resfriamento: 2,99/kg Soda: 143,72/t _{seca} Processo LO-CAT: 408,73/t de enxofre produzido Reposição de EDPG: 146,88/10 ³ t de gás ácido removido Reposição de amina: 32,46/10 ³ t de gás ácido removido
Tratamento de água	0,68/t

Os custos dos catalisadores foram estimados pelo NREL, já que estes catalisadores ainda não estão disponíveis comercialmente. No caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, será utilizada a mesma estimativa utilizada pelo NREL. Os custos dos produtos químicos serão considerados iguais aos utilizados pelo NREL, já que estes produtos são "commodities" transacionadas internacionalmente. Os custos do processo LO-CAT e alguns outros custos de operação variável são de difícil estimativa numa fase preliminar de projeto e não são

significativos para o cálculo do PMVE. Por isto, no caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, todos os custos de operação variáveis serão considerados iguais aos custos adotados pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

3.5.10 Custo de operação fixo

A Tabela 25 mostra um resumo dos custos salariais dos empregados da planta para produção de etanol através da rota termoquímica projetada pelo NREL.

Tabela 25 - Custos salariais anuais dos empregados da planta (DUTTA *et al.*, 2011)

Cargo	Salário (US\$ de 2007) ^a	Número de empregados	Custo total (US\$ de 2007)
Gerente da planta	147.000	1	147.000
Engenheiro da planta	70.000	1	70.000
Supervisor de manutenção	57.000	1	57.000
Gerente de laboratório	56.000	1	56.000
Supervisor de turno	48.000	5	240.000
Técnico de laboratório	40.000	2	80.000
Técnico de manutenção	40.000	16	640.000
Operador de turno	48.000	20	960.000
Serviços gerais	28.000	12	336.000
Pessoal administrativo	36.000	3	108.000
Salário total			2.694.000

^a Salários sem benefícios.

Na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, o custo da mão-de-obra dos gerentes, do engenheiro e dos supervisores será considerado igual ao estimado pelo NREL. O custo da mão-de-obra dos técnicos, operadores e do pessoal administrativo e de serviços gerais será estimado com fatores calculados através da relação entre os salários praticados nos EUA e os salários

praticados no Brasil, que são publicados pela Organização Internacional do Trabalho (OIT) (INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION, 2012). A Tabela 26 mostra a relação entre estes salários.

Tabela 26 - Fator de conversão do custo de mão-de-obra EUA => Brasil para o setor de manufatura de produtos químicos

Custo médio de mão-de-obra no Brasil (R\$ / mês) ^a	1.756,64
Fator de conversão US\$ / R\$ ^b	0,3422
Custo médio de mão-de-obra no Brasil (US\$ / mês)	601,14
Custo médio de mão-de-obra nos EUA (US\$ / Mês) ^{ac}	2.875,20
Fator de conversão do custo de mão-de-obra EUA => Brasil	0,2091

^a Valores de 2002 (último ano com valores disponíveis para o Brasil) (INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION, 2012).

^b Média anual da cotação do dólar comercial para venda, em 2002. Elaboração própria a partir de dados da Associação Comercial de São Paulo (ASSOCIAÇÃO COMERCIAL DE SÃO PAULO, 2012).

^c 1 mês = 160 h.

Apesar de, no caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, a planta operar apenas durante 4.000 horas por ano, o cálculo do custo de operação fixo considerará o pagamento dos salários durante todo o ano. Um estudo de integração das plantas de etanol de primeira e segunda geração pode levar a uma redução deste custo.

A Tabela 27 mostra outros custos de operação fixos considerados pelo NREL.

Tabela 27 - Outros custos de operação fixos (DUTTA *et al.*, 2011)

Item	Fator	Custo (US\$ de 2007)
Benefícios e outras despesas salariais	90,0% do salário total	2.424.600
Manutenção	3,0% do IFC ^a	14.694.771
Seguro e taxas	0,7% do IFC ^a	3.428.780
Total dos outros custos de operação fixos		20.548.151

^a As porcentagens do IFC excluem os custos de compra do terreno.

Os outros custos de operação fixos utilizados pelo NREL são semelhantes aos considerados pela Petrobras em projetos deste tipo. Porém, é importante notar que, no caso brasileiro, a planta não operará durante todo o ano, como no projeto do NREL, mas apenas 4.000 horas por ano. Mesmo assim, na avaliação do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, os outros custos de operação fixos serão calculados pela mesma metodologia utilizada no projeto do NREL. Ou seja, o cálculo das despesas de manutenção, seguro e taxas considerará que a planta opera durante todo o ano.

3.6 ANÁLISE DE FCD E CÁLCULO DO PMVE

A partir do CTC, dos custos de operação variáveis e dos custos de operação fixos associados à construção e operação da planta, das alíquotas dos tributos, das taxas de remuneração do capital e do valor dos subprodutos⁷³ é possível realizar uma análise de FCD para determinar o PMVE. Ou seja, o custo de produção do etanol que zera o valor presente do projeto considerando-se uma determinada taxa interna de retorno. Esta metodologia é idêntica à aplicada pelo NREL na análise do custo para produção do etanol através da rota bioquímica (ADEN *et al.*, 2002). Utilizando os dados apresentados neste capítulo, o NREL chegou ao valor de 0,54 US\$/L para o PMVE (US\$ de 2007) (DUTTA *et al.*, 2011).

No próximo capítulo, será realizada uma análise de FCD e calculado o PMVE para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, com a utilização da mesma metodologia aplicada pelo NREL, porém, levando em consideração as diferenças entre os dois casos, mencionadas neste capítulo.

⁷³ Como antes visto, no caso do processo de produção de etanol através da rota termoquímica, os alcoóis superiores são o principal subproduto.

3.7 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

O NREL realizou uma análise de sensibilidade variando diversos fatores. Entre eles se destacaram como mais influentes no PMVE (DUTTA *et al.*, 2011):

- Capacidade da unidade e cenários financeiros;
- Carga utilizada;
- Custo e desempenho da área de síntese de alcoóis;
- Fator de operação;
- Vida útil da planta;
- Custo e desempenho da área de gasificação e limpeza dos gases;
- Custo de contingências;
- Valor dos alcoóis superiores.

A análise de sensibilidade mostrou que uma variação de $\pm 30\%$ no CTC gera um erro menor do que 20% no PMVE. A utilização de estimativas e cotações recentes de fabricantes de equipamentos e o fato de que, com exceção do gasificador, do reformador de alcatrão e do reator de síntese de alcoóis, os outros processos já são utilizados comercialmente, reduz a probabilidade de que haja grande variação no CTC (DUTTA *et al.*, 2011).

No próximo capítulo, será realizada uma análise de sensibilidade para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica.

4 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES ATRAVÉS DA ROTA TERMOQUÍMICA NO BRASIL

Neste capítulo, serão avaliados os resultados que poderiam ser obtidos, no Brasil, com a utilização do processo avaliado pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e os catalisadores ensaiados e propostos nesta tese, para produção de etanol através da rota termoquímica, a partir da metodologia e das considerações discutidas no capítulo anterior.

4.1 ESTIMATIVA DOS CUSTOS DE CAPITAL E OPERACIONAL

Os dados e projeções técnicas para o processo de produção de etanol via gasificação de bagaço, para o caso brasileiro, são os mesmos adotados pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e mostrados na Tabela 10. As próximas seções apresentam uma estimativa de custos para cada área da planta.

4.1.1 Preparação da carga

Conforme discutido na seção 3.5.1, será considerado que o custo da preparação e secagem do bagaço já está incluído no custo do bagaço, que foi estimado, na seção 3.1.1.2, em 35 US\$/t de bagaço, em base seca (US\$ de 2007).

4.1.2 Gasificação

As bases de projeto da área de gasificação para o caso brasileiro do processo de produção de etanol através da rota termoquímica são as mesmas utilizadas pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e apresentadas na Tabela 11. Os custos de capital da área de gasificação, para o caso brasileiro, foram calculados com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 12 e são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação do gasificador e do reformador, para o caso brasileiro

Dois trens paralelos de 1.000 t/d	
Carga em base seca (t/d)	2.000
CTCE (10 ⁶ US\$ de 2007)	50,9
Fator de instalação	2,31
CTI (10 ⁶ US\$ de 2007)	115,8
CTI do gasificador (2/3) (10 ⁶ US\$ de 2007)	77,3
CTI do reformador (1/3) (10 ⁶ US\$ de 2007)	38,5

4.1.3 Limpeza dos gases

Os objetivos de conversão para o catalisador de reforma, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, são os mesmos utilizados pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e mostrados na Tabela 13. Os custos do reformador e do sistema de resfriamento e lavagem, para o caso brasileiro, foram obtidos com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 14 e são mostrados na Tabela 29.

Tabela 29 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de limpeza de gás de síntese, para o caso brasileiro

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Reformador e lavador de gás de síntese	20.871	43.412
Integração térmica	1.658	4.657
Subtotal	22.529	48.069

4.1.4 Compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido

As bases consideradas para o projeto do reator de síntese de alcoóis, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, são as mesmas utilizadas pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e mostradas na Tabela 15. Os custos de capital da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido, para o caso brasileiro, foram obtidos com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 16 e são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de compressão de gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento de gás ácido, para o caso brasileiro

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Compressor de gás de síntese	58.056	105.375
Reator de síntese de alcoóis e equipamentos para flash/resfriamento dos efluentes	21.146	52.728
Expansores do gás de purga	17.773	31.991
Sistema de remoção de H ₂ S/CO ₂ e de recuperação de enxofre	24.241	50.315
Integração térmica	12.112	28.201
Subtotal	133.326	268.610

4.1.5 Separação de alcoóis

As bases consideradas para o projeto da área de separação de alcoóis, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, são as mesmas utilizadas pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e mostradas na Tabela 17. Os custos de capital da área de separação de alcoóis, para o caso brasileiro, foram obtidos com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 18 e são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de separação de alcoóis, para o caso brasileiro

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de peneira molecular	7.282	13.382
Destilação de álcool bruto	4.488	6.315
Destilação metanol/etanol	10.945	14.171
Integração térmica	880	2.366
Subtotal	23.594	36.234

4.1.6 Geração de vapor e energia

Os custos de capital da área de geração de vapor e energia, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foram obtidos com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 20 e são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de geração de vapor e energia, para o caso brasileiro

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de tratamento de água (unidade de osmose reversa e deionização)	4.398	5.058
Sistema de tratamento de água de caldeira, vapor e condensado	2.378	5.756
Turbinas / geradores	23.681	42.627
Condensador da turbina a vapor	11.089	15.525
Integração térmica	4.568	12.834
Subtotal	46.115	81.801

4.1.7 Água de resfriamento e outras utilidades

Os custos de capital da área de água de resfriamento e outras utilidades, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foram obtidos com a aplicação do fator discutido na seção 3.5.8 sobre os valores da Tabela 21 e são mostrados na Tabela 33.

Tabela 33 - Estimativa dos custos totais de compra dos equipamentos e de instalação da área de água de resfriamento e outras utilidades, para o caso brasileiro

Equipamento	CTCE (10 ³ US\$ de 2007)	CTI (10 ³ US\$ de 2007)
Sistema de ar comprimido para instrumentação / serviço	548	1.040
Sistema de água de resfriamento	1.178	2.641
Chaminé e lavador dos gases de chaminé	1.492	3.422
Sistema de tratamento de água de purga	644	1.629
Sistema de armazenamento de produtos, produtos químicos e catalisadores	3.783	7.423
Outros sistemas de utilidades	492	905
Subtotal	8.136	17.058

4.1.8 Custo total de capital

O CTCE e o CTI do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica foram obtidos através da multiplicação do CTCE e do CTI obtido pelo NREL, mostrados na Tabela 22, pelo fator discutido na seção 3.5.8. A Tabela 34 mostra os resultados obtidos.

Tabela 34 - Resumo dos CTCE, dos fatores de instalação e dos CTI, para o caso brasileiro

Área	CTCE (10 ⁶ US\$ de 2007)	f _{instalação}	CTI (10 ⁶ US\$ de 2007)
Preparação da carga	Custo de capital incluído no custo da carga		
Gasificação	33,4	2,31	77,1
Limpeza dos gases	22,5	2,14	48,1
Compressão do gás de síntese, síntese de alcoóis e processamento do gás ácido	133,3	2,01	267,9
Separação de alcoóis	23,6	1,54	36,3
Geração de vapor e energia	46,0	1,77	81,5
Água de resfriamento e outras utilidades	8,2	2,1	17,2
Custo total dentro dos limites de bateria ^a	212,7	2,02	429,6
Total	266,9	1,98	528,5

^a Os limites de bateria não incluem as áreas de geração de vapor e energia e de água de resfriamento e outras utilidades.

O CTC e os outros custos da planta, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foram calculados conforme descrito na seção 3.5.8 e são mostrados na Tabela 35.

Tabela 35 - Estimativa do CTC, para o caso brasileiro

CTCE (US\$ de 2007)		267.145.482
Fator de instalação		1,98
CTI (US\$ de 2007)		528.950.759
Outros custos diretos		
Terreno		181.575
Desenvolvimento do terreno	4,0% dos custos dentro dos limites de bateria	17.203.705
CTD (US\$ de 2007)		546.336.039
Custos indiretos	% do CTD sem o terreno	
Despesas Pró-rata	10,0%	54.615.446
Taxas de construção	20,0%	109.230.893
Despesas de campo	10,0%	54.615.446
Contingências	10,0%	54.615.446
Outros custos (partida e licenças)	10,0%	54.615.446
Total dos custos indiretos	60,0%	327.692.678
IFC (US\$ de 2007)		874.028.717
Capital de giro (US\$ de 2007)	5% do IFC sem o terreno	43.692.357
CTC (US\$ de 2007)		917.721.074

4.1.9 Custo de operação variável

Conforme discutido na seção 3.5.9, os custos de operação variáveis, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foram considerados iguais aos custos de operação variáveis obtidos pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e estão disponíveis na Tabela 24.

4.1.10 Custo de operação fixo

A Tabela 36 mostra um resumo dos custos salariais anuais dos empregados da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, para o caso brasileiro. Esta tabela foi elaborada segundo os critérios descritos na seção 3.5.10.

Tabela 36 - Custos salariais anuais dos empregados da planta, no caso brasileiro

Cargo	Salário (US\$ de 2007) ^a	Número de empregados	Custo total (US\$ de 2007)
Gerente da planta	147.000	1	147.000
Engenheiro da planta	70.000	1	70.000
Supervisor de manutenção	57.000	1	57.000
Gerente de laboratório	56.000	1	56.000
Supervisor de turno	48.000	5	240.000
Técnico de laboratório	8364	2	16.728
Técnico de manutenção	8364	16	133.824
Operador de turno	10036,8	20	200.736
Serviços gerais	5854,8	12	70.258
Pessoal administrativo	7527,6	3	22.583
Salário total			1.014.128

^a Salários sem benefícios.

Conforme discutido na seção 3.5.10, os outros custos de operação fixos, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foram considerados proporcionais aos outros custos de operação fixos obtidos pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011) e mostrados na Tabela 27. A Tabela 37 mostra os valores dos outros custos fixos calculados com os salários e IFC do caso brasileiro.

Tabela 37 - Outros custos de operação fixos anuais para o caso brasileiro

Item	Fator	Custo (US\$ de 2007)
Benefícios e outras despesas salariais	90,0% do salário total	912.716
Manutenção	3,0% do IFC ^a	26.215.414
Seguro e taxas	0,7% do IFC ^a	6.116.930
Total dos outros custos de operação fixos		33.245.060

^aAs porcentagens do IFC excluem os custos de compra do terreno.

4.2 ANÁLISE DE FCD E CÁLCULO DO PMVE

A análise do FCD para determinar o PMVE, do caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foi realizada de acordo com a metodologia descrita na seção 3.6. Para tanto, foi utilizada uma planilha elaborada por de Lima (DE LIMA, 2013) com as premissas desenvolvidas nesta tese. O valor do PMVE, para o caso brasileiro do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, é de 1,35 US\$/L (US\$ de 2007). A Tabela 38 apresenta os principais resultados da análise do FCD para este caso, que será denominado caso base. Os resultados completos para o caso base podem ser encontrados no Anexo I. Uma análise dos dados apresentados mostra que, neste caso, o principal fator na composição do PMVE é o IFC.

Tabela 38 - Principais resultados da análise de FCD para o caso base (US\$ de 2007)

CENÁRIO	BASE
Itens	Valor Presente
Receita Bruta	1.185.233.069
Vendas Internas	1.185.233.069
Vendas Externas	
(-) Impostos	
(=) Receita Operac. Líquida	1.185.233.069
Custo Total	352.431.420
(-) Custo Fixo	242.643.454
(-) Custo Variável	109.787.967
(=) Lucro Bruto	832.801.649
(-) Depreciação	279.530.397
(=) Lucro Operacional	553.271.252
Despesa Total	128.975.815
(-) Despesas Comerciais	
(-) Despesas Administrativas	
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815
(=) LAIR	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650
(=) Lucro Líquido	266.442.787
(+) Depreciação	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-
(+) Financiamento	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)
PMVE US\$/L	1,35
Produção de etanol (L/a)	117.278.636
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%

4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Apesar do cuidado na estimativa dos parâmetros utilizados no cálculo do PMVE, do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, a análise de sensibilidade foi realizada para verificar o impacto da alteração dos principais parâmetros no cálculo do PMVE, realizado na seção 4.2 (caso base), e identificar as maiores oportunidades de melhoria existentes no processo.

Nas próximas seções os seguintes parâmetros serão analisados:

- Custo da matéria-prima;
- Fator de operação;
- Valor dos alcoóis superiores;

- Taxa de juros do financiamento;
- Fator de localização;
- Salários.

Além desta análise, será calculado o PMVE no cenário mais pessimista e no cenário mais otimista dos parâmetros analisados e serão construídos cenários de viabilidade.

4.3.1 Custo da matéria-prima

A influência do custo da matéria-prima no valor do PMVE, do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, foi analisada através da utilização de três estimativas de custo:

- 10 US\$/t de bagaço em base seca (US\$ de 2007): valor mínimo nominal encontrado na literatura (BRAUNBECK *et al.*, 2005);
- 35 US\$/t de bagaço em base seca (US\$ de 2007): caso base;
- 60 US\$/t de bagaço em base seca: valor que levaria a um custo de eletricidade superior a 100 US\$/MWh, caso o bagaço fosse utilizado pelas usinas para gerar energia termelétrica (US\$ de 2007) (SENNEJUNKER, 2012).

A Tabela 39 apresenta os principais resultados da análise do FCD para os diferentes custos de matéria-prima. Uma análise dos dados apresentados mostra que, para que o VPL se mantenha nulo, o aumento nos custos de operação variáveis foi compensado pelo aumento do PMVE. Neste caso, o principal fator na composição do PMVE é o IFC e a influência sobre o PMVE desta variação no custo da matéria-prima não é muito significativa.

Tabela 39 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes custos de matéria-prima (US\$ de 2007)

CENÁRIO	M.P. 10 US\$/t	BASE	M.P. 60 US\$/t
Itens	Valor Presente	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.126.567.302	1.185.233.069	1.243.898.836
Vendas Internas	1.126.567.302	1.185.233.069	1.243.898.836
Vendas Externas			
(-) Impostos			
(=) Receita Operac. Líquida	1.126.567.302	1.185.233.069	1.243.898.836
Custo Total	293.765.654	352.431.420	411.097.187
(-) Custo Fixo	242.643.454	242.643.454	242.643.454
(-) Custo Variável	51.122.200	109.787.967	168.453.734
(=) Lucro Bruto	832.801.649	832.801.649	832.801.649
(-) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	553.271.252	553.271.252	553.271.252
Despesa Total	128.975.815	128.975.815	128.975.815
(-) Despesas Comerciais			
(-) Despesas Administrativas			
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815	128.975.815	128.975.815
(=) LAIR	424.295.436	424.295.436	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650	157.852.650	157.852.650
(=) Lucro Líquido	266.442.787	266.442.787	266.442.787
(+) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-	-
(+) Financiamento	424.261.813	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512	232.186.512	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)	0
PMVE US\$/L	1,28	1,35	1,43
Produção de etanol (L/a)	117.278.636		
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699		
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%		
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%		

4.3.2 Fator de operação

A influência do fator de operação no valor do PMVE do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica foi analisada através da utilização de duas estimativas:

- 46% (4.000 h/a de operação): caso base;
- 80% (7.008 h/a de operação): este fator de operação poderia ser alcançado com a estocagem de bagaço⁷⁴ ou com a utilização de madeira de eucalipto⁷⁵

⁷⁴ Conforme discutido em 3.1.1, poderiam ser disponibilizadas 1049,5 x 10³ t/a de bagaço, em base seca, para o caso de três usinas integradas (SEABRA *et al.*, 2010), o que equivale a 2.995 t/d de bagaço, em

(SENNEJUNKER, 2012) ou outras matérias-primas, na entressafra da cana-de-açúcar, como sugerido por Kou e Zhao (KOU e ZHAO, 2011).

A Tabela 40 apresenta os principais resultados da análise do FCD para o processamento de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes fatores de operação. Uma análise dos dados apresentados mostra que, neste caso, o principal fator na composição do PMVE continua sendo o IFC. Porém, a influência sobre o PMVE desta variação no fator de operação é bastante significativa. Isto ocorre porque a parcela do PMVE que cobre o custo de operação variável continuou igual, mas a parcela que cobre os custos fixos, como custos de operação fixos, despesas financeiras etc. foi reduzida, devido ao aumento da produção de etanol e alcoóis superiores, proporcional ao aumento do fator de operação. Portanto, para que o VPL continuasse igual a zero, o PMVE foi reduzido.

base seca, para uma fator de operação de 96%. Portanto, se viável sob os aspectos econômico e ambiental, a estocagem de bagaço poderia garantir a operação da planta durante todo o ano.

⁷⁵ A utilização de madeira de eucalipto será mais bem analisada na seção 4.3.8.

Tabela 40 - Principais resultados da análise de FCD para o processamento de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes fatores de operação (US\$ de 2007)

CENÁRIO	BASE	F.O. 80%
Itens	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.185.233.069	1.267.793.620
Vendas Internas	1.185.233.069	1.267.793.620
Vendas Externas		
(-) Impostos		
(=) Receita Operac. Líquida	1.185.233.069	1.267.793.620
Custo Total	352.431.420	434.991.971
(-) Custo de Op. Fixo	242.643.454	242.643.454
(-) Custo de Op.Variável	109.787.967	192.348.518
(=) Lucro Bruto	832.801.649	832.801.649
(-) Depreciação	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	553.271.252	553.271.252
Despesa Total	128.975.815	128.975.815
(-) Despesas Comerciais		
(-) Despesas Administrativas		
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815	128.975.815
(=) LAIR	424.295.436	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650	157.852.650
(=) Lucro Líquido	266.442.787	266.442.787
(+) Depreciação	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-
(+) Financiamento	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)
PMVE US\$/L	1,35	0,79
Produção de etanol (L/a)	117.278.636	205.472.170
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699	25.978.128
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%	
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%	

Logo, a estocagem de bagaço ou a utilização de outras matérias-primas, na entressafra da cana-de-açúcar, pode diminuir significativamente o PMVE, aumentando a atratividade econômica da planta de produção de etanol através da rota termoquímica.

Entretanto, não foram encontradas estimativas de custo de estocagem de bagaço na literatura aberta⁷⁶. Existem alguns estudos sobre o enfardamento de bagaço, mas este método de estocagem é mais utilizado em indústrias que produzem chapas de aglomerado de fibra de bagaço ou indústrias de papel e há controvérsias entre os

⁷⁶ Nos cenários apresentados na Tabela 40 foi considerado que o custo do bagaço é constante e igual a 35 US\$/t seca (custo do caso base). Ou seja, foi desprezado o aumento de custos que pode ser gerado pela estocagem do bagaço. Esta consideração foi realizada por ter sido adotado, no caso base, um custo bastante elevado para o bagaço. Porém, são necessários estudos adicionais para verificar o impacto do custo de estocagem no custo do bagaço.

diversos autores a respeito do grau de deterioração sofrido pelo bagaço durante sua estocagem por este método (LOIS-CORREA *et al.*, 2010).

Agblevor *et al.* (AGBLEVOR *et al.*, 1994) estudaram a deterioração do bagaço durante sua estocagem em pilhas e relataram que a maior parte da deterioração acontece na camada externa da pilha, com cerca de 10cm de espessura. Segundo os autores, esta camada protege a camada interna da pilha, que praticamente não se deteriora.

dos Santos *et al.* (DOS SANTOS *et al.*, 2011) relataram que algumas usinas brasileiras de cana-de-açúcar estocam o bagaço em pilhas que podem conter 100.000 toneladas de bagaço, ocupando um espaço de cerca de 300m por 100m, com 40m de altura. Porém, segundo dos Santos *et al.*, devido à decomposição do bagaço, seu poder calorífico diminui cerca de 30% após 150 dias. Ademais, devido às dificuldades de preparação, manutenção, enfardamento e transporte e às grandes áreas ocupadas, os autores recomendam a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, transformando-o em carvão vegetal, antes da estocagem. Entretanto, ao contrário de Agblevor *et al.*, Santos *et al.* não levaram em conta os diferentes graus de deterioração que ocorrem na camada externa e interna da pilha de bagaço. Além disto, a pirólise, sugerida por Santos *et al.*, aumentaria o custo da matéria prima e exigiria um projeto diferente para o gasificador⁷⁷. Alguns problemas que podem ser gerados pela estocagem do bagaço são a Bagassosis, doença pulmonar causada pela aspiração da poeira do bagaço (LOIS-CORREA *et al.*, 2010), o risco de combustão espontânea da pilha de bagaço (ALONSO-PIPPO *et al.*, 2009; ALONSO PIPPO *et al.*, 2007) e o risco de contaminação do lençol freático por produtos de lixiviação da pilha de bagaço (RAINEY *et al.*).

Do exposto, pode ser concluído que, apesar de seu grande potencial, a estocagem de bagaço de cana-de-açúcar precisa ser mais bem avaliada, do ponto de vista econômico e ambiental, antes de ser considerada uma alternativa viável para o aumento do fator operacional da planta de produção de etanol através da rota termoquímica.

Na seção 4.3.8 será realizada uma análise da viabilidade de utilização de madeira de eucalipto na entressafra da cana-de-açúcar.

⁷⁷ Apesar de recomendarem a pirólise do bagaço, dos Santos *et al.* não realizaram uma análise de viabilidade técnico-econômica do processo de pirólise do bagaço.

4.3.3 Valor dos alcoóis superiores

A influência do valor dos alcoóis superiores no valor do PMVE do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica foi analisada através da utilização de três estimativas:

- Valor igual ao do etanol produzido na planta: este valor pode ser utilizado se os alcoóis superiores forem adicionados ao etanol. Esta consideração é válida uma vez que o etanol é largamente utilizado como combustível no Brasil e, no caso brasileiro, os alcoóis superiores serão produzidos próximos às usinas de etanol de primeira geração. Assim, se os alcoóis superiores forem adicionados ao etanol, podem levar a uma melhoria de suas propriedades, como por exemplo, o aumento do poder calorífico da mistura, que leva a um aumento da distância que pode ser percorrida por litro de combustível consumido pelo veículo. Por outro lado, se a adição de alcoóis superiores ao etanol causar algum outro efeito negativo, ele será menor no caso brasileiro, em relação ao caso americano, já que a porcentagem de alcoóis superiores, que representa cerca de 11% em massa, em relação ao total de alcoóis produzidos através da rota termoquímica, será menor quando for considerada a quantidade total de etanol produzida nas plantas de primeira e segunda geração. Para ilustrar esta análise, podemos considerar uma destilaria autônoma hipotética que processa 4×10^6 t/a de cana-de-açúcar, com um rendimento de 82 L de etanol por t de cana⁷⁸ e que possui uma planta de etanol termoquímico anexa, com capacidade para processar 2.000 t/d de bagaço seco, durante o período de moagem da cana (4.000 h/a). Neste caso, a fração de alcoóis superiores em relação ao total de alcoóis produzidos nas plantas de primeira e segunda geração seria de 3%⁷⁹. Entretanto, a viabilidade da adição dos alcoóis superiores ao etanol precisa ser confirmada através de testes veiculares;
- 0,711 US\$/L (US\$ de 2007): caso base;

⁷⁸ Rendimento médio das usinas brasileiras (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012).

⁷⁹ A produção de etanol da usina de primeira geração seria de 328×10^3 m³/ano. A produção de etanol da planta termoquímica seria de 117×10^3 m³/ano e a produção de alcoóis superiores seria de 14×10^3 m³/ano, conforme dados de rendimento da Tabela 10.

- 0,782 US\$/L (US\$ de 2007): valor 10% superior ao valor da gasolina em relação ao conteúdo energético. Este valor pode ser alcançado por se tratar de um combustível renovável, com características superiores ao etanol anidro. Neste caso, os alcoóis superiores teriam um prêmio em relação à gasolina, por exemplo, por sua octanagem. Este valor também pode ser obtido pela sua utilização na indústria alcoolquímica.

A Tabela 41 apresenta os principais resultados da análise do FCD para os diferentes valores dos alcoóis superiores. Uma análise dos dados apresentados mostra que o fluxo de caixa permanece inalterado. Para que o VPL se mantenha nulo, o aumento no valor dos alcoóis superiores foi compensado pela diminuição do PMVE. Neste caso, o principal fator na composição do PMVE continua sendo o IFC e a influência sobre o PMVE desta variação no valor dos alcoóis superiores não é muito significativa, uma vez que o volume produzido de etanol é quase oito vezes maior do que o volume produzido de alcoóis superiores.

Tabela 41 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes valores dos alcoóis superiores (US\$ de 2007)

CENÁRIO	BASE	AS 0,782 US\$/L	Alc. Sup. = Et.
Itens	Valor Presente	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.185.233.069	1.185.233.069	1.185.233.069
Vendas Internas	1.185.233.069	1.185.233.069	1.185.233.069
Vendas Externas			
(-) Impostos			
(=) Receita Operac. Líquida	1.185.233.069	1.185.233.069	1.185.233.069
Custo Total	352.431.420	352.431.420	352.431.420
(-) Custo de Op. Fixo	242.643.454	242.643.454	242.643.454
(-) Custo de Op. Variável	109.787.967	109.787.967	109.787.967
(=) Lucro Bruto	832.801.649	832.801.649	832.801.649
(-) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	553.271.252	553.271.252	553.271.252
Despesa Total	128.975.815	128.975.815	128.975.815
(-) Despesas Comerciais			
(-) Despesas Administrativas			
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815	128.975.815	128.975.815
(=) LAIR	424.295.436	424.295.436	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650	157.852.650	157.852.650
(=) Lucro Líquido	266.442.787	266.442.787	266.442.787
(+) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-	-
(+) Financiamento	424.261.813	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512	232.186.512	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	0	0
PMVE US\$/L	1,35	1,35	1,28
Produção de etanol (L/a)	117.278.636		
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699		
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%		
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%		

4.3.4 Taxa de juros do financiamento

A influência da taxa de juros do financiamento no valor do PMVE, do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, foi analisada através da utilização de três estimativas:

- 2,5 % a.a.: existe um programa do BNDES (Programa de Sustentação do Investimento) que reduz a taxa de financiamento para bens de capital para 2,5 % a.a. para empréstimos contratados até 31/12/2012 e 3 % a.a. para empréstimos contratados até 31/12/2013 (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO

ECONÔMICO E SOCIAL, 2012). Portanto, a taxa de 2,5 % a.a. pode voltar a ser utilizada;

- 5,5 % a.a.: caso base;
- 8,0 % a.a.: taxa utilizada na avaliação do NREL (DUTTA *et al.*, 2011).

A Tabela 42 apresenta os principais resultados da análise do FCD para os diferentes valores da taxa de juros do financiamento. Uma análise dos dados apresentados mostra que, para que o VPL se mantenha nulo, o aumento (ou redução) da taxa de juros do financiamento e, conseqüentemente, das despesas financeiras (juros) foi compensado pelo aumento (ou redução) do PMVE. Neste caso, o principal fator na composição do PMVE continua sendo o IFC e a influência sobre o PMVE desta variação na taxa de juros do financiamento não é muito significativa.

Tabela 42 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes taxas de juros do financiamento (US\$ de 2007)

CENÁRIO	T.J. = 2,5%a.a.	BASE	T.J. = 8,0%a.a.
Itens	Valor Presente	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.110.358.152	1.185.233.069	1.250.206.261
Vendas Internas	1.110.358.152	1.185.233.069	1.250.206.261
Vendas Externas			
(-) Impostos			
(=) Receita Operac. Líquida	1.110.358.152	1.185.233.069	1.250.206.261
Custo Total	352.431.420	352.431.420	352.431.420
(-) Custo de Op. Fixo	242.643.454	242.643.454	242.643.454
(-) Custo de Op.Variável	109.787.967	109.787.967	109.787.967
(=) Lucro Bruto	757.926.731	832.801.649	897.774.841
(-) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	478.396.334	553.271.252	618.244.444
Despesa Total	57.299.689	128.975.815	190.971.882
(-) Despesas Comerciais			
(-) Despesas Administrativas			
(-) Despesas Financeiras (Juros)	57.299.689	128.975.815	190.971.882
(=) LAIR	421.096.645	424.295.436	427.272.561
(-) Tributos (IR + CSLL)	149.351.133	157.852.650	165.043.145
(=) Lucro Líquido	271.745.512	266.442.787	262.229.416
(+) Depreciação	279.530.397	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-	-
(+) Financiamento	424.261.813	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	237.489.238	232.186.512	227.973.141
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	0	(0)	(0)
PMVE US\$/L	1,26	1,35	1,43
Produção de etanol (L/a)	117.278.636		
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699		
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%		
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%		

4.3.5 Fator de localização

A influência do fator de localização no valor do PMVE, do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, foi analisada através da utilização de duas estimativas:

- 1,4: fator de localização sugerido por Castelo Branco *et al.* (CASTELO BRANCO *et al.*, 2010);
- 1,7843: caso base.

A Tabela 43 apresenta os principais resultados da análise do FCD para os diferentes fatores de localização. Uma análise dos dados apresentados mostra que, quando o fator de localização cai para 1,4, o IFC é reduzido, o que provoca a redução do PMVE, para que o VPL continue igual a zero. Este resultado é esperado, uma vez que a redução do fator de localização provoca uma redução quase proporcional⁸⁰ no IFC da planta e o IFC, além de representar o custo de capital, é utilizado no cálculo de outros componentes do custo, como por exemplo, custos de manutenção, seguros etc. É interessante notar que, com a redução do IFC, também ocorre uma redução do ganho obtido através do financiamento de 60% do IFC com uma taxa de juros (5,5% - caso base) menor do que a taxa de desconto utilizada no cálculo do FCD (10%). Porém, este efeito é menor do que o observado na redução dos outros custos influenciados pelo IFC.

⁸⁰ O custo do terreno não é afetado pelo fator de localização, mas entra no cálculo do IFC. Porém, neste caso, o custo do terreno não é significativo frente às outras parcelas que formam o IFC.

Tabela 43 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes fatores de localização (US\$ de 2007)

CENÁRIO	F.L. = 1,4	BASE
Itens	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	956.579.672	1.185.233.069
Vendas Internas	956.579.672	1.185.233.069
Vendas Externas		
(-) Impostos		
(=) Receita Operac. Líquida	956.579.672	1.185.233.069
Custo Total	303.110.495	352.431.420
(-) Custo de Op. Fixo	193.322.529	242.643.454
(-) Custo de Op. Variável	109.787.967	109.787.967
(=) Lucro Bruto	653.469.177	832.801.649
(-) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(=) Lucro Operacional	434.131.133	553.271.252
Despesa Total	101.202.958	128.975.815
(-) Despesas Comerciais		
(-) Despesas Administrativas		
(-) Despesas Financeiras (Juros)	101.202.958	128.975.815
(=) LAIR	332.928.174	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	123.860.920	157.852.650
(=) Lucro Líquido	209.067.255	266.442.787
(+) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	554.839.816	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-
(+) Financiamento	332.903.889	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	182.188.900	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(24.280.473)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)
PMVE US\$/L	1,08	1,35
Produção de etanol (L/a)	117.278.636	
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699	
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%	
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%	

Portanto, a utilização de um fator de localização menor, na avaliação econômica do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, como considerado em outras avaliações econômicas realizadas por diversos autores (CASTELO BRANCO *et al.*, 2010; LOPES e DO AMARAL, 2012; SEABRA *et al.*, 2010), pode diminuir significativamente o PMVE, aumentando a atratividade econômica da planta. A Tabela 44 mostra as alíquotas utilizadas para a estimativa do fator de localização (FL) de 1,7843 e as equações 14 a 20 (LOPES e DO AMARAL, 2012) explicitam o seu cálculo.

Tabela 44 - Alíquotas utilizadas para a estimativa do fator de localização de 1,7843 (LOPES e DO AMARAL, 2012)

Item	%
Seguro / Frete (SF)	5,0
Imposto de importação (II)	14,0
Despesas aduaneiras (DA)	2,0
Imposto sobre produtos industrializados (IPI)	5,0
Programa de integração social (PIS)	1,65
Contribuição para o financiamento da seguridade social (COFINS)	7,6
Imposto sobre a circulação de mercadorias e serviços (ICMS)	18,0

$$PC\% = PIS\% + COFINS\% \quad (14)$$

$$Valor\ IPI = \frac{IPI\% \times CIF}{1 - (ICMS\% + (ICMS\% \times IPI\%) + PC\%)} \quad (15)$$

$$Valor\ PC = \frac{PC\% \times CIF}{1 - (PC\% + ICMS\% + (ICMS\% \times IPI\%))} \quad (16)$$

$$Valor\ ICMS = \frac{ICMS\% \times (CIF + Valor\ IPI + Valor\ PC)}{1 - ICMS\%} \quad (17)$$

$$Valor\ total\ comtributos = CIF + Valor\ IPI + Valor\ PC + Valor\ ICMS \quad (18)$$

$$Fator\ Brasil = (1 + II\%) \times (1 + DA\%) \times (1 + SF\%) \quad (19)$$

$$FL = \frac{Valor\ total\ comtributos \times Fator\ Brasil}{CIF} \quad (20)$$

onde: CIF = Custo do equipamento, incluindo seguro e frete, até o porto de destino⁸¹.

⁸¹ Neste cálculo foi considerado, à guisa de simplificação, que o custo CIF de um equipamento no porto brasileiro é igual ao custo do equipamento entregue no local de instalação nos EUA.

Uma análise dos dados apresentados mostra que os itens que mais influenciam o fator de localização são os tributos ICMS e II, e ainda, que os custos de seguro e frete e as despesas aduaneiras têm pouca influência no fator de localização. Logo, a diminuição do fator de localização pode ser obtida, por exemplo, através de isenções fiscais, uma vez que este processo é inovador e produz combustíveis renováveis a partir de resíduos agrícolas, evitando o aumento da utilização de terras agricultáveis para a produção de combustíveis.

4.3.6 Salários

A influência dos salários no valor do PMVE do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica foi analisada através da utilização de duas estimativas:

- 1.014.128 US\$/a (US\$ de 2007): caso base (Tabela 36);
- 2.694.000 US\$/a (US\$ de 2007): salários iguais aos previstos pelo NREL (Tabela 25) (DUTTA *et al.*, 2011).

A Tabela 45 apresenta os principais resultados da análise do FCD para diferentes salários anuais. Uma análise dos dados apresentados mostra que, para que o VPL se mantenha nulo, o aumento dos salários e, conseqüentemente, dos custos de operação fixos foi compensado pelo aumento do PMVE. Neste caso, o principal fator na composição do PMVE continua sendo o IFC e a influência sobre o PMVE desta variação nos salários anuais não é significativa.

Tabela 45 - Principais resultados da análise de FCD para diferentes salários anuais (US\$ de 2007)

CENÁRIO	BASE	Salário = EUA
Itens	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.185.233.069	1.207.838.938
Vendas Internas	1.185.233.069	1.207.838.938
Vendas Externas		
(-) Impostos		
(=) Receita Operac. Líquida	1.185.233.069	1.207.838.938
Custo Total	352.431.420	375.037.289
(-) Custo de Op. Fixo	242.643.454	265.249.322
(-) Custo de Op.Variável	109.787.967	109.787.967
(=) Lucro Bruto	832.801.649	832.801.649
(-) Depreciação	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	553.271.252	553.271.252
Despesa Total	128.975.815	128.975.815
(-) Despesas Comerciais		
(-) Despesas Administrativas		
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815	128.975.815
(=) LAIR	424.295.436	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650	157.852.650
(=) Lucro Líquido	266.442.787	266.442.787
(+) Depreciação	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-
(+) Financiamento	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)
PMVE US\$/L	1,35	1,38
Produção de etanol (L/a)	117.278.636	
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699	
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%	
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%	

4.3.7 Avaliação do PMVE nos cenários pessimista e otimista

A influência dos parâmetros analisados anteriormente no valor do PMVE do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, também foi verificada através da utilização de dois cenários:

- Cenário pessimista: avaliado com os parâmetros analisados assumindo os valores que levam ao maior PMVE;

- Cenário otimista: avaliado com os parâmetros analisados assumindo os valores que levam ao menor PMVE.

Os valores assumidos pelos parâmetros nestes dois cenários são mostrados na Tabela 46, ao lado dos valores utilizados no caso base, para facilitar a comparação.

Tabela 46 – Valores assumidos para os parâmetros no cenário otimista, no caso base e no cenário pessimista

Parâmetro	Valor para o cenário otimista	Valor para o caso base	Valor para o cenário pessimista
Custo da matéria-prima (US\$/t) (US\$ de 2007)	10	35	60
Fator de operação (%)	80	46	46
Valor dos alcoóis superiores (US\$/L) (US\$ de 2007)	0,782	0,711	0,711
Taxa de juros anual (%)	2,5	5,5	8,0
Fator de localização	1,4	1,7843	1,7843
Salários (US\$/a) (US\$ de 2007)	1.014.128	1.014.128	2.694.000

A Figura 20 mostra o PMVE para o cenário otimista, o caso base e o cenário pessimista.

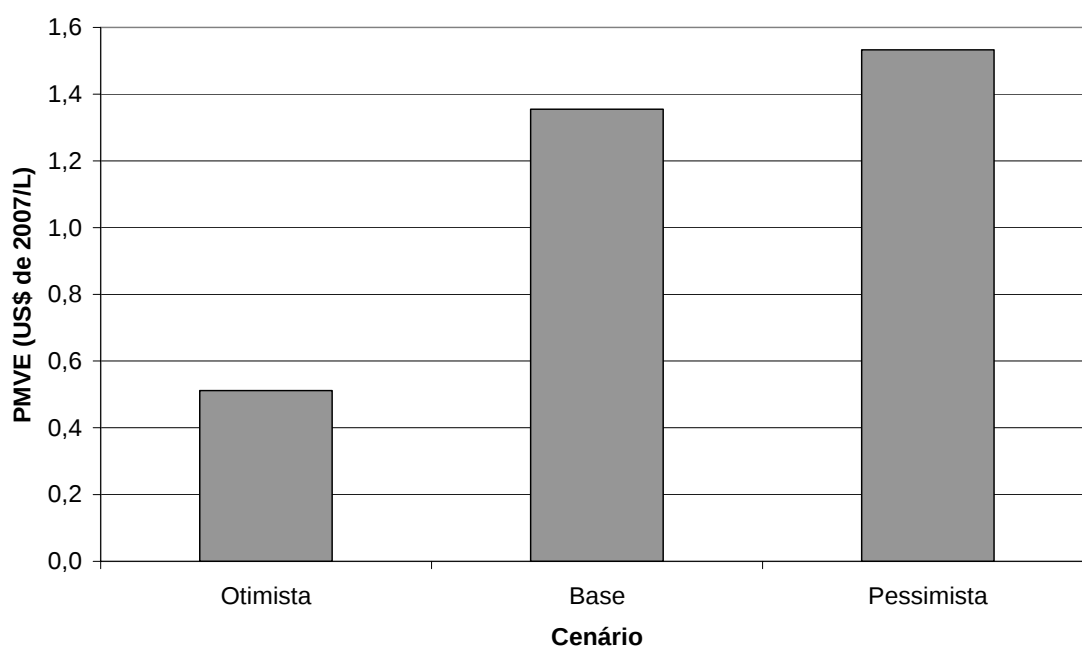


Figura 20 - PMVE no cenário otimista, no caso base e no cenário pessimista

A Tabela 47 apresenta os principais resultados da análise do FCD para o cenário otimista, o caso base e o cenário pessimista. Como pode ser deduzido das análises anteriores, os parâmetros responsáveis pela maior parcela da diferença entre os PMVE do cenário otimista e do caso base são o fator de operação e o fator de localização, que afeta o IFC. Já as principais diferenças entre o caso base e o cenário pessimista são o custo da matéria-prima e a taxa de juros do financiamento, uma vez que a influência dos salários no PMVE é pouco significativa.

Tabela 47 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário otimista, o caso base e o cenário pessimista (US\$ de 2007)

CENÁRIO	Otimista	BASE	Pessimista
Itens	Valor Presente	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	877.605.985	1.185.233.069	1.331.477.897
Vendas Internas	877.605.985	1.185.233.069	1.331.477.897
Vendas Externas			
(-) Impostos			
(=) Receita Operac. Líquida	877.605.985	1.185.233.069	1.331.477.897
Custo Total	282.888.623	352.431.420	433.703.056
(-) Custo de Op. Fixo	193.322.529	242.643.454	265.249.322
(-) Custo de Op.Variável	89.566.094	109.787.967	168.453.734
(=) Lucro Bruto	594.717.363	832.801.649	897.774.841
(-) Depreciação	219.338.044	279.530.397	279.530.397
(=) Lucro Operacional	375.379.318	553.271.252	618.244.444
Despesa Total	44.961.127	128.975.815	190.971.882
(-) Despesas Comerciais			
(-) Despesas Administrativas			
(-) Despesas Financeiras (Juros)	44.961.127	128.975.815	190.971.882
(=) LAIR	330.418.191	424.295.436	427.272.561
(-) Tributos (IR + CSLL)	117.190.067	157.852.650	165.043.145
(=) Lucro Líquido	213.228.124	266.442.787	262.229.416
(+) Depreciação	219.338.044	279.530.397	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	554.839.816	707.103.022	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-	-
(+) Financiamento	332.903.889	424.261.813	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	186.349.769	232.186.512	227.973.141
(+/-) Capital de Giro	(24.280.473)	(30.945.463)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)	(0)
PMVE US\$/L	0,512	1,35	1,53
Produção de etanol (L/a)	205.472.170	117.278.636	117.278.636
Produção de alcoóis superiores (L/a)	25.978.128	14.827.699	14.827.699
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%		
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%		

A Figura 21 mostra os preços do etanol anidro, no atacado, nos EUA, até 2011 e a previsão para estes preços até 2040, de acordo com a EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013). Os valores, originalmente tabulados em dólares de 2001, foram corrigidos para dólares de 2007 pelo CPI (BUREAU OF LABOR STATISTICS,

2013). Estes dados mostram que o PMVE alcançado no cenário otimista, 0,512 US\$/L (US\$ de 2007), é menor do que os valores previstos pela EIA, para o preço do etanol, de 2012 até 2040. Já os PMVE alcançados nos casos base, 1,35 US\$/L, e no cenário pessimista, 1,53 US\$/L (US\$ de 2007), são superiores aos preços tabulados até 2011 e previstos pela EIA até 2040.

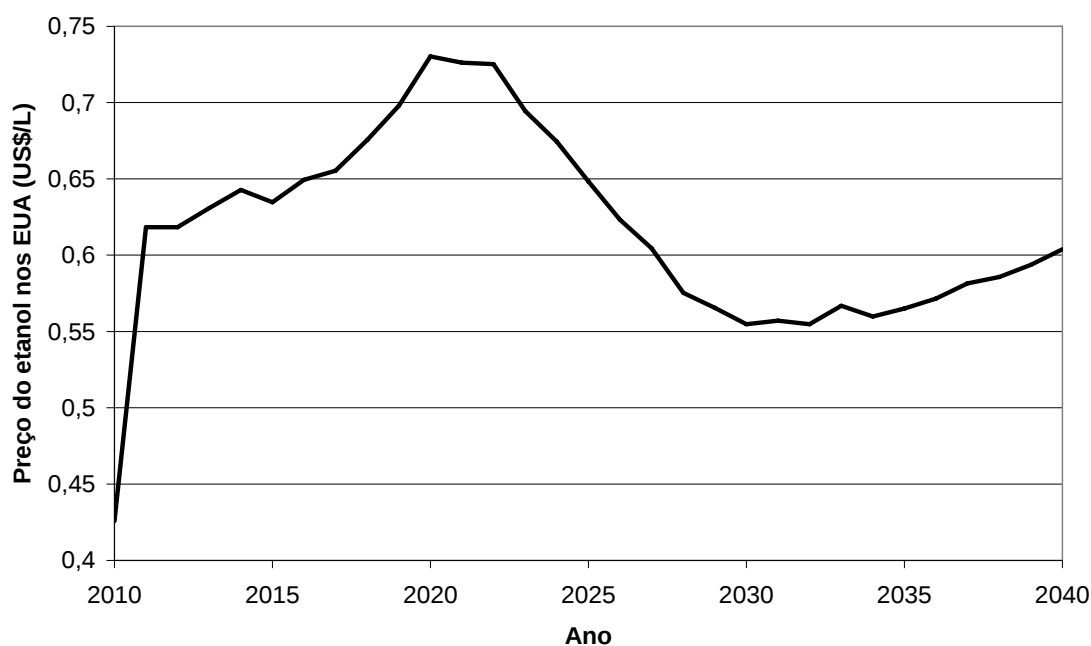


Figura 21 - Preço do etanol anidro no atacado - elaboração própria a partir de dados e previsões da EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2013)⁸²

A Figura 22 mostra a série histórica de preços médios anuais do etanol anidro (pagos aos produtores) em São Paulo (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2013). Os valores foram obtidos pelo cálculo da média anual, a partir dos valores semanais, e posterior conversão das médias anuais, de dólares correntes para dólares de 2007, pelo CPI (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013). Estes dados mostram que o PMVE alcançado no caso otimista, 0,512 US\$/L (US\$ de 2007), é menor do que o preço histórico do etanol anidro, em São Paulo, desde 2010. Já os PMVE alcançados no caso base (1,35 US\$/L) e no cenário pessimista (1,53 US\$/L) são superiores aos preços verificados em todo o período.

⁸² Os valores, originalmente tabulados em dólares de 2001, foram corrigidos para dólares de 2007 pelo CPI (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013).

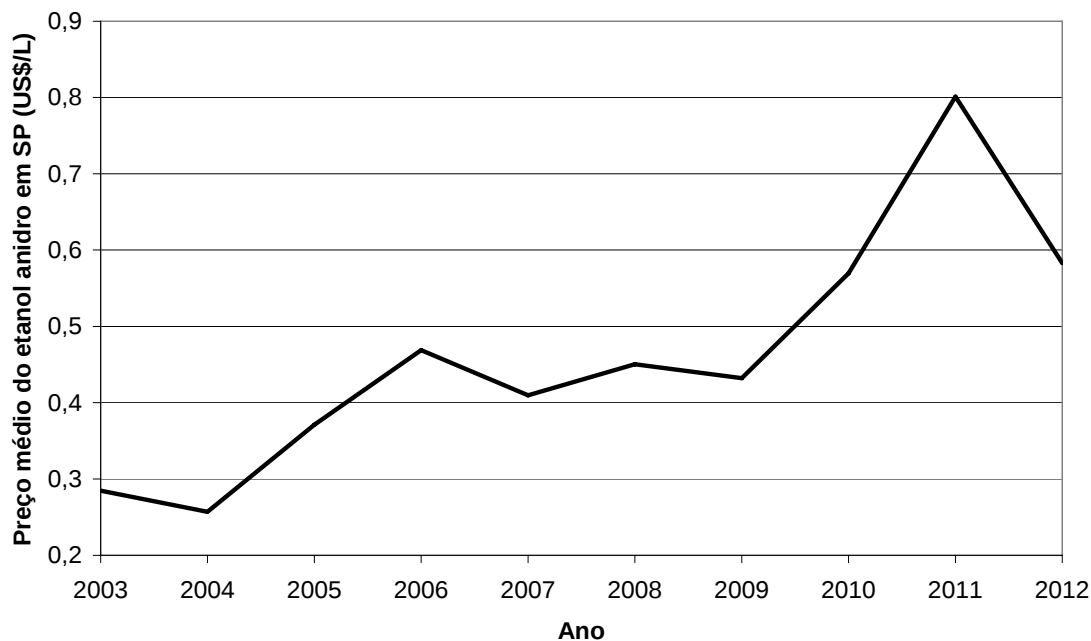


Figura 22 - Preço médio anual do etanol anidro em São Paulo - elaboração própria a partir de dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2013)⁸³

4.3.8 Cenários de viabilidade

Supondo que o preço de 0,60 US\$/L, em dólares de 2007, o que equivale a 0,66 US\$/L, em dólares de 2012, corrigido pelo CPI (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013), remunere adequadamente o produtor de etanol, podemos construir um cenário de viabilidade com os parâmetros assumindo os valores mostrados na Tabela 48 (ao lado dos valores utilizados no caso base).

⁸³ Os valores foram obtidos pelo cálculo da média anual, a partir dos valores semanais, e posterior conversão das médias anuais, de dólares correntes para dólares de 2007, pelo CPI (BUREAU OF LABOR STATISTICS, 2013).

Tabela 48 - Valores assumidos pelos parâmetros no cenário viável e no caso base

Parâmetro	Valor para o cenário viável	Valor para o caso base
Custo da matéria-prima (US\$/t) (US\$ de 2007)	35	35
Fator de operação (%)	80	46
Valor dos alcoóis superiores (US\$/L) (US\$ de 2007)	0,711	0,711
Taxa de juros (%)	2,5	5,5
Fator de localização	1,4	1,7843
Salários (US\$/a) (US\$ de 2007)	1.014.128	1.014.128

A Tabela 49 apresenta os principais resultados da análise do FCD para o cenário viável e o caso base. Como pode ser deduzido das análises anteriores, os parâmetros responsáveis pela maior parcela da diferença entre os PMVE do cenário viável e do caso base são o fator de operação e o fator de localização, que afeta o IFC.

Tabela 49 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário viável e o caso base (US\$ de 2007)

CENÁRIO	Viável	BASE
Itens	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	980.388.409	1.185.233.069
Vendas Internas	980.388.409	1.185.233.069
Vendas Externas		
(-) Impostos		
(=) Receita Operac. Líquida	980.388.409	1.185.233.069
Custo Total	385.671.046	352.431.420
(-) Custo Fixo	193.322.529	242.643.454
(-) Custo Variável	192.348.518	109.787.967
(=) Lucro Bruto	594.717.363	832.801.649
(-) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(=) Lucro Operacional	375.379.318	553.271.252
Despesa Total	44.961.127	128.975.815
(-) Despesas Comerciais		
(-) Despesas Administrativas		
(-) Despesas Financeiras (Juros)	44.961.127	128.975.815
(=) LAIR	330.418.191	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	117.190.067	157.852.650
(=) Lucro Líquido	213.228.124	266.442.787
(+) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	554.839.816	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-
(+) Financiamento	332.903.889	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	186.349.769	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(24.280.473)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	0	(0)
PMVE US\$/L	0,592	1,35
Produção de etanol (L/a)	205.472.170	117.278.636
Produção de alcoóis superiores (L/a)	25.978.128	14.827.699
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%	
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%	

Portanto, a construção de um cenário viável para produção de etanol através da rota termoquímica, no Brasil, seria possível através da redução do fator de localização para 1,4, conforme discutido em 4.3.5, da obtenção de um financiamento com a taxa de juros oferecida pelo BNDES até 31/12/2012, conforme discutido na seção 4.3.4, e do aumento do fator de operação para 80% (7008 h/a), conforme discutido na seção 4.3.2. Devido ao alto valor do IFC, no caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, o aumento do fator de operação é fundamental para diminuir o peso dos custos fixos no PMVE e viabilizar a comercialização do etanol produzido a preços de mercado. Por sua vez, a utilização de um fator de localização de 1,4 e de uma taxa de financiamento de 2,5 % a.a. pode tornar-se possível através da desoneração

fiscal⁸⁴ e das políticas de desenvolvimento vigentes⁸⁵, considerando o alcance desta tecnologia. Já a viabilidade do aumento do fator de operação para 80% precisa ser mais bem avaliada, frente às diversas possibilidades existentes, como estocagem do bagaço, ou da palha, ou utilização de outras matérias-primas, como por exemplo, madeira de eucalipto, cuja viabilidade será mais bem analisada em seguida. A existência de linhas de crédito que viabilizem a construção de infra-estrutura para estocagem de bagaço também pode contribuir para o aumento do fator de operação.

Como análise da possibilidade do aumento do fator de operação sem a necessidade de estocagem do bagaço ou da palha será avaliado o cenário de uma unidade com um fator de operação de 96% (8410 h/a), igual ao adotado pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011), que opera metade do ano com bagaço e a outra metade (na entressafra da cana-de-açúcar) com madeira de eucalipto, que será chamado de cenário madeira, com os parâmetros assumindo os valores mostrados na Tabela 50 (ao lado dos valores utilizados no caso base).

Tabela 50 - Valores assumidos pelos parâmetros no cenário madeira e no caso base

Parâmetro	Valor para o cenário madeira	Valor para o caso base
Custo da matéria-prima (US\$/t) (US\$ de 2007)	69,5 ^a	35
Fator de operação (%)	96	46
Valor dos alcoóis superiores (US\$/L) (US\$ de 2007)	0,711	0,711
Taxa de juros (%)	2,5	5,5
Fator de localização	1,4	1,7843
Salários (US\$/a) (US\$ de 2007)	1.014.128	1.014.128

^a Este valor é a média aritmética entre o custo da madeira de eucalipto (104 US\$/t) e o custo do bagaço de cana-de-açúcar (35 US\$/t), uma vez que a unidade opera 50% do tempo com cada uma destas cargas.

⁸⁴ Com a redução, por exemplo, do II e do ICMS (ver 4.3.5).

⁸⁵ Como, por exemplo, o Programa de Sustentação do Investimento (ver 4.3.4).

Foi considerado o custo de 104 US\$/t seca de madeira de eucalipto, calculado de acordo com os dados apresentados por Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012) considerando-se o valor de mercado para a madeira de eucalipto (93,10 US\$/t_{seca}) e uma distância média de transporte de 30 km⁸⁶. Esta distância média foi estabelecida com base na análise do mapa de abrangência regional dos escritórios de desenvolvimento rural (EDR) do Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2013a)⁸⁷, do mapa do Estado de São Paulo (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2013) e da produção de cana-de-açúcar e eucalipto das regiões dos EDR vizinhos de Jaú e Botucatu, que produzem estes insumos em grande quantidade e foram tomadas como possíveis localizações da planta. Em 2010, a região do EDR de Jaú produziu 21.330.333 t de cana-de-açúcar (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2013b) e 634×10^3 t de madeira de eucalipto (SENNEJUNKER, 2012). Já a região do EDR de Botucatu produziu 6.376.369 t de cana-de-açúcar (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2013b) e 1.529×10^3 t de madeira de eucalipto (SENNEJUNKER, 2012). Portanto, cada município produziu bagaço e eucalipto mais do que suficientes para abastecer uma planta para produção de etanol através da rota termoquímica no caso madeira.

Considerando uma distribuição uniforme das plantações de madeira é possível provar que a distância média de transporte é igual a dois terços do raio da área de suprimento de madeira. Logo, uma distância média de 30 km equivale a uma área de suprimento com 45 km de raio, ou 90 km de diâmetro, o que seria suficiente para cobrir quase a totalidade da área de cada um dos municípios avaliados. Portanto, é uma hipótese

⁸⁶ O custo de transporte por bitrem (tipo de caminhão utilizado no transporte de madeira) é de 0,20 US\$/(tseca.km) mais 4,88 US\$/tseca para carregamento e descarregamento, considerando-se uma umidade da madeira de 48%.

⁸⁷ A escala utilizada para avaliar as distâncias no mapa de abrangência regional dos escritórios de desenvolvimento rural (EDR) do Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2013a) foi obtida a partir do mapa do estado de São Paulo disponibilizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2013). A utilização de dois mapas foi necessária porque o mapa das EDRs, com escala, disponibilizado pela Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados (SEADE) (FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS - SEADE, 2003), está com a escala errada.

conservadora supor que a distância média de transporte de madeira para uma planta localizada na região destes EDR seja de 30 km.

Por fim, para ser ainda mais conservador, os custos da madeira de eucalipto e do transporte, apresentados por Sennejunker (SENNEJUNKER, 2012), relativos a 2011, não serão corrigidos para 2007.

A Tabela 51 apresenta os principais resultados da análise do FCD para o cenário madeira e o caso base e mostra que o cenário madeira também poderia remunerar adequadamente o produtor de etanol através da rota termoquímica. Como pode ser deduzido das análises anteriores, os parâmetros responsáveis pela maior parcela da diferença entre os PMVE do cenário madeira e do caso base são o fator de operação e o fator de localização, que afeta o IFC, sendo que no caso do cenário madeira há ainda a influência do custo da carga. Vale a pena salientar que esta é uma análise preliminar e a viabilidade do cenário madeira depende do local de instalação da planta e da avaliação dos custos de adaptação da planta para utilização de matérias-primas diferentes. Além disto, o mercado de madeira de eucalipto existente não está preparado para atender à demanda de "n" plantas de etanol termoquímico e para garantir o fornecimento seria necessário estabelecer acordos de fornecimento com os produtores ou possuir plantações próprias.

Tabela 51 - Principais resultados da análise de FCD para o cenário madeira e o caso base (US\$ de 2007)

CENÁRIO	Bag./Madeira	BASE
Itens	Valor Presente	Valor Presente
Receita Bruta	1.189.065.806	1.185.233.069
Vendas Internas	1.189.065.806	1.185.233.069
Vendas Externas		
(-) Impostos		
(=) Receita Operac. Líquida	1.189.065.806	1.185.233.069
Custo Total	594.348.443	352.431.420
(-) Custo Fixo	193.322.529	242.643.454
(-) Custo Variável	401.025.915	109.787.967
(=) Lucro Bruto	594.717.363	832.801.649
(-) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(=) Lucro Operacional	375.379.318	553.271.252
Despesa Total	44.961.127	128.975.815
(-) Despesas Comerciais		
(-) Despesas Administrativas		
(-) Despesas Financeiras (Juros)	44.961.127	128.975.815
(=) LAIR	330.418.191	424.295.436
(-) Tributos (IR + CSLL)	117.190.067	157.852.650
(=) Lucro Líquido	213.228.124	266.442.787
(+) Depreciação	219.338.044	279.530.397
(-) Investimento Fixo de Capital	554.839.816	707.103.022
(-) Manutenção de Capacidade	-	-
(+) Financiamento	332.903.889	424.261.813
(-) Financiamento - Amortização	186.349.769	232.186.512
(+/-) Capital de Giro	(24.280.473)	(30.945.463)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)	(0)
PMVE US\$/L	0,599	1,35
Produção de etanol (L/a)	246.566.603	117.278.636
Produção de alcoóis superiores (L/a)	31.173.754	14.827.699
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%	
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%	

Finalmente, é importante notar que não foram considerados, na análise da produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica no Brasil, eventuais custos de licenciamento da tecnologia avaliada pelo NREL (DUTTA *et al.*, 2011), uma vez que seria necessária uma consulta jurídica para verificar se a utilização desta tecnologia depende de licenciamento.

CONCLUSÕES

O objetivo desta tese foi analisar a rota termoquímica para a produção de etanol e alcoóis superiores no Brasil.

O aumento da percepção das consequências das mudanças climáticas globais e da dependência por energia fóssil tem justificado o interesse mundial pelo desenvolvimento de alternativas aos combustíveis de origem fóssil. Uma opção para aumentar a produção de combustíveis renováveis, com reduzidos impactos negativos sobre os recursos associados às terras agricultáveis é a produção de etanol a partir de resíduos de biomassa, através da rota termoquímica. Esta rota compreende a gasificação da biomassa, a limpeza e compressão do gás de síntese resultante, a sua conversão em etanol e alcoóis superiores e a separação dos produtos obtidos. Esta solução é particularmente adequada ao caso brasileiro, devido à crescente frota de veículos leves flexíveis (gasolina / etanol) e à grande disponibilidade de resíduos agrícolas, principalmente bagaço de cana-de-açúcar.

Apesar de ser estudada há vários anos, ainda não existe uma planta comercial para produção de etanol baseada na rota termoquímica. Um dos principais desafios para a utilização comercial desta rota é o desenvolvimento do catalisador para síntese de alcoóis a partir de gás de síntese. Existem diversos tipos de catalisador que podem ser utilizados neste processo, porém os catalisadores à base de sulfeto de molibdênio se destacam entre os mais promissores. Com o objetivo de verificar a viabilidade técnica do processo para produção de etanol através da rota termoquímica, foi avaliado, neste estudo, o desempenho de 72 catalisadores à base de sulfeto de molibdênio preparados através de diversos métodos, com formulações diferentes. Os catalisadores preparados pelos métodos TH1-PM e TH1-WI apresentaram maior seletividade a alcoóis totais. A maior seletividade a etanol e alcoóis superiores foi obtida por catalisadores preparados pelo método HC-PM. Os resultados indicaram que não existe diferença significativa entre os promotores alcalinos utilizados (K, Rb ou Cs) com relação à seletividade a alcoóis totais. A incorporação de Co e Ni forneceu catalisadores com níveis de atividade semelhantes aos alcançados com a incorporação de Rh. Um dos métodos de preparo avaliados deu origem ao pedido de patente PCT/BR2012/000184. Portanto, existe uma indicação de que os dados de rendimento de alcoóis utilizados na avaliação da planta de

produção de etanol através da rota termoquímica podem ser atingidos, apesar de não terem sido ainda alcançados em escala de demonstração.

Este estudo também permitiu concluir que é possível disponibilizar matérias-primas, como bagaço de cana-de-açúcar e madeira de eucalipto, em quantidade suficiente para alimentar uma planta de produção de etanol através da rota termoquímica com capacidade de processamento de 2.000 t/d de biomassa seca e produção de 117×10^6 L/a de etanol.

Durante este estudo foram realizadas diversas análises da viabilidade econômica do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica. Estas análises se basearam na avaliação do fluxo de caixa descontado (FCD) para o cálculo do preço mínimo de venda do etanol (PMVE), ou seja, o preço de venda do etanol, na porta da fábrica (preço pago ao produtor), que zera o valor presente líquido (VPL) do projeto. Na construção do FCD do caso base foram utilizados dados que refletem, da maneira mais próxima possível, a realidade brasileira incluindo tipo, disponibilidade e custo das biomassas utilizadas, investimento total de capital, taxas de juros, custos operacionais fixos e variáveis, tributos e valor dos subprodutos obtidos.

Considerando as condições utilizadas no caso base (35 US\$/t de bagaço seco, 4.000 h/a de operação, 0,711 US\$/L de alcoóis superiores, financiamento a 5,5% a.a, fator de localização de 1,7843 e custos salariais de 1.014.128 US\$/a), o PMVE do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica atingiu o valor de 1,35 US\$/L (US\$ de 2007). Este valor está acima dos preços do etanol previstos pela Energy Information Administration (EIA) do governo dos EUA até 2040. Além disto, este valor é superior ao valor máximo atingido pela série histórica, de 2003 a 2012, dos preços médios anuais do etanol anidro (pagos aos produtores) em São Paulo, construída a partir de dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA) da Universidade de São Paulo (USP). Portanto, nas condições consideradas no caso base, não se mostrou economicamente viável a produção de etanol através da rota termoquímica.

Porém, as análises do FCD também mostraram que é possível construir cenários viáveis para o caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, se o impacto do Investimento Fixo de Capital (IFC) no PMVE for diminuído. Mesmo considerando um custo de 35 US\$/t de bagaço em base seca (US\$ de 2007) é possível atingir um PMVE de menos de 0,60 US\$/L (US\$ de 2007), por exemplo, através da redução do fator de localização para 1,4, da obtenção de um financiamento com taxa de

juros de 2,5% a.a. e do aumento do fator de operação para 80%. Ou ainda, através da redução do fator de localização para 1,4, da obtenção de um financiamento com taxa de juros de 2,5% a.a. e do aumento do fator de operação para 96%, utilizando-se madeira de eucalipto como carga da unidade durante a entressafra da cana-de-açúcar, a um custo de 104 US\$/t seca de madeira de eucalipto (US\$ de 2007).

A utilização de um fator de localização de 1,4 pode tornar-se possível através da desoneração fiscal. Uma análise da composição do fator de localização mostrou que os elementos mais influentes no cálculo do fator de localização são o ICMS e o II, e ainda, que os custos de seguro e frete e as despesas aduaneiras têm pouca influência no fator de localização. Já a redução da taxa de financiamento para 2,5 % a.a. pode tornar-se possível através da obtenção de empréstimos por intermédio de programas de incentivo ao investimento, como o Programa de Sustentação de Investimento, do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). As duas hipóteses anteriores são plausíveis quando se considera o alcance do projeto.

Devido ao alto valor do IFC (874×10^6 US\$ de 2007) no caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica, o aumento do fator de operação é fundamental para diminuir o peso dos custos fixos no PMVE e viabilizar a comercialização do etanol produzido a preços de mercado. A viabilidade do aumento do fator de operação precisa ser mais bem avaliada, frente às diversas possibilidades existentes, como estocagem do bagaço, ou da palha, ou utilização de outras matérias-primas, como madeira de eucalipto. A existência de linhas de crédito que viabilizem a construção de infra-estrutura para estocagem de bagaço ou palha também pode contribuir para o aumento do fator de operação.

Do exposto, conclui-se que a rota termoquímica de produção de etanol e alcoóis superiores merece ser considerada uma alternativa para o aproveitamento de resíduos agrícolas, no Brasil, cuja viabilidade técnico-econômica deve ser comparada, caso a caso, com as rotas bioquímica, de produção de etanol, ou termoquímica, de produção de hidrocarbonetos, como por exemplo, diesel pelo processo Fischer-Tropsch.

RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Para fundamentar melhor a análise da viabilidade econômica do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica seria interessante aprofundar alguns estudos como:

- A análise de viabilidade do aumento do fator de operação da planta através da estocagem de bagaço ou palha de cana-de-açúcar para utilização na entressafra;
- A análise da utilização de outras matérias-primas na entressafra, como por exemplo, palha de cana-de-açúcar ou madeira de eucalipto. No caso da madeira de eucalipto, seria importante levantar dados mais precisos da produção de madeira e da sua localização, para melhorar as estimativas de seu custo e realizar um estudo da possibilidade de expansão da produção de madeira para atender à demanda adicional, na entressafra da cana-de-açúcar, de "n" plantas de produção de etanol através da rota termoquímica;
- O desenvolvimento de catalisadores para síntese de etanol e alcoóis superiores a partir de gás de síntese. Este desenvolvimento pode ser acelerado através da realização de parcerias com fabricantes de catalisador.

Também seria interessante construir um modelo cinético com os catalisadores desenvolvidos neste estudo e utilizá-lo na construção de um modelo de processo, como o avaliado pelo National Renewable Energy Laboratories (NREL), para verificar, principalmente, a influência das características da carga e do catalisador no desempenho do caso brasileiro da planta de produção de etanol através da rota termoquímica. Para construir o modelo de processo seria necessário também estudar o catalisador de reforma do alcatrão e construir seu modelo cinético.

É recomendado o cálculo do PMVE considerando que a energia elétrica necessária para operação da planta de produção de etanol através da rota termoquímica será fornecida pela rede e que todo o gás de síntese produzido será utilizado para síntese de alcoóis. Este arranjo pode diminuir o PMVE sem aumentar muito a utilização de energia fóssil

na produção dos alcoóis, já que a fonte de energia da rede elétrica brasileira é predominantemente renovável.

É recomendada também a análise da viabilidade econômica do aumento da disponibilidade de bagaço de cana-de-açúcar através da otimização energética da usina de etanol de primeira geração.

Seria interessante ainda avaliar o PMVE da primeira planta brasileira de produção de etanol através da rota termoquímica, para verificar quais as condições necessárias para a sua viabilização e a consequente abertura do caminho para a construção da enésima planta.

É recomendável ainda verificar se a utilização da tecnologia de produção de etanol e alcoóis superiores através da rota termoquímica depende de licenciamento.

Quando estiverem disponíveis um modelo de processo e uma definição da matéria-prima mais recomendada para a utilização na entressafra da cana-de-açúcar, seria interessante avaliar quais seriam as melhores localizações para as plantas de produção de etanol através da rota termoquímica.

Outro aspecto que precisa ser mais bem avaliado é se o interesse dos agentes envolvidos está voltado para a utilização do bagaço de cana-de-açúcar para a geração de energia elétrica, ou para a produção de biocombustíveis⁸⁸.

⁸⁸ Dantas *et al.* (DANTAS *et al.*, 2013; DANTAS, 2013) discutiram as configurações mais promissoras para a geração de bioenergia a partir de bagaço de cana-de-açúcar, mas a rota termoquímica não foi incluída nesta discussão.

REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; DALAI, A.; GITZHOFFER, F. **Green Diesel from Fischer-Tropsch Synthesis: Challenges and Hurdles**. In: 3rd International Conference on Energy, Environment, Ecosystems and Sustainable Development, 2007, Greece. **Anais**.

ADELMAN, M. A. **Comment on: R.W. Bentley, "Global oil & gas depletion"**. Energy Policy, v. 31, n. 4, p. 389-390.

ADEN, A. et al. **Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2002. 154 p.

AFANASIEV, P. **Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials**. Comptes Rendus Chimie, v. 11, p. 159-182. 2008.

AGBLEVOR, F. A. et al. **Influence of storage conditions on the production of hydrocarbons from herbaceous biomass**. Biomass and Bioenergy, v. 7, n. 1-6, p. 213-222. 1994.

ALONSO-PIPPO, W. et al. **Cogeneration and Bio-Oil Production Starting from Sugarcane Biomass Residues: Barriers, Challenges and Opportunities**. The Open Fuels & Energy Science Journal, v. 2, p. 34-39. 2009.

ALONSO PIPPO, W.; GARZONE, P.; CORNACCHIA, G. **Agro-industry sugarcane residues disposal: The trends of their conversion into energy carriers in Cuba**. Waste Management, v. 27, n. 7, p. 869-885. 2007.

ANDERSSON, R.; BOUTONNET, M.; JÄRAS, S. **Correlation patterns and effect of syngas conversion level for product selectivity to alcohols and hydrocarbons over molybdenum sulfide based catalysts**. Applied Catalysis, A: General, v. 417-418, n. 0, p. 119-128. 2012.

APANEL, G.; WRIGHT, H. A. **System and method for dual fluidized bed gasification**, USPO N° 20100181539 A1, 22/07/2010.

DE AQUINO, A. D. **Síntese de Álcoois Superiores com Catalisadores Modelo à base de Cobalto: Efeitos dos Promotores Alcalinos**. 1998. 105 f. D.Sc. - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ASSOCIAÇÃO COMERCIAL DE SÃO PAULO. **Média Mensal da Cotação do Dólar Comercial para Venda.** São Paulo. 2012. Disponível em: http://www.acsp.com.br/indicadores/IEGV/IEGV_DOLAR.HTM. Acesso em: 17/12/2012.

ASTM Standard D4806 - 11a, 2011, "**Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel**", ASTM International, 2011, DOI: 10.1520/D4806-11A.

ATTARIAN, J. **The Coming End of Cheap Oil: To Hubbert's Peak and beyond.** 2002. Disponível em: <http://www.thesocialcontract.com/pdf/twelve-four/xii-4-276.pdf>. Acesso em: 25/04/2006.

BACOVSKY, D. et al. **Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012 - A Report to IEA Bioenergy Task 39.** Paris: International Energy Agency, 2013. 209 p.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.** Energy Conversion and Management, v. 52, n. 2, p. 858-875. 2011.

BALAT, M. et al. **Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems.** Energy Conversion and Management, v. 50, n. 12, p. 3158-3168. 2009.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Sistema Gerenciador de Séries Temporais.** 2012a. Disponível em: <https://www3.bcb.gov.br/sgspub/consultarvalores/consultarValoresSeries.do?method=getPagina>. Acesso em: 27/12/2012.

_____. **Taxas de Câmbio.** 2012b. Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/port/ptaxnpesq.asp?id=txcotacao>. Acesso em: 12/12/2012.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Programa BNDES de Sustentação do Investimento - BNDES PSI.** 2012. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Apoio_Financeiro/Programas_e_Fundos/Psi/. Acesso em: 27/12/2012.

BARNETT, H. J.; MORSE, C. **Scarcity and Growth: The Economics of Natural Resource Availability.** Resources for the Future, Inc., 1965.

BENTLEY, R. W. **Global oil & gas depletion: an overview**. Energy Policy, v. 30, n. 3, p. 189-205.

BERNARDO NETO, O. **Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração)**. 2009. 137 f. M.Sc. - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BETA RENEWABLES. **World's first commercial-scale cellulosic ethanol plant uses the Proesa process**. 2013. Disponível em: <http://www.betarenewables.com/Crescentino.html>. Acesso em: 29/08/2013.

BRAUNBECK, O. et al. **Prospects for green cane harvesting and cane residue use in Brazil**. Biomass and Bioenergy, v. 17, p. 495-506. 1999.

BRAUNBECK, O.; MACEDO, I.; CORTEZ, L. A. B., Modernizing Cane Production to Enhance the Biomass Base in Brazil. In: SILVEIRA, S. **Bioenergy - Realizing the Potential**. Eskilstuna, Sweden: Elsevier, 2005. p. 237-245.

BRIDGWATER, A. V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. Chemical Engineering Journal (Lausanne), v. 91, n. 2-3, p. 87-102. 2003.

VAN DEN BRINK, P. J. et al. **Reactor assembly**, WIPO N° 10182340, 13/05/2002.

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. **Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review**. Catalysis Today, v. 171, n. 1, p. 1-13. 2011.

BURAGOHAIN, B.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. **Thermodynamic optimization of biomass gasification for decentralized power generation and Fischer-Tropsch synthesis**. Energy, v. 35, n. 6, p. 2557-2579. 2010.

BUREAU OF LABOR STATISTICS. U.S. Department of Labor. **Consumer Price Index**. Washington, D.C. 2013. Disponível em: <ftp://ftp.bls.gov/pub/special.requests/cpi/cpi.txt>. Acesso em: 28/01/2013.

CÂMARA DE COMERCIALIZAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA. **12º Leilão de Energia Nova (A-3 em 2011) - 4º Leilão de Energia de Reserva**. 2011. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/resultado_12LEN_4LER_18-08.pdf. Acesso em: 12/12/2012.

CAMPBELL, C. J. **The imminent peak of world oil production**. 1999. Disponível em: <http://www.hubbertpeak.com/campbell/commons.htm>. Acesso em: 25/04/2006.

_____. **Industry Urged to Watch for Regular Oil Production Peaks, Depletion Signals.** The Oil and Gas Journal, Julho/2003.

CAMPBELL, C. J.; LAHERRÈRE, J. H. **The End of Cheap Oil.** Scientific American, v. 78, n. 83, Março/1998.

CASTELO BRANCO, D. A.; GOMES, G. L.; SZKLO, A. S. **Challenges and technological opportunities for the oil refining industry: A Brazilian refinery case.** Energy Policy, v. 38, n. 6, p. 3098-3105. 2010.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. ESALQ. **Indicador Semanal Etanol Anidro CEPEA/ESALQ Combustível (E.S.P.) - São Paulo.** São Paulo. 2013. Disponível em: <http://cepea.esalq.usp.br/etanol/#>. Acesso em: 03/02/2013.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009. 536 p.

CHEMICAL ENGINEERING. **Chemical Engineering's Plant Cost Index.** 2013. Disponível em: <http://www.che.com/pci/>. Acesso em: 03/02/2013.

CHENG, J. J.; TIMILSINA, G. R. **Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review.** Renewable Energy, v. 36, n. 12, p. 3541-3549. 2011.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. **Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer.** The Chemical Engineering Journal, v. 43, n. 2, p. 59-65. 1990.

CHRISTENSEN, J. M.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. **Effects of Feed Composition and Feed Impurities in the Catalytic Conversion of Syngas to Higher Alcohols over Alkali-Promoted Cobalt-Molybdenum Sulfide.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 13, p. 7949-7963. Julho/2011.

CHRISTENSEN, J. M. et al. **Effects of H₂S and process conditions in the synthesis of mixed alcohols from syngas over alkali promoted cobalt-molybdenum sulfide.** Applied Catalysis, A: General, v. 366, n. 1, p. 29-43. 15/09/2009.

CIFERNO, J. P.; MARANO, J. J. **Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production.** National Energy Technology Laboratory, 2002. 58 p.

CORMOS, C.-C. **Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS)**. Energy, v. 42, n. 1, p. 434-445. 2012.

CORRÊA NETO, V. **Análise da viabilidade da cogeração de energia elétrica em ciclo combinado com gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar e gás natural**. 2001. 174 f. M.Sc. - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

DANTAS, G. A.; LEGEY, L. F. L.; MAZZONE, A. **Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 21, n. 0, p. 356-364. 2013.

DANTAS, G. D. A. **Alternativas de investimento do setor sucroenergético brasileiro para aproveitamento de bagaço e de palha**. 2013. 183 f. D.Sc. - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

DEMIRBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review**. Applied Energy, v. 86, n. Supplement 1, p. S108-S117. 2009.

DUNCAN, R. C.; YOUNGQUIST, W. **The World Petroleum Life-Cycle**. 1998. Disponível em: <http://dieoff.org/page133.pdf>. Acesso em: 25/04/2006.

DUPHIL, D.; BASTIDE, S.; LÉVY-CLÉMENT, C. **Chemical synthesis of molybdenum disulfide nanoparticles in an organic solution**. Journal of Materials Chemistry, v. 12, p. 2430-2432. 14/06/2002.

DUTTA, A.; BAIN, R. L.; BIDDY, M. J. **Techno-economics of the production of mixed alcohols from lignocellulosic biomass via high-temperature gasification**. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 29, n. 2, p. 163-174. 2010.

DUTTA, A.; PHILLIPS, S. D. **Thermochemical Ethanol via Direct gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2009. 136 p.

DUTTA, A. et al. **Techno-economics for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol by indirect gasification and mixed alcohol synthesis**. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 31, n. 2, p. 182-190. 2012.

DUTTA, A. et al. **Process Design and Economics for conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2011. 176 p.

EGBEI, A. A. **Catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas**. 2008. 132 f. Ph.D. - Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, 2008.

EISENTRAUT, A. **Sustainable production of second-generation biofuels**. Paris: International Energy Agency, 2010. 217 p.

ELY, R. N. **Avaliação prospectiva das rotas de biorrefinaria no Brasil, a partir do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima básica**. 2009. 215 f. M.Sc. - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2012: ano base 2011**. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 282 p.

_____. **Leilão de Energia de Reserva negocia 2.379 MW de térmicas à biomassa**. Informe à Imprensa, 14/08/2008.

_____. **Leilão de Energia Nova A-5/2007 contrata 110% da demanda prevista para 2012**. Informe à Imprensa, 16/10/2007.

_____. **Leilões de Fontes Alternativas 2010**. Informe à Imprensa, 26/08/2010.

ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. Department of Energy - EUA. **Biomass Feedstock Composition and Property Database**. 2004. Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/biomass/progs/search3.cgi?2867>. Acesso em: 06/12/2012.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Department of Energy - EUA. **AEO 2013 Early Release Overview - Year-by-Year Reference Case Tables**. Washington, DC. 2013. Disponível em: http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/tables_ref.cfm. Acesso em: 28/01/2013.

ENERKEM. **Our plants**. 2013. Disponível em: <http://www.enerkem.com/en/facilities/overview.html>. Acesso em: 16/08/2013.

ENSINAS, A. V. et al. **Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane**. Energy Conversion and Management, v. 48, n. 11, p. 2978-2987. 2007.

EVANS, G.; SMITH, C., 5.11 - Biomass to Liquids Technology. In: EDITOR-IN-CHIEF: ALI, S. **Comprehensive Renewable Energy**. Oxford: Elsevier, 2012. p. 155-204.

FANG, K. et al. **A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas**. Catalysis Today, v. 147, n. 2, p. 133-138. 2009.

FATIH DEMIRBAS, M. **Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review**. Applied Energy, v. 86, n. Supplement 1, p. S151-S161. 2009.

FOUST, T. D. et al. **An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion process**. Cellulose, v. 16, p. 547-565. 2009.

DE FREITAS, L. C.; KANEKO, S. **Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil**. Energy Economics, v. 33, n. 6, p. 1146-1154. 2011.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS - SEADE. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Regional do Estado de São Paulo. **Anuário Estatístico do Estado de São Paulo**. 2003. Disponível em: www.seade.gov.br/produtos/anuario/2003/car/car2003_m04.pdf. Acesso em: 02/07/2013.

GARRETT, D. E. **Chemical Engineering Economics**. New York: van Nostrand Reinhold, 1989.

GERBER, M. A.; WHITE, J. F.; STEVENS, D. J. **Mixed Alcohol Synthesis Catalyst Screening**. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2007.

GOLDEMBERG, J. **Pesquisa e desenvolvimento na área de energia**. São Paulo em Perspectiva, v. 14, n. 3, p. 91-97. 2000.

GONZALEZ, R. et al. **Economics of cellulosic ethanol production in a thermochemical pathway for softwood, hardwood, corn stover and switchgrass**. Fuel Processing Technology, v. 94, n. 1, p. 113-122. 2012.

GRAY, D. et al. **Current and Future Technologies for Gasification-Based Power Generation - Volume 2: A Pathway Study Focused on Carbon Capture Advanced Power Systems R&D Using Bituminous Coal**. National Energy Technology Laboratory, 2010. 81 p.

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. D. C. **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash, Série Caminhos para a Sustentabilidade**. Piracicaba: PNUD-CTC, 2005. 217 p.

HE, J.; ZHANG, W.-N. **Personal Review: Research on ethanol synthesis from syngas**. Journal of Zhejiang University, Science, A, v. 9, n. 5, p. 714-719. 06/03/2008.

HE, J.; ZHANG, W. **Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to-ethanol**. Applied Energy, v. 88, n. 4, p. 1224-1232. 2011.

HENRIQUES, R. M. **Potencial para Geração de Energia Elétrica no Brasil com Resíduos de Biomassa Através da Gaseificação**. 2009. 207 f. D.Sc. - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

HENSLEY, J. E. **Catalysis for Mixed Alcohol Synthesis from Biomass Derived Syngas**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2013. 6 p.

HEYNE, S.; LILIEDAHL, T.; MARKLUND, M. **Biomass gasification - A synthesis of technical barriers and current research issues for deployment at large scale**. Gothenburg: The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels, 2013. 68 p.

HOFFMANN, B. S. **O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo?** 2010. 128 f. M.Sc. - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

HOFFMANN, B. S.; SZKLO, A. **Integrated gasification combined cycle and carbon capture: A risky option to mitigate CO₂ emissions of coal-fired power plants**. Applied Energy, v. 88, n. 11, p. 3917-3929. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2012. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201210_5.shtm. Acesso em: 26/11/2012.

_____. **Mapas político-administrativos estaduais - São Paulo**. 2013. Disponível em: <http://mapas.ibge.gov.br/politico-administrativo/estaduais>. Acesso em: 21/06/2013.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. **Mapa - EDR**. 2013a. Disponível em: <http://www.iaea.sp.gov.br/out/mapa.html>. Acesso em: 25/06/2013.

_____. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. **Valor da Produção dos Principais Produtos da Agropecuária do Estado de São Paulo**. 2013b. Disponível em: http://ciagri.iaea.sp.gov.br/nia1/vp.aspx?cod_sis=15. Acesso em: 25/06/2013.

_____. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. **Valor de Terra Nua**. São Paulo. 2012. Disponível em: http://ciagri.iaea.sp.gov.br/nia1/precors.aspx?cod_tipo=1&cod_sis=8. Acesso em: 21/12/2012.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Mudança do Clima 2007: A Base das Ciências Físicas - Contribuição do Grupo de Trabalho I ao Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental Sobre Mudança do Clima - Sumário para os Formuladores de Política**. Genebra: IPCC, 2007a. 25 p.

_____. **Mudança do Clima 2007: Impactos Adaptação e Vulnerabilidade - Contribuição do Grupo de Trabalho II ao Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima - Sumário para os Formuladores de Política**. Genebra: IPCC, 2007b. 30 p.

_____. **Mudança do Clima 2007: Mitigação da Mudança do Clima - Contribuição do Grupo de Trabalho III ao Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima - Sumário para os Formuladores de Política**. Genebra: IPCC, 2007c. 42 p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap - Biofuels for Transport**. Paris: International Energy Agency, 2011a. 56 p.

_____. **World Energy Outlook 2011**. Paris: International Energy Agency, 2011b. 659 p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Production of Bio-methanol - Technology Brief**. Paris: International Energy Agency, 2013. 28 p.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. ILO Department of Statistics. **Wages in manufacturing**. 2012. Disponível em: <http://laborsta.ilo.org/>. Acesso em: 13/12/2012.

KAZI, F. K. et al. **Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover**. Fuel, v. 89, Supplement 1, n. 0, p. S20-S28. 2010.

KIRKELS, A. F.; VERBONG, G. P. J. **Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, n. 1, p. 471-481. 2011.

KJÄRSTAD, J.; JOHANSSON, F. **Resources and future supply of oil**. Energy Policy, v. 37, n. 2, p. 441-464. 2009.

KOCH, D. **Mixed alcohol, diesel and syngas synthesis from forest residues via gasification - An economic analysis**. 161 f. M.Sc. - School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology, 2008.

KOIZUMI, N. et al. **Development of sulfur tolerant catalysts for the synthesis of high quality transportation fuels**. Catalysis Today, v. 89, n. 4, p. 465-478. 2004.

KOU, N.; ZHAO, F. **Effect of multiple-feedstock strategy on the economic and environmental performance of thermochemical ethanol production under extreme weather conditions**. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 1, p. 608-616. 2011.

LARSON, E. D.; JIN, H.; CELIK, F. E. **Gasification-Based Fuels and Electricity Production from Biomass, without and with Carbon Capture and Storage**. Princeton: Princeton University, 2005. 77 p.

_____. **Large-scale gasification-based coproduction of fuels and electricity from switchgrass**. Biofuels, Bioproducts & Biorefining, v. 3, n. 2, p. 174-194. 2009.

DE LIMA, R. L. N. T. **Planilha para cálculo de fluxo de caixa descontado - etanol termoquímico - base NREL**. Rio de Janeiro: 2013.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. **Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 38, n. 4, p. 449-467. 2012.

LOIS-CORREA, J. et al. **Experimental Evaluation of Sugar Cane Bagasse Storage in Bales System**. Journal of Applied Research and Technology, v. 8, n. 3, p. 365-377. 2010.

VAN DE LOOSDRECHT, J. et al., 7.20 - Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry. In: EDITORS-IN-CHIEF: JAN, R.; P. KENNETH. **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 525-557.

LOPES, A. L. S.; DO AMARAL, F. D. R. **Comunicação pessoal**.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. **Biomass as energy source in Brazil**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 13, n. 4, p. 777-788. 2009.

LYNCH, M. C. **Closed Coffin: Ending the Debate on "The End of Cheap Oil" A commentary**. 2001. Disponível em: <http://sepwww.stanford.edu/sep/jon/world-oil.dir/lynch2.html>. Acesso em: 25/04/2006.

_____. **Forecasting Oil Supply: Theory and Practice**. The Quarterly Review of Economics and Finance, v. 42, p. 373-389.

_____. **Petroleum Resources Pessimism Debunked in Hubbert Model and Hubbert's Modelers' Assessment**. The Oil and Gas Journal, Julho/2003.

MACEDO, I. C. **Situação atual e perspectivas do etanol**. Estudos Avançados, v. 21, n. 59, p. 157-165. 2007.

MACEDO, I. D. C. **Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996)**. Biomass and Bioenergy, v. 14, n. 1, p. 77-81. 1998.

MACEDO, I. D. C.; LEAL, M. R. L. V.; HASSUANI, S. J. **Sugar cane residues for power generation in the sugar/ethanol mills in Brazil**. Energy for Sustainable Development, v. 5, n. 1, p. 77-82. 2001.

MERROW, E. W.; PHILLIPS, K. E.; MYERS, C. W. **Understanding cost growth and performance shortfalls in pioneer process plants**. United States: Rand Corporation, 1981. 113 p.

MINISTÉRIO DA FAZENDA. Receita Federal. **Imposto sobre a renda - PJ**. 2012. Disponível em: <http://www.receita.fazenda.gov.br/legislacao/legisassunto/impsobrenpj.htm#Leis>.

MORRIN, S. et al. **Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions**. Waste Management, v. 32, n. 4, p. 676-684. 2012.

MUFFLER, K. et al., 2.09 - Bio-Feedstocks. In: EDITOR-IN-CHIEF: MURRAY, M.-Y. **Comprehensive Biotechnology (Second Edition)**. Burlington: Academic Press, 2011. p. 93-101.

NAIK, S. N. et al. **Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 2, p. 578-597. 2010.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Department of Energy - EUA, . **2010 Worldwide Gasification Database Flyer**. 2010a. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/2010_Worldwide_Gasification_Database.pdf. Acesso em: 22/07/2013.

_____. Department of Energy - EUA, . **2010 Worldwide Gasification Database Spreadsheet**. 2010b. Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/>. Acesso em: 23/07/2013.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P. G.; ANNA, L. M. M. S. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery**. Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 2008. 47 p.

PERLACK, R. D. et al. **Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply**. Oak Ridge: National Renewable Energy Laboratory, 2005. 59 p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1997. 2581 p.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. New York: McGraw-Hill Companies, Incorporated, 2004.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Fatores de Internalização de Equipamentos**. Rio de Janeiro: Gestão de Portfólio do EB-AB-G&E, 2012. 3 p.

PHILIPS, S. D. **Technoeconomic Analysis of a Lignocellulosic Biomass Indirect Gasification Process To Make Ethanol via Mixed Alcohols Synthesis**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 26, p. 8887-8897. 2007.

PHILLIPS, S. et al. **Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohols Synthesis of Lignocellulosic Biomass**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2007. 125 p.

POWER ECALENE FUELS INC. **Technology & Process Description**. 2010. Disponível em: <http://www.powerecalene.com/node/8>. Acesso em: 05/06/2010.

PRIETO GONZÁLEZ, G. et al. **Method for obtaining a multimetallic sulfurous catalyst and use thereof in a method for producing higher alcohols by catalytic conversion of synthesis gas**, WIPO N° WO/2011/029973, 17/03/2011.

RAINEY, T. J. et al. **Effect of depithing on the safety and environmental aspects of bagasse stockpiling**. Process Safety and Environmental Protection, Trabalho inédito.

REFAAT, A. A., 5.13 - Biofuels from Waste Materials. In: EDITOR-IN-CHIEF: ALI, S. **Comprehensive Renewable Energy**. Oxford: Elsevier, 2012. p. 217-261.

REYES VALLE, C. et al. **Techno-economic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification**. Applied Energy, v. 109, n. 0, p. 254-266. 2013.

ROBINSON, K. K.; TATTERSON, D. F. **Economics on Fischer-Tropsch coal-to-liquids method updated**. Oil & Gas Journal, v. 106, n. 40, October/2008.

_____. **SPECIAL REPORT: Fischer-Tropsch oil-from-coal promising as transport fuel**. Oil & Gas Journal, v. 105, n. 8, p. 20-31. 26/02/2007.

RODRIGUE, J.-P. **Straits, Passages and Chokepoints - A Maritime Geostrategy of Petroleum Distribution**. Cahiers de Géographie du Québec, v. 48, n. 135, p. 357-374. Dezembro/2004.

RUIZ, J. A. et al. **Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 18, n. 0, p. 174-183. 2013.

DOS SANTOS, M. L. et al. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica**. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 507-511. 2011.

SCHILL, S. R. Ethanol Producer Magazine. **Beta Renewables CEO declares cellulosic ethanol now ready**. 2013. Disponível em: <http://www.ethanolproducer.com/articles/9624/beta-renewables-ceo-declares-cellulosic-ethanol-now-ready>. Acesso em: 29/08/2013.

SCHUETZLE, D. et al. **Alcohol Fuels from Biomass - Assessment of Production Technologies**. Western Governor's Association, 2008. 124 p.

SEABRA, J. E. A. et al. **A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering.** Biomass and Bioenergy, v. 34, n. 8, p. 1065-1078. 2010.

SENNEJUNKER, K. **Sugar cane residues and eucalyptus wood - techno-economic analysis of availability and transport logistics for the supply of a Biomass-to-Liquid plant in southeast Brazil.** 2012. 81 f. M.Sc. - Department of Economics and Business Engineering, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 2012.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. **Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors.** Applied Catalysis, A: General, v. 186, n. 1-2, p. 55-70. 1999.

DA SILVA, A. J. G. et al. **Método de preparo de catalisadores para produção de álcoois a partir de gás de síntese,** WIPO N° PCT/BR2012/000184, 13/06/2012.

SIMS, R. E. H. et al. **An overview of second generation biofuel technologies.** Bioresource Technology, v. 101, n. 6, p. 1570-1580. 2010.

SOARES, J. B.; SZKLO, A. S.; TOLMASQUIM, M. T. **Alternative depreciation policies for promoting combined heat and power (CHP) development in Brazil.** Energy, v. 31, n. 8-9, p. 1151-1166. 2006.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; DA SILVA, A. J. G., Biorrefinarias - Rota termoquímica. In: **Química verde no Brasil: 2010-2030 - Edição revista e atualizada.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. p. 438.

SOUZA, R. R. **Panorama, Oportunidades e Desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo.** 2006. 129 f. Mestrado - Coppe - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOUZA, Z. J. D.; AZEVEDO, P. F. D. **Geração de energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: um estudo a partir das usinas paulistas.** Revista de Economia e Sociologia Rural, v. 44, n. 2, p. 179-199. Abril/Junho 2006.

SPIVEY, J. J.; EGBEBI, A. **Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas.** Chemical Society Reviews, v. 36, n. 9, p. 1514-1528. 2007.

STEVENS, R. R. **Process for producing alcohols from synthesis gas,** USPO N° 4882360, 06/06/1988.

SUBRAMANI, V.; GANGWAL, S. K. **A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol.** Energy & Fuels, v. 22, p. 814-839. 2008.

SURISSETTY, V. R.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. **Alcohols as alternative fuels: An overview.** Applied Catalysis, A: General, v. 404, p. 1-11. 2011.

SURISSETTY, V. R.; ESWARAMOORTHY, I.; DALAI, A. K. **Comparative study of higher alcohols synthesis over alumina and activated carbon-supported alkali-modified MoS₂ catalysts promoted with group VIII metals.** Fuel, v. 96, n. 0, p. 77-84. 2012.

SWANSON, R. M. et al. **Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification.** Fuel, v. 89, Supplement 1, n. 0, p. S11-S19. 2010.

SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. **Alternative energy sources or integrated alternative energy systems? Oil as a modern lance of Peleus for the energy transition.** Energy, v. 31, p. 2177-2186.

TALMADGE, M. **Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries.** Washington D.C.: University of Massachusetts Amherst, 2008. 180 p.

TIJMENSEN, M. J. A. et al. **Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification.** Biomass and Bioenergy, v. 23, n. 2, p. 129-152. 2002.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating Catalysis – Science and Technology.** Berlin Heidelberg: 1996.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. UNICA. **Ranking da produção de cana, açúcar e etanol das unidades da Região Centro-Sul.** São Paulo. 2009. Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Acesso em: 11/12/2012.

VILLANUEVA PERALES, A. L. et al. **Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification.** Energy, v. 36, n. 7, p. 4097-4108. 2011.

VAN DER WAAL, J. K. et al. **High-throughput experimentation in syngas based research.** Catalysis Today, v. 171, n. 1, p. 207-210. 2011.

WALTER, A.; ENSINAS, A. V. **Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues.** Energy, v. 35, n. 2, p. 874-879. 2010.

WALTER, A. C. D. S.; BAJAY, S. V. **Perspectivas da venda de energia elétrica excedente pelo setor sucro-alcooleiro.** Revista Brasileira de Energia, v. 2, n. 2, 1992.

WANG, J.-J. et al. **An efficient Ni–Mo–K sulfide catalyst doped with CNTs for conversion of syngas to ethanol and higher alcohols.** Applied Catalysis A: General, v. 468, p. 44-51. 2013.

WANG, L. et al. **Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production.** Biomass and Bioenergy, v. 32, n. 7, p. 573-581. 2008.

WOO, H. C. et al. **Surface species on the oxidized K_2CO_3/MoS_2 and their effects on catalytic carbon monoxide hydrogenation.** Applied Catalysis, A: General, v. 104, n. 2, p. 199-214. 1993.

WOO, H. C. et al. **Room-temperature oxidation of K_2CO_3/MoS_2 catalysts and its effects on alcohol synthesis from CO and H_2 .** Journal of Catalysis, v. 138, n. 2, p. 525-535. 1992.

XIAO, H. et al. **Study of induction period over K_2CO_3/MoS_2 catalyst for higher alcohols synthesis.** Fuel Processing Technology, v. 91, n. 4, p. 383-387. 2010.

XIAODING, X.; DOESBURG, E. B. M.; SCHOLTEN, J. J. F. **Synthesis of higher alcohols from syngas - Recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism.** Catalysis Today, v. 2, p. 125-170. 1987.

YONEYAMA, Y.; SONG, C. **A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl)bibenzyl.** Catalysis Today, v. 50, n. 1, p. 19-27. 1999.

YOUCHANG, X.; NAASZ, B. N.; SOMORJAI, G. A. **Alcohol synthesis from CO and H_2 over molybdenum sulfide. The effect of pressure and promotion by potassium carbonate.** Applied Catalysis, v. 27, n. 2, p. 233-241. 1986.

ZAGAR, J. J.; CAMPBELL, C. J. **The End of Cheap "Conventional" Oil.** 2000. Disponível em: <http://www.oilcrisis.com/Zagar/hawaii/>. Acesso em: 25/04/2006.

ZAMAN, S.; SMITH, K. J. **A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics.** Catalysis Reviews, v. 54, n. 1, p. 41-132. 01/01 2012/07/12.

ZHANG, W. **Automotive fuels from biomass via gasification.** Fuel Processing Technology, v. 91, n. 8, p. 866-876. 2010.

ANEXO - RESULTADOS DA ANÁLISE DE FCD PARA O CASO BASE BRASILEIRO

A seguir serão apresentados os resultados da análise de FCD obtidos para o caso base brasileiro.

Tabela 52 - Premissas técnicas para o caso base brasileiro

Capacidade operacional	2.000	tons (base seca) / dia
Tempo de operação	4.000	h / ano

PRODUÇÃO / CONSUMO POR MÊS, POR TRIMESTRE E POR ANO						
Produto	Unidade	Quantidade (lb / h)	Quantidade (lb / h)	Quantidade (por mês)	Quantidade (por trimestre)	Quantidade (por ano)
Etanol	Litro	51.000,0		9.773.219,6	29.319.658,9	117.278.635,6
Álcoois Superiores	Litro	6.448,0		1.235.641,6	3.706.924,7	14.827.698,9
Produto Outro 3	-					
Produto Outro 4	-					
Produto Outro 5	-					
Produto Outro 6	-					
Produto Outro 7	-					
Produto Outro 8	-					
Produto Outro 9	-					
Produto Outro 10	-					

Insumo	Unidade	Quantidade (lb / h)	Quantidade (lb / h)	Quantidade (Unid / m)	Quantidade (Unid. / Trim.)	Quantidade (Unid. / ano)
Biomassa	ton (base seca)	183.718,6		27.777,8	83.333,3	333.333,3
Olivina	ton	537,6		81,3	243,9	975,4
Óxido de Magnésio (MgO)	ton	7,0		1,1	3,2	12,7
Catalis. Reforma Alcatrão	Kg	12,0		1.814,4	5.443,1	21.772,4
Catalis. Síntese Álcoois	Kg	19,4		2.933,2	8.799,7	35.198,8
Óleo Diesel	Litro	70,9		12.611,6	37.834,9	151.339,8
P Quím. Tratam. Ág Calde	Kg	3,3		499,0	1.496,9	5.987,4
P Quím. Tratam. Ág Resfri	Kg	1,2		181,4	544,3	2.177,2
Soda p / Tratam. Cáustico	ton (base seca)	40,0		6,0	18,1	72,6
P Quím p / Proc. LO-CAT	L Etanol prod.			9.773.219,6	29.319.658,9	117.278.635,6
EDPG p / Reposição	L Etanol prod.			9.773.219,6	29.319.658,9	117.278.635,6
Amina p / Reposição	L Etanol prod.			9.773.219,6	29.319.658,9	117.278.635,6
Gás Natural p / Reformadd	ton	0,1		0,0	0,0	0,2
Resíduos - Areia e Cinzas	ton	2.428,0		367,1	1.101,3	4.405,3
Resíduos - Catalis.Reform	ton	12,0		1,8	5,4	21,8
Insumo 15	-					
Insumo 16	-					
Insumo 17	-					
Insumo 18	-					
Insumo 19	-					
Insumo 20	-					

Utilidades	Unidade	Quantidade (lb / h)	Quantidade (por mês)	Quantidade (por trimestre)	Quantidade (por ano)
Água p Reposição Torre	ton	91.076,0	13.770,5	41.311,4	165.245,5
Água p Reposição Caldeira	ton	76.348,0	11.543,6	34.630,9	138.523,5
Tratamento de Água	ton	28.945,0	4.376,4	13.129,2	52.516,9

Tabela 53 - Premissas econômicas para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)

Produto	Preço	Unidade
Etanol	1,354	(US\$ / Litro)
Álcoois Superiores	0,711	(US\$ / Litro)

Insumo	Preço	Unidade
Biomassa	35,00	(2007 US\$ / dry ton)
Olivina	224,23	(2007 US\$ / ton)
Óxido de Magnésio (MgO)	473,36	(2007 US\$ / ton)
Catalis. Reforma Alcatrão	39,11	(2007 US\$ / Kg)
Catalis. Síntese Álcoois	65,48	(2007 US\$ / Kg)
Remoção Resíduos Sólidos	49,22	(2007 US\$ / ton)
Óleo Diesel	0,76	(2007 US\$ / Litro)
P Quím. Tratam. Ág Caldeira	5,00	(2007 US\$ / Kg)
P Quím. Tratam. Ág Resfriada	2,99	(2007 US\$ / Kg)
Soda p / Tratam. Cáustico	143,72	(2007 US\$ / ton b.seca)
P Quím p / Processo LO-CA	0,00024	(US\$ / L Etanol prod.)
EDPG p / Reposição	0,00013	(US\$ / L Etanol prod.)
Amina p / Reposição	0,00003	(US\$ / L Etanol prod.)
Gás Natural p / Reformador	0,33	(US\$ / ton)

Utilidades	Preço	Unidade
Água para Reposição	0,28	(2007 US\$ / ton)
Tratamento de Água	0,68	(2007 US\$ / ton)

Tabela 54 - FCD para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)

ETANOL TERMOQUÍMICO - FLUXO DE CAIXA DESCONTADO -					
CENÁRIO		PROJETO	FASE PRÉ-OPERACIONAL		
Itens	Valor Presente	Ano 1	Ano 1	Ano 2	Ano 3
Receita Bruta	1.185.233.069		-	-	-
Vendas Internas	1.185.233.069		-	-	-
Vendas Externas					
(-) Impostos			-	-	-
(=) Receita Operac. Líquida	1.185.233.069		-	-	-
Custo Total	352.431.420		-	-	-
(-) Custo Fixo	242.643.454		-	-	-
(-) Custo Variável	109.787.967		-	-	-
(=) Lucro Bruto	832.801.649		-	-	-
(-) Depreciação	279.530.397		-	-	-
(=) Lucro Operacional	553.271.252		-	-	-
Despesa Total	128.975.815		2.307.436	19.613.204	28.842.948
(-) Despesas Comerciais			-	-	-
(-) Despesas Administrativas			-	-	-
(-) Despesas Financeiras (Juros)	128.975.815		2.307.436	19.613.204	28.842.948
(=) LAIR	424.295.436		(2.307.436)	(19.613.204)	(28.842.948)
(-) Tributos (IR + CSLL)	157.852.650		-	-	-
(=) Lucro Líquido	266.442.787		(2.307.436)	(19.613.204)	(28.842.948)
(+) Depreciação	279.530.397		-	-	-
(-) Investimento Fixo de Capital	707.103.022		69.922.297	524.417.230	279.689.189
(-) Manutenção de Capacidade	-				
(+) Financiamento	424.261.813		41.953.378	314.650.338	167.813.514
(-) Financiamento - Amortização	232.186.512		-	-	-
(+/-) Capital de Giro	(30.945.463)		-	-	(43.692.357)
(=) Fluxo de Caixa do Projeto	(0)		(30.276.355)	(229.380.096)	(184.410.980)
PMVE US\$/L	1,35				
Taxa de Desconto do Fluxo de Caixa	10,0%				
Taxa Interna de Retorno (TIR)	10,0%				
Produção de etanol (L/a)	117.278.636				Capital de Giro
Produção de alcoóis superiores (L/a)	14.827.699				

Financiamento - Cálculo - Juros e Amortização da Dívida				
Percentuais de Desembolso		8,0%	60,0%	32,0%
Investimento Fixo de Capital (IFC)	874.028.717	69.922.297	524.417.230	279.689.189
Capital Próprio (40% IFC)	349.611.487	27.968.919	209.766.892	111.875.676
Financiamento (60% IFC)	524.417.230	41.953.378	314.650.338	167.813.514
Atingir Meta em B52 (B52 = B50)				Parcela Amortização
Financiamento - Pagamento	524.417.230	-	-	-
Financiamento - Pagamento de Juros		2.307.436	19.613.204	28.842.948
Financiamento - Amortização da Dívida		-	-	-
Financiamento - Principal (60% IFC)	524.417.230	41.953.378	356.603.716	524.417.230
Taxa de Juros do Financiamento	5,5%			

FASE OPERACIONAL						
Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7
148.213.341	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
148.213.341	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
-	-	-	-	-	-	-
148.213.341	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
48.879.614	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309
34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188
14.620.426	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121
99.333.727	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436
55.632.291	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931
28.842.948	26.602.780	24.239.404	21.746.041	19.115.544	16.340.370	13.412.560
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
28.842.948	26.602.780	24.239.404	21.746.041	19.115.544	16.340.370	13.412.560
26.789.344	49.228.150	51.591.527	54.084.889	56.715.386	59.490.561	62.418.370
9.108.377	16.737.571	17.541.119	18.388.862	19.283.231	20.226.791	21.222.246
17.680.967	32.490.579	34.050.408	35.696.027	37.432.155	39.263.770	41.196.124
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436
40.730.316	42.970.484	45.333.860	47.827.222	50.457.720	53.232.894	56.160.703
-	-	-	-	-	-	-
20.652.086	33.221.532	32.417.983	31.570.240	30.675.871	29.732.312	28.736.857

43.692.357

1	2	3	4	5	6	7
69.573.264						
69.573.264	69.573.264	69.573.264	69.573.264	69.573.264	69.573.264	69.573.264
28.842.948	26.602.780	24.239.404	21.746.041	19.115.544	16.340.370	13.412.560
40.730.316	42.970.484	45.333.860	47.827.222	50.457.720	53.232.894	56.160.703
483.686.914	440.716.430	395.382.570	347.555.348	297.097.628	243.864.734	187.704.031

Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12	Ano 13	Ano 14
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
-	-	-	-	-	-	-
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309
34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188
15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121
119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436
75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931
10.323.722	7.064.997	3.627.042	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
10.323.722	7.064.997	3.627.042	-	-	-	-
65.507.209	68.765.934	72.203.888	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931
22.272.451	23.380.417	24.549.322	25.782.516	25.782.516	25.782.516	25.782.516
43.234.758	45.385.516	47.654.566	50.048.414	50.048.414	50.048.414	50.048.414
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436
59.249.542	62.508.267	65.946.222	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
27.686.652	26.578.685	25.409.781	93.749.850	93.749.850	93.749.850	93.749.850

8	9	10
69.573.264	69.573.264	69.573.264
10.323.722	7.064.997	3.627.042
59.249.542	62.508.267	65.946.222
128.454.488	65.946.222	(0)

Ano 15	Ano 16	Ano 17	Ano 18	Ano 19	Ano 20	Ano 21
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
-	-	-	-	-	-	-
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309
34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188
15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121
119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	-
75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	119.532.366
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	75.830.931	119.532.366
25.782.516	25.782.516	25.782.516	25.782.516	25.782.516	25.782.516	40.641.005
50.048.414	50.048.414	50.048.414	50.048.414	50.048.414	50.048.414	78.891.362
43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	43.701.436	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
93.749.850	93.749.850	93.749.850	93.749.850	93.749.850	93.749.850	78.891.362

Ano 22	Ano 23	Ano 24	Ano 25	Ano 26	Ano 27	Ano 28
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
-	-	-	-	-	-	-
169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675	169.386.675
49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309	49.854.309
34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188	34.259.188
15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121	15.595.121
119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
-	-	-	-	-	-	-
119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366	119.532.366
40.641.005	40.641.005	40.641.005	40.641.005	40.641.005	40.641.005	40.641.005
78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362	78.891.362

Ano 29	Ano 30
169.386.675	169.386.675
169.386.675	169.386.675
-	-
169.386.675	169.386.675
49.854.309	49.854.309
34.259.188	34.259.188
15.595.121	15.595.121
119.532.366	119.532.366
-	-
119.532.366	119.532.366
-	-
-	-
-	-
119.532.366	119.532.366
40.641.005	40.641.005
78.891.362	78.891.362
-	-
-	-
-	43.692.357
78.891.362	122.583.719
	122.583.719

Tabela 55 - Receitas para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)

ETANOL TERMOQUÍMICO - RECEITAS DA COMERCIALIZAÇÃO DE PRODUTOS DA PLANTA		- CENÁRIO			
CENÁRIO	BASE	FASE DE PROJETO			
Itens	Unidade	Ano 1			
		Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
Receita Bruta Anual					
Etanol Anidro					
Quantidade	Litros				
Preço Unitário	US\$ / Litro	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544
Alcoóis Superiores					
Quantidade	Litros				
Preço Unitário	US\$ / Litros	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
Produto Outro 1					
Quantidade					
Preço Unitário		0	-	-	-
Produto Outro 2					
Quantidade					
Preço Unitário		0	-	-	-
(-) Impostos					
Impostos					
(=) Receita Operac. Líquida Anual					

FASE PRÉ-OPERACIONAL				FASE PRÉ-OPERACIONAL			
Ano 1				Ano 2			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			-				-
			-				-
1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544
			-				-
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			-				-

FASE PRÉ-OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 3				Ano 1			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			-				148.213.341
			-				138.988.659
1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	14.659.829	29.319.659	29.319.659	29.319.659
			-	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544
			-				9.224.682
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	1.853.462	3.706.925	3.706.925	3.706.925
			-	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			-				-

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 2				Ano 3			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
			158.844.182				158.844.182
29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659
1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 4				Ano 5			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
			158.844.182				158.844.182
29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659
1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544	1,3544
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 6				Ano 7			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 8				Ano 9			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 10				Ano 11			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 12				Ano 13			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 14				Ano 15			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 16				Ano 17			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 18				Ano 19			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 20				Ano 21			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 22				Ano 23			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 24				Ano 25			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 26				Ano 27			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 28				Ano 29			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675				169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182	29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659	1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			10.542.494				10.542.494
3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925	3.706.925
0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110	0,7110
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
-	-	-	-	-	-	-	-
			-				-
			169.386.675				169.386.675

FASE OPERACIONAL			
Ano 30			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			169.386.675
29.319.659	29.319.659	29.319.659	158.844.182
1,3544	1,3544	1,3544	29.319.659
			1,3544
3.706.925	3.706.925	3.706.925	10.542.494
0,7110	0,7110	0,7110	3.706.925
			0,7110
			-
-	-	-	-
			-
-	-	-	-
			-
			169.386.675

Tabela 56 - Custos para o caso base brasileiro (US\$ de 2007)

CENÁRIO	BASE	FASE DE PROJETO			
		Ano 1			
		Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
Itens	Unidade				
Custo Variável Anual					
Matérias Primas e Insumos					
Biomassa					
Quantidade	ton seca				
Preço Unitário	US\$ / ton	55,99	47,80	31,21	23,02
Insumo 1 (Olivina)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	23,88	29,47	25,15	37,85
Insumo 2 (Óxido de Magnésio - MgO)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 3 (Catalis. Reforma Alcatrão)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 4 (Catalis. Síntese Álcoois)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 5 (Remoção Resíduos Sólidos)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 6 (Óleo Diesel)					
Quantidade	Litro				
Preço Unitário	US\$ / Litro	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 7 (P Quím. Tratam. Água Caldeira)					
Quantidade	Kg				
Preço Unitário	US\$ / Kg	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 8 (P Quím. Tratam. Água Resfriam.)					
Quantidade	Kg				
Preço Unitário	US\$ / Kg	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 9 (Soda p / Tratam. Cáustico)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 10 (P Quím p / Processo LO-CAT)					
Quantidade	L Et				
Preço Unitário	US\$ / L Et	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 11 (EDPG p / Reposição)					
Quantidade	L Et				
Preço Unitário	US\$ / L Et	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 12 (Amina p / Reposição)					
Quantidade	L Et				
Preço Unitário	US\$ / L Et	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 13 (Gás Natural p / Reformador)					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 14					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 15					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 16					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 17					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 18					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 19					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Insumo 20					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,00	0,00	0,00	0,00
Utilidades					
Água para Reposição					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton	0,28	0,28	0,28	0,28
Tratamento de Água					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton				
Utilidade ~~~~~					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton				
Utilidade ~~~~~					
Quantidade	ton				
Preço Unitário	US\$ / ton				

ETANOL TERMOQUÍMICO - CUSTOS DA PRODUÇÃO DA PLANTA					
Itens	Unidade	FASE DE PROJETO			
		Ano 1			
		Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
Custo Fixo Anual					
Custos de Trabalho					
Trabalho - Operação (4 turnos)	US\$				
Trabalho - Manutenção (1,6% ISBL a.a.)	US\$				
Trabalho - Laboratório (20% Trab. Oper.)	US\$				
Outros Custos Fixos					
Benefícios e overhead geral (90% C.Trab.)	US\$				
Materiais - Manutenção (3,0% IFC a.a.)	US\$				
Seguros e taxas (0,7% IFC a.a.)	US\$				

FASE OPERACIONAL				FASE OPERACIONAL			
Ano 4				Ano 5			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4	Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			34.259.188				34.259.188
			1.014.128				1.014.128
			33.245.060				33.245.060
			912.716				912.716
			26.215.414				26.215.414
			6.116.930				6.116.930

FASE OPERACIONAL			
Ano 30			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			15.595.121
			15.473.321
83.333	83.333	83.333	11.666.667
35,00	35,00	35,00	83.333
			35,00
			218.715
244	244	244	244
224,23	224,23	224,23	224,23
			6.012
3	3	3	3
473,36	473,36	473,36	473,36
			851.520
5.443	5.443	5.443	5.443
39,11	39,11	39,11	39,11
			2.304.815
8.800	8.800	8.800	8.800
65,48	65,48	65,48	65,48
			217.900
1.107	1.107	1.107	1.107
49,22	49,22	49,22	49,22
			114.342
37.835	37.835	37.835	37.835
0,76	0,76	0,76	0,76
			29.937
1.497	1.497	1.497	1.497
5,00	5,00	5,00	5,00
			6.510
544	544	544	544
2,99	2,99	2,99	2,99
			10.430
18	18	18	18
143,72	143,72	143,72	143,72
			27.884
29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659
0,00	0,00	0,00	0,00
			15.491
29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659
0,00	0,00	0,00	0,00
			3.098
29.319.659	29.319.659	29.319.659	29.319.659
0,00	0,00	0,00	0,00
			0
0	0	0	0
0,33	0,33	0,33	0,33
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-
0,00	0,00	0,00	0,00
			-

FASE OPERACIONAL			
Ano 30			
Trimestre 1	Trimestre 2	Trimestre 3	Trimestre 4
			34.259.188
			1.014.128
			33.245.060
			912.716
			26.215.414
			6.116.930