



Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica.

Production of levulinic acid from sugarcane bagasse: kinetic study, simulation and economic viability.

Helenize Silva Gaudereto¹

Lucas Gonze Cabral²

Fabio de Ávila Rodrigues³

Resumo: A crescente demanda de energia em contraste com as dificuldades encontradas na obtenção de combustíveis fósseis, ameaça a produtividade da indústria moderna. Neste contexto, o uso de bagaço derivado de usinas de cana-de-açúcar pode representar não apenas uma alternativa ambiental, como fonte de capital, tanto na geração de energia como na produção de intermediários químicos.

O Brasil em particular é destacado na produção de cana-de-açúcar, sendo o bagaço um resíduo abundante e barato. Assim, o presente trabalho trata de uma das alternativas a sua utilização: a geração de ácido levulínico a partir da hidrólise ácida. Para tanto, foi realizado um estudo cinético para encontrar o melhor processo para esta produção. A reação estudada mostrou tempo de residência baixo e alta conversão de celulose (99,9%). As condições ótimas de operação do Reator de Fluxo de Condução (PFR) foram 150 ° C a uma concentração de ácido sulfúrico de 0,55 mol /L. O diagrama de processo (PFD) foi desenvolvido e também realizada uma análise econômica favorável, com uma taxa de retorno de 25,3% ao ano, e um tempo de retorno de 2,5 anos.

Palavras-chave: Ácido Levulínico, Bagaço de Cana-de-Açúcar, Sistema de Separação, Análise Econômica.

¹ UFV - Universidade Federal de Viçosa

² UFV - Universidade Federal de Viçosa

³ UFV - Universidade Federal de Viçosa

Abstract: The growing demand for energy in contrast to the difficulties encountered in obtaining fossil fuels threatens the productivity of modern industry. In this context, the use of bagasse derived from sugarcane mills may represent not only an environmental alternative, but also a source of capital, both in energy generation and in the production of chemical intermediates.

Brazil in particular is prominent in the production of sugarcane, with bagasse being an abundant and cheap waste. Thus, the present work deals with one of the alternatives to its use: the generation of levulinic acid from the acid hydrolysis. Thus, a kinetic study was performed to find the best for this production. The reaction showed low residence time and high cellulose conversion (99.9%). The optimum operating conditions of the Conductor Flow Reactor (PFR) were 150 ° C at a sulfuric acid concentration of 0.55 mol/l. The process diagram (PFD) was developed and a favorable economic A rate of return of 25.3% per annum, and a return time of 2.5 years.

Keywords: levulinic acid; kinetic study; simulation; economic analysis.

1. Introdução

A criação de uma rota de produção viável para o aproveitamento da biomassa tem despertado o interesse dos setores produtivo, acadêmico e governamental. Com isso, consolida-se uma substituição gradual e a redução progressiva da dependência mundial para com as fontes fósseis (Santos E. N., 2013). Assim com a expectativa de queda no consumo de combustíveis fósseis, novas opções começam a ser atraentes. Dentro de tal cenário, a utilização da biomassa para a síntese de combustíveis e precursores da indústria química é uma importante opção.

No ramo da biomassa, encontra-se a biomassa residual. Em comparação com a biomassa em geral, essa reúne importantes diferenciais. O primeiro deles é que a biomassa residual não compete com a produção de alimentos. Além disso, essa possui baixo custo de obtenção, já que é intrínseca a um processo pré-existente. E por fim, a oportunidade de utilização como matéria-prima endereça a questões ambientais, relacionadas a disposição dos resíduos industriais (Huber G.W et al, 2015).

Entre a gama compreendida pela biomassa residual, pode-se destacar a potencialidade do bagaço de cana, na indústria brasileira. Atualmente, o Brasil é um dos principais produtores da cana-de-açúcar. Nos últimos cinco anos, a produção média de bagaço foi de aproximadamente 136 milhões de toneladas por safra (Única, 2015). Portanto, trata-se de um material de grande disponibilidade no país, que pode ser aproveitado como matéria-prima na síntese orgânica. Neste contexto, na utilização do resíduo como fonte celulósica, um dos desafios é a quebra do polímero de celulose e hemicelulose, em monômeros de interesse (Shen J, 2012). Para tanto, a hidrólise da biomassa, a temperaturas elevadas (100 - 250 °C) utilizando catalisador ácido, é o método mais amplamente utilizado (J.P.M. Sanders et al, 2012).

A hidrólise de biomassa lignocelulósica segue uma via de reação complexa e envolve vários produtos intermediários. A fração de celulose é inicialmente despolimerizada em glicose, e em seguida convertida em 5-hidroximetilfurfural (HMF), como o produto intermediário. Posteriormente há a conversão de HMF na presença de catalisador ácido, levando à formação de ácido levulínico (4-oxopentanóico ácido) e ácido fórmico, na proporção de 1: 1 molar (Girisuta et al, 2013). Também, durante a hidrólise ácida, diferentes ácidos derivados da lignina, podem ser formados. Isso por sua vez aumenta ainda mais a complexidade do produto, que é indesejado e conhecido como humina (Patil, 2011).

O Ácido Levulínico apresenta um grupo cetona e um grupo ácido carboxílico que fazem com que este possa participar de reações que envolvem seus sítios eletrolíticos. Além disso, devido ao fato de seus dois grupos metilenos se encontrarem entre uma carbonila e uma carboxila,

eles possuem reatividades diferenciadas (Bevilaqua, 2010). Tais características fazem do Ácido Levulínico um bloco de construção potencialmente muito versátil para a síntese de vários compostos orgânicos (Girisuta, 2006)

O ácido levulínico foi identificado pela primeira vez na década de 1870 e a partir de então várias rotas para a sua síntese foram descritas. Especificamente a partir da biomassa, entre todos os métodos existentes, a hidrólise ácida da celulose é o mais adequado para produção industrial (Bozell, 2010). Este processo utiliza como catalizador, ácidos como o HCl e H₂SO₄, que em geral, oferecem rendimentos mais elevados (Takeuchi et al, 2007).

Dentre outras condições, a utilização da catálise ácida da biomassa oferece duas opções: alta concentração de ácido a temperaturas baixas ou moderadas (<100 °C); ou soluções diluídas de ácido, a temperaturas mais elevadas (> 160 °C) (Girisuta et al, 2007). Para a primeira condição, um dos inconvenientes é o elevado custo com equipamentos mais resistentes e a dificuldade de recuperação do ácido. Já para o segundo caso, um dos entraves é o baixo rendimento de Ácido Levulínico, dada a alta temperatura de operação e os valores de pH mais elevados (Tarabanko et al, 2002).

Industrialmente, o Ácido Levulínico pode ter diversas aplicações como na síntese de solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres, aditivos de combustíveis e na indústria farmacêutica (Manzer, 2014). Com isso, a demanda por ácido levulínico é cerca de 2600 toneladas por ano, e essa deverá aumentar de forma constante no futuro próximo, atingindo 3800 toneladas por ano em 2020 (Research GV, 2014). Apesar dos sinais positivos do mercado, os preços deste composto ainda são altos, entre \$ 5,00-\$ 8,00 / kg em 2013 (Mukherjee et al, 2015), o que o faz perder em competitividade com os intermediários derivados de petróleo (Patel et al, 2010).

Diante disso, a produção de ácido levulínico com menores custos, deve aumentar muito o seu uso como um produto químico. Por isso a pesquisa voltada para a obtenção deste composto a partir da biomassa tem sido bastante motivada.

Assim, baseado nas vantagens e na necessidade de utilização do bagaço de cana para a obtenção de AL purificado, o presente trabalho objetiva analisar esta rota tecnológica para a produção de ácido levulínico pela hidrólise ácida. Assim, o diagrama de fluxo de processo (PFD) foi desenvolvido e uma análise econômica preliminar foi realizada.

2. Metodologia

2.1. Estudo Cinético

A formação de ácido levulínico pela catalise ácida de biomassa é constituída por uma reações em série combinadas com a formação paralela de huminas indesejadas (Girisuta, 2007). Estas reações, apresentam um modelo que representa a conversão direta da celulose e do HMF em huminas de acordo com a Figura 1. Entretanto, caso em determinadas condições operacionais o sistema pode ser simplificado, de acordo com a Figura 2, para considerar apenas a decomposição da glicose em Huminas (Girisuta, 2010).

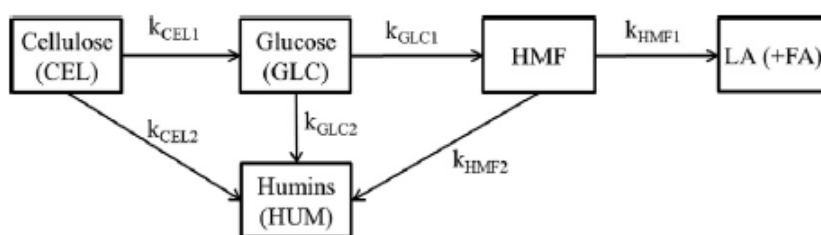


Figura 1: Modelo cinético. (GIRISUTA, 2007).

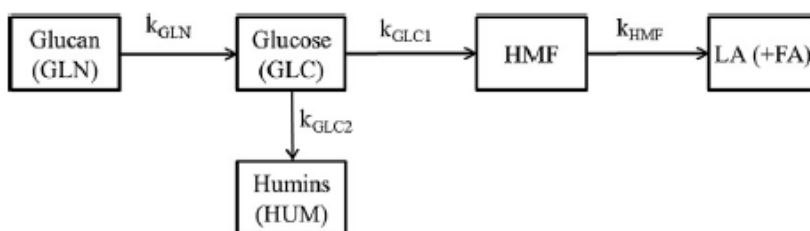


Figura 2: Modelo cinético (GIRISUTA, 2010).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos (GIRISUTA et al, 2013).

COMPONENTE	K_0 (S^{-1})	E (J/MOL)	m
KGLN	$1,59 \times 10^{18}$	144.850	1,57
KGLC1	$6,56 \times 10^{18}$	152.140	1,14
KGLC2	$6,94 \times 10^{19}$	161.410	1,08
KHMF	$2,71 \times 10^{14}$	101.630	1,32

Assim, deferindo que k_0 é a constante pré-exponencial, E a Energia de Ativação e m a ordem da reação, as seguintes considerações foram utilizadas na simulação:

I. Todas as reações foram desenvolvidas supondo que sejam de pseudo-primeira ordem. O sistema é considerado homogêneo devido à pequena granulometria das partículas do bagaço (180 a 780 μm) e sua posterior diluição em solução ácida.

$$R_i = k_i[I] \quad (1)$$

Onde, $i = \text{GLN, GLC1, GLC2 ou HMF}$; R_i é a taxa de reação para o composto i ; k_i é a velocidade específica para cada reação; $[I]$ é a concentração do composto i no meio reacional expresso em mol/L.

II. As concentrações de galactose e manose são desprezíveis, logo toda a glicose é formada pela decomposição de glucanos (GLN). A reação de quebra das ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas da celulose inicia o processo ao formar a glicose (GLC). A taxa de reação é dada por:

$$R_{GLN} = k_{GLN}[\text{GLN}] \quad (2)$$

III. A reação desejada de decomposição da glicose em HMF tem taxa dada por R_{GLC1} . Já a reação paralela indesejada forma huminas de coloração escura e possui taxa dada por R_{GLC2} :

$$R_{GLC1} = k_{GLC1}[\text{GLC}] \quad (3)$$

$$R_{GLC2} = k_{GLC2}[\text{GLC}] \quad (4)$$

IV. A concentração de HMF durante a operação do processo é sempre muito baixa, pois sua taxa de formação é muito menor do que a sua taxa de decomposição em ácido levulínico (AL). Além disso, para soluções diluídas de HMF sua conversão em AL é superior a 90% (Girisuta, 2006). Sendo assim, a decomposição de HMF em huminas pôde ser desprezada no processo. A taxa de conversão para o HMF é dada por:

$$R_{HMF} = k_{HMF}[\text{HMF}] \quad (5)$$

V. A velocidade específica de cada reação utilizada é uma variação da clássica equação de Arrhenius (Climent et al, 2011), obtida de modo a levar em consideração os efeitos da temperatura e concentração de ácido no meio:

$$k_i = k_{0,i}[\text{H}_2\text{SO}_4]^{m_i} \exp\left(\frac{-E_{0,i}}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde, $i = \text{GLN, GLC1, GLC2 ou HMF}$; k_i é a velocidade específica para cada reação; $k_{0,i}$ é o fator pré-exponencial da clássica equação de Arrhenius para cada composto i dados em (s^{-1}); m_i é ordem de reação para a concentração de ácido relacionada a cada componente i ; $E_{0,i}$ é a energia de ativação envolvida em cada reação do processo, expressa em (J/mol); R é a constante universal dos gases; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ é a concentração de ácido sulfúrico em mol/L; T é a temperatura do meio reacional em K.

O modelo utilizado nesse estudo para a formação de ácido levulínico assume que a única reação paralela e indesejada é a formação de huminas a partir da glicose (Girisuta, 2013). Os balanços de massa para o sistema operando no estado estacionário em um reator PFR (*Plug Flow Reactor*) são:

Balanço de massa para o glucano:

$$\frac{d[GLN]}{d\tau} = -R_{GLN} \quad [GLC](0) = 1,00 \text{ mol/L} \quad (7)$$

Balanço de massa para a glicose:

$$\frac{d[GLC]}{d\tau} = R_{GLN} - R_{GLC1} - R_{GLC2} \quad [GLC](0) = 0,00 \text{ mol/L} \quad (8)$$

Balanço de massa para o 5-hidroxiacetilfurfural:

$$\frac{d[HMF]}{d\tau} = R_{GLC1} - R_{HMF} \quad [HMF](0) = 0,00 \text{ mol/L} \quad (9)$$

Balanço de massa para o ácido levulínico:

$$\frac{d[LA]}{d\tau} = R_{HMF} \quad [LA](0) = 0,00 \text{ mol/L} \quad (10)$$

Balanço de massa para as huminas:

$$\frac{d[HUM]}{d\tau} = R_{GLC2} \quad [HUM](0) = 0,00 \text{ mol/L} \quad (11)$$

As equações 7 a 11 foram resolvidas numericamente pelo método de Runge-Kutta 4^a-5^a ordem, resolvidos no software *Polymath 5*. Cada componente do sistema foi analisado para as temperaturas 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C e 200 °C e para as concentrações de ácido sulfúrico 0,11 M, 0,22 M, 0,33 M, 0,44 M e 0,55 M.

2.2. Simulação do Sistema de Produção do Ácido Levulínico

A partir das condições encontradas no estudo cinético, buscou-se determinar um sistema de produção, de modo a obter o AL com maior pureza aceita comercialmente. Para tanto, utilizou-se o software *Aspen HYSYS*, versão 8.6, para a simulação do processo.

A modelagem termodinâmica do processo utilizou o modelo Universal Quasichemical (UNIQUAC) para a fase líquida e o modelo Gás Ideal para a fase gasosa. Também, objetivando a comparação e utilizando as condições ótimas encontradas no estudo cinético, foi realizada uma nova simulação, utilizando o reator contínuo de tanque agitado (CSTR).

2.3. Análise Econômica e Estudo de Caso

Após a simulação do processo, foi realizada sua avaliação econômica preliminar, com auxílio da planilha “*Cost & Evaluation Workbook*” (Peters and Timmerhaus, 2003), a fim de analisar a viabilidade do mesmo.

A partir das condições estabelecidas para a produção de ácido levulínico, os equipamentos necessários foram dimensionados e pré-especificados pelo software *Aspen Hysys* e para o uso da planilha foi considerado o processo “sólido-fluido”.

As utilidades como eletricidade, água de resfriamento e vapor saturado também foram fornecidas pelo Aspen Hysys. Além disso, foi considerado que a solução contendo ácido fórmico, obtida ao final do processo, fosse encaminhada para tratamento.

A partir dos preços de mercado encontrados para o ácido sulfúrico (\$ 0,31/Kg) e ácido levulínico (\$ 5,00 / Kg) (Molbase, 2015), as quantidades requeridas e produzidas respectivamente o fluxo de caixa foi feito para se encontrar as medidas de rentabilidade que expressam a viabilidade econômica do processo.

Por fim, um estudo de sensibilidade paramétrica foi realizado. Assim, a partir da variação da quantidade de bagaço de cana-de-açúcar na entrada do processo, estudou-se a energia requerida pelos equipamentos e a relação existente entre estes parâmetros.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudo Cinético

O estudo preliminar da viabilidade do processo produtivo envolve a análise das velocidades específicas de cada reação. Somente assim, é possível determinar os pontos em que a produção de AL supera a formação de Huminas, ou como a concentração de ácido e a temperatura de operação influenciam nos rendimentos da reação.

A partir da equação de Arrhenius modificada é possível obter velocidade específica de reação para cada um dos compostos envolvidos. Nessa análise foram avaliados os efeitos da temperatura num intervalo de 150 a 200 °C e da concentração de ácido de 0,11 a 0,55 M. Os valores mínimos obtidos foram encontrados nas condições de 150 °C e 0,11 M. Já os valores máximos foram obtidos para a temperatura de 200 °C e concentração de catalisador de 0,55 M. Ambos os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Velocidades específicas

COMPOSTO	MÍNIMO	MÁXIMO
KGLN	0,065	63,513
KGLC1	0,088	53,116
KGLC2	0,076	55,193
KHMF	4,191	742,457

Como pode ser visto na tabela 3, a velocidade de reação kHMF supera todas as outras velocidades para todos os pontos analisados. É pelo menos 10 vezes maior que a velocidade que as outras taxas em altas temperaturas. Já em baixas temperaturas chega a ser 80 vezes maior. Sendo assim, essa velocidade que controla a formação do ácido levulínico não é a etapa lenta do processo. As outras três velocidades apresentam valores similares durante toda a faixa estudada.

Apesar disso, pode-se assumir que a etapa lenta do processo é a decomposição dos Glucanos em Glicose. A velocidade de reação k_{GLN} retarda o processo reativo, pois a glicose formada deve ser decomposta em dois produtos, HMF (k_{GLC1}) e Huminas (k_{GLC2}), que apresentam velocidade de formação equivalentes.

Para o aperfeiçoamento do processo, deve-se diminuir a produção de Huminas e aumentar a produção de HMF. Com a comparação entre as energias de ativação podemos concluir que temperaturas mais elevadas favorecem a formação de Huminas. A energia de ativação maior de k_{GLC2} retarda a formação de Huminas em temperaturas mais baixas. Além disso, ao analisarmos o fator m conclui-se que o aumento na concentração do Ácido Sulfúrico favorece a formação de HMF.

Conforme a suposição inicial, a velocidade específica k_{GLC1} sobrepõem k_{GLC2} em temperaturas mais baixas. Além disso, concentrações mais elevadas de Ácido Sulfúrico também contribuem para esse efeito. Em relação à velocidade específica k_{GLN} a concentração do ácido tem um efeito acentuado, devido ao valor mais alto do parâmetros m . Logo, pode-se concluir que o reator deve operar em baixas temperaturas (150°C) para diminuir a formação de Huminas e em altas concentrações de Ácido ($0,55\text{ M}$) para favorecer a produção de Glicose e HMF.

Também, a partir dos perfis de concentração obtidos, é possível confirmar as suposições iniciais. A formação de ácido levulínico é favorecida pelo sistema operando em baixas temperaturas e em altas concentrações de ácido sulfúrico. Nessas mesmas condições a formação de huminas é menor, garantindo um produto final de melhor qualidade. Em relação a sua formação, a Glicose também é favorecida por temperaturas mais baixas e maiores concentrações do catalisador. Entretanto a formação de HMF é favorecida pelo aumento de ambas as condições.

Ao analisar o sistema, percebe-se que a maior produção de HMF diminui a formação do produto desejado e aumenta a quantidade de huminas. Esse efeito indica a formação de pequenas quantidades de huminas a partir do HMF. Tal fato não inviabiliza o estudo cinético, pois está incluído nas suposições iniciais.

Em uma análise geral, percebe-se que temperaturas mais elevadas diminuem o tempo necessário para se atingir o estado estacionário. O aumento da concentração de ácido sulfúrico no meio possui o mesmo efeito sobre o tempo de reação. A combinação desses dois fatores faz com que o estado estacionário seja atingido com 70 s nas condições de $T=150^{\circ}\text{C}$ e $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,11\text{ M}$ (Figura 3), enquanto a mesma condição é obtida com o tempo 0,10 s quando operado em de $T=200^{\circ}\text{C}$ e $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,55\text{ M}$ (Figura 4).

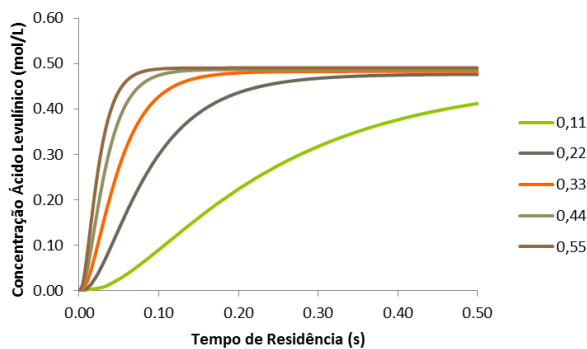


Figura 3: Perfis de concentração do Ácido Levulínico para T= 150 °C.

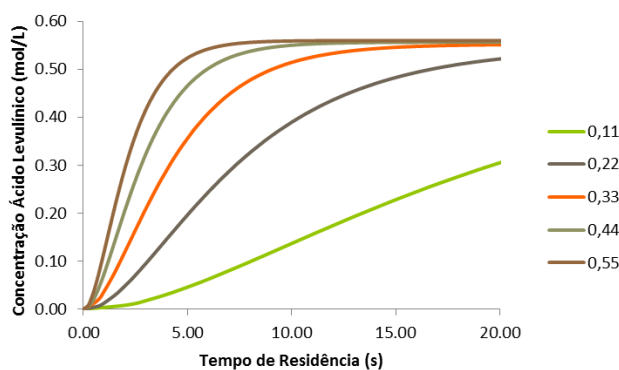


Figura 4: Perfis de concentração do Ácido Levulínico para T= 200 °.

A conversão dos glucanos em ácido levulínico também foi analisada comparando os efeitos de temperatura e da concentração do ácido sulfúrico. Os resultados obtidos demonstram que a máxima conversão é obtida para a temperatura de 150 °C e para $[H_2SO_4]$ de 0,55 M.

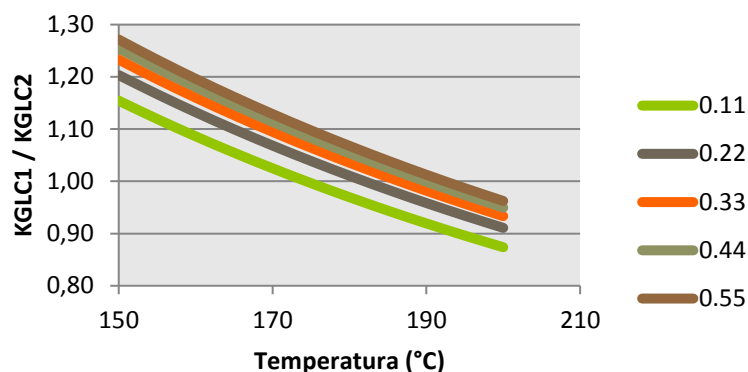


Figura 5: Seletividade para a formação de HMF.

3.2. Dimensionamento do reator PFR

A reação de decomposição dos glucanos presentes no bagaço de cana em ácido levulínico apresentou excelentes resultados. As condições ideais para a operação foram determinadas como sendo $T = 150\text{ °C}$ e $[H_2SO_4] = 0,55\text{ M}$. Considerando uma conversão de glucanos de 99,9% tendo um tempo de residência $\tau = 8,5\text{ s}$. Nessa situação a conversão em ácido levulínico é de aproximadamente 55,7 % mol.

O reator projetado deve operar com um teor de sólido em suspensão de 10%. Essa taxa de diluição garante que o sistema forme uma mistura homogênea¹⁰. Uma fábrica que deseje converter 1000 kg de bagaço por hora terá disponível uma suspensão com $[GLN] = 0,242\text{ mol/L}$. O volume do reator pôde ser calculado a partir do tempo de residência e da vazão volumétrica ($v_o = 9,94\text{ m}^3/\text{h}$) e será igual a $V = 2,35 \times 10^{-2}\text{ m}^3$.

3.3. Simulação do Processo de Produção do Ácido Levulínico

A partir das condições ótimas encontradas para a produção de Ácido Levulínico, resumidas na Tabela 3, o diagrama de fluxo de processo (PFD) de ácido levulínico foi desenvolvido, conforme a Figura 6.

Tabela 3: Condições ótimas de operação do PFR para a produção de AL.

CONCENTRAÇÃO H_2SO_4 (MOL/L)	VOLUME DO REATOR (L)	TEMPO DE RESIDÊNCIA (S)	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (°C)
0,55	23,5	8,5	150

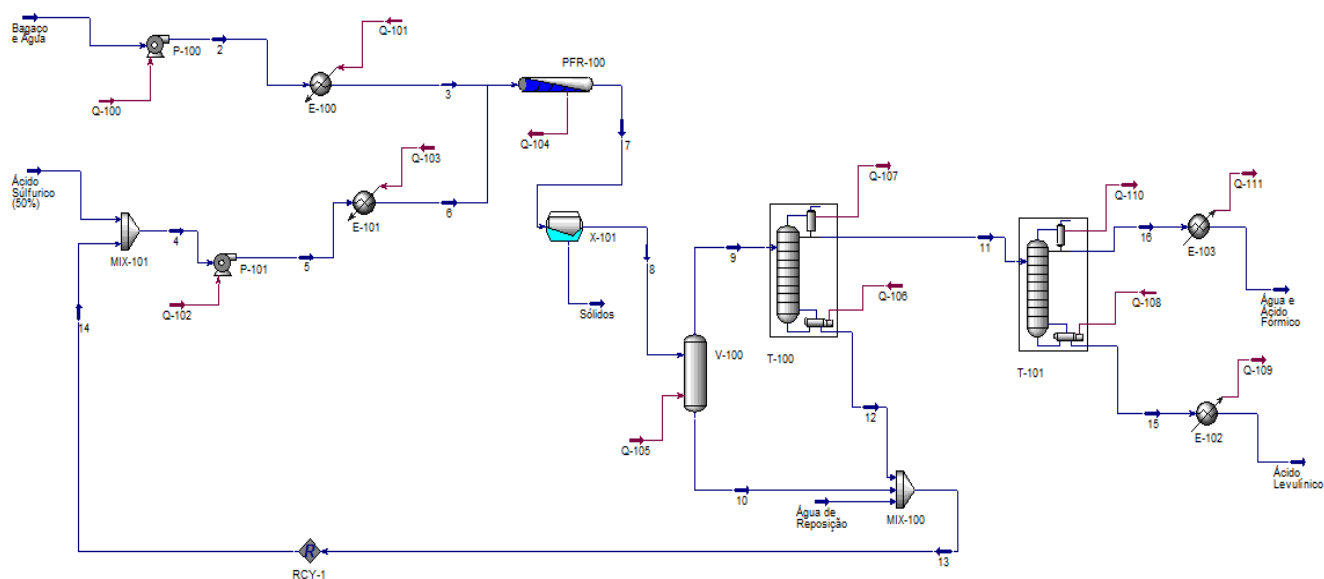


Figura 6: Diagrama de fluxo de processo (PFD) com PFR.

O vazão de alimentação é constituído de 1000 Kg/h de bagaço de cana e água. Sendo assim vazão mássica de entrada de celulose é 483,8 Kg/h. Tal corrente é pressurizada até 8 atm por uma bomba (P-100) e em seguida aquecida, em um trocador de calor, a 150 °C (E-100). Ao mesmo tempo, a corrente constituída de Ácido Sulfúrico 50% se junta a corrente de reciclo do sistema. Tal mistura é também pressurizada até 8 atm (P-101) e em seguida é aquecida a 150 °C (E-101).

No reator PFR (PFR-100), a reação de conversão de celulose em ácido levulínico ocorre na presença de H_2SO_4 , na concentração de 0,55 M, a temperatura de 150 °C e 8 atm. Como especificado no estudo cinético, o volume de operação do *PFR* neste caso é de 23,5 L. Devido aos possíveis riscos relacionados a incrustação do bagaço, bem como das huminas, foi realizado o estudo comparativo com reator CSTR. Sob as mesmas condições, o reator operará em um volume igual a 1006 L.

Após deixar o reator, quer seja o PFR ou CSTR, inicia-se o sistema de separação. A corrente de saída do reator alimenta um filtro (X-101) com o objetivo de retirar os sólidos presentes na mistura, que neste caso são a hemicelulose e a lignina não reagidas, bem como as huminas formadas.

Após deixar o filtro, a corrente livre de sólidos entra em um vaso flash (V-100). Neste, a pressão é reduzida a fim de diminuir a quantidade de ácido sulfúrico circulante no sistema e minimizar os custos posteriores, com equipamentos adicionais. Assim, a corrente 9 que deixa o

vaso alimenta a primeira torre de destilação. Nesta etapa o restante do ácido sulfúrico é retirado do sistema na corrente 11.

As duas correntes formadas predominantemente por ácido sulfúrico, 10 e 11, são diluídas com água até a concentração de 50%. Essa etapa é necessária para evitar a utilização de tubulações mais resistentes à corrosão, que por consequência são mais caras. A corrente 13 formada é utilizada no sistema novamente, através do reciclo (RCY-1). As perdas de ácido sulfúrico durante o processo são corrigidas pela corrente de *makeup* (Ácido Sulfúrico 50%).

A corrente 11, constituída por ácido levulínico, ácido fórmico e água, alimenta a segunda torre de destilação, onde o produto de interesse é separado com 99% de pureza. Após a destilação, a corrente de ácido levulínico (15) deixa a torre e então é resfriada até 25°C (E-102), onde posteriormente segue para estocagem. Também, a corrente de topo (Água e Ácido fórmico) é resfriada e segue para tratamento, já que a baixa concentração de ácido fórmico não torna atrativa a sua extração.

3.4. Análise Econômica

A análise econômica do processo foi realizada com o auxílio da planilha “*Cost & Evaluation Workbook*”, a fim de avaliar a viabilidade de implementação, em escala industrial, a unidade de produção de ácido levulínico simulada.

(H2O) [kg/h]	E-100 [kJ/h]	E-101 [kJ/h]	V-100 [kJ/h]	T-100 Condenser [kJ/h]	T-100 Reboiler [kJ/h]	T-101 Condenser [kJ/h]	T-101 Reboiler [kJ/h]
7600	4,35E+06	1,89E+05	1,65E+07	-3,04E+07	1,15E+07	-2,62E+07	2,63E+07
7700	4,40E+06	1,86E+05	1,67E+07	-3,08E+07	1,16E+07	-2,65E+07	2,66E+07
7800	4,45E+06	1,83E+05	1,69E+07	-3,11E+07	1,18E+07	-2,69E+07	2,69E+07
7900	4,51E+06	1,81E+05	1,72E+07	-3,15E+07	1,19E+07	-2,72E+07	2,72E+07
8000	4,56E+06	1,82E+05	1,74E+07	-3,19E+07	1,20E+07	-2,75E+07	2,76E+07
8100	4,61E+06	1,81E+05	1,76E+07	-3,23E+07	1,22E+07	-2,79E+07	2,79E+07
8200	4,66E+06	1,78E+05	1,78E+07	-3,26E+07	1,23E+07	-2,82E+07	2,82E+07
8300	4,72E+06	1,77E+05	1,80E+07	-3,30E+07	1,25E+07	-2,85E+07	2,86E+07
8400	4,77E+06	1,74E+05	1,83E+07	-3,34E+07	1,26E+07	-2,89E+07	2,89E+07

O custo dos equipamentos, para a planta contendo o reator PFR, foi de aproximadamente \$ 0,703 milhões, enquanto com o CSTR, o custo foi cerca de 0,759 milhões. O custo de implantação dessa unidade utilizando o reator PFR mostrou-se menor que a unidade com o reator CSTR. Entretanto, para o custo de operação, a unidade com CSTR apresentou-se mais vantajosa (Figura 15). Além disso, diante desse cenário percebe-se que as variáveis que mais elevam o custo são as utilidades requeridas. Dentre elas, em qualquer das plantas diferenciadas pelo reator, a água de resfriamento representa 65% do custo, entre as utilidades.

O valor atual de mercado para o ácido levulínico é bastante elevado e está em torno de \$ 5/ Kg (Molbase, 2015). Em contrapartida, o valor encontrado para o reagente, ácido sulfúrico, foi de \$ 0,31/ kg (Molbase, 2015). Já para o bagaço de cana, foi considerado custo zero, já que ele é um resíduo da indústria sucroalcooleira. Todavia para a evidenciação das vantagens deste processo, foi considerado um valor de mercado abaixo do encontrado em pesquisas de mercado, \$ 4,5/ kg de ácido levulínico.

A produção de ácido levulínico com o PFR foi de 1655 toneladas/ano. Já na planta utilizando o CSTR, sob as mesmas condições, a produção chega a 1659 toneladas/ano.

Por fim, é importante ressaltar que o tempo de retorno do investimento para a implantação da indústria de ácido levulínico é em torno de 2,4 anos e a taxa de retorno média é de aproximadamente 27% ao ano, para a planta que utiliza o PFR. Já para a planta que utiliza o CSTR, a taxa de retorno é de 25,3% e o período de retorno de 2,5 anos.

3.5. Sensibilidade Paramétrica

Uma relação de 1:10, entre bagaço e água, na entrada do processo foi utilizada¹⁰. Tal concentração visa facilitar o bombeamento da mistura e favorecer a formação de uma mistura homogênea. Entretanto, um maior volume de água acarreta mais energia por parte dos equipamentos. Sendo assim, foi analisado o efeito do aumento da concentração do bagaço na energia requerida por equipamentos como: E-100, E-101, V-100, T-100, T-101.

Tabela 4: Relação entre a quantidade de água e a energia requerida pelos equipamentos.

De acordo com a Tabela 6, é possível afirmar que a quantidade de energia requerida pelos equipamentos varia linearmente com a fração molar de bagaço que entra no processo. Ou seja, quanto maior a concentração de bagaço, ou menor a quantidade de água, menor a energia gasta por cada equipamento do sistema.

4. Conclusão

A formação de ácido levulínico a partir do bagaço de cana é dificultada pela formação de huminas como um subproduto. A etapa fundamental para a formação de huminas é a conversão da glicose, que pode se tornar o HMF ou o produto indesejado. Como a energia de ativação é maior na formação de huminas o sistema deve operar em temperaturas mais baixas. Já o efeito da concentração do ácido sulfúrico favorece a formação de HMF, em concentrações maiores deste

catalisador. Sendo assim, para favorecer a produção de HMF e conseqüentemente a de ácido levulínico, o sistema deve operar na temperatura de 150 °C e $[H_2SO_4] = 0,55$ M.

No reator PFR, para se obter 99,9% da conversão dos glucanos, o tempo de residência τ é 8,5 s e a reação entra em estado estacionário, com o reator operando nas condições determinadas. O aumento do tempo de residência não tem efeitos significativos na formação de ácido levulínico. Os seus efeitos na formação de huminas também é mínimo. O que indica que o tempo de residência pode ser aumentado caso se deseje uma maior segurança na operação. O operar desse modo garante um controle maior e diminui os efeitos de perturbações aleatórias.

A simulação do processo produtivo mostrou-se bastante eficiente, dada a obtenção do produto de interesse a uma pureza de 99%, com uma produção anual de 1.654 toneladas. Em uma análise comparativa, a princípio o reator PFR mostrou-se mais promissor que o CSTR, dado o volume de 23,5 L do primeiro comparado aos 1006 L do segundo. Devido sobretudo aos volumes encontrados, o custo de implantação da planta utilizando o CSTR (4,181 milhões) foi maior que o encontrado para o PFR (3,891 milhões).

No entanto, esse custo de implantação foi compensado pelo menor valor gasto com as utilidades, tendo o processo utilizando o CSTR um menor custo de operação, bem como um melhor desempenho econômico com a venda do produto. Além disso, devido à geometria do reator, a utilização do CSTR evita problemas como a incrustação de sólidos ainda nessa fase do processo, comprometendo toda a produção. Diante deste cenário, o sistema mostrou-se economicamente bastante viável, com uma taxa de retorno de 25,3 % ao ano e um tempo de retorno de 2,5 anos.

Quanto à energia requerida pelos equipamentos, em relação à concentração de bagaço, foi obtida uma relação linear onde quanto maior fosse a quantidade de água presente na mistura de entrada, maior é o gasto energético dos equipamentos.

Dessa forma, foi possível a síntese e simulação de um sistema de produção e separação de ácido levulínico a partir do bagaço de cana. O produto principal foi obtido com excelente grau de pureza e o processo mostrou-se não somente viável, como também bastante lucrativo, ainda que comercializado o ácido levulínico a um preço menor que o de mercado.

5. Referências

- Santos E. N.; Proposta metodológica para criação de biorrefinaria de bagaço de cana produtora de bioplataformas químicas: Um ensaio preliminar como parte de um sistema de simbiose industrial em Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- Huber G.W, Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.*, Volume 106, (2006), p 4044–4098.
- Única, disponível em www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica. Acessado em fevereiro 2015.
- Shen J., Wyman C.E. Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: data and kinetic model to maximize yields, *AIChE J.*, Volume 58, (2012), p 236–246.
- Sanders J.P.M., Clark J.H., Harmsen G.J., Heeres H.J., Heijnen J.J., Kersten S.R.A., van Swaaij W.P.M., Moulijn J.A., Process intensification in the future production of base chemicals from biomass, *Chem. Eng. Process.* 51 (2012) 117–136.
- Girisuta B., Dussan k., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B., A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid, *Chemical Engineering Journal*, 17 (2013) 61-70.
- Patil S.K.R., Lund C.R.F., Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural, *Energy Fuel* (2011).
- Bevilaqua, D. B. Produção de Ácido Levulínico por meio da Hidrólise Ácida da Casca de Arroz. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas. Santa Maria. 2010.
- Girisuta B., Janssen L. P. B. M. and Heeres H. J. A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Green Chemicals* 84 (2006) 339-349.
- Bozell JJ, Petersen GR. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates. The US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem* 2010;12:539.
- Takeuchi Y, Jin F, Tohji K, Enomoto H. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *J Mater Sci* 2007;43:2472.
- Girisuta B, Janssen LPBM, Heeres HJ. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:1696.
- Tarabanko VE, Chernyak MY, Aralova SV, Kuznetsov BN. Kinetics of levulinic acid formation from carbohydrates at moderate temperatures. *React Kinet Catal Lett* 2002;75:117.
- Manzer L.E.; Catalytic synthesis of alpha-methylene-gamma-valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer, *Appl. Catal. A.* Volume 272, (2004), p 249–256.

Research GV. Global levulinic acid market expected to reach 3,820 Tons by 2020. Grand view research. 2014. Disponível em www.grandviewresearch.com/industryanalysis/levulinic-acid-market. Acesso em: Novembro, 2014.

Mukherjee A., Dumont A. J. Raghavan V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. Bioresource Engineering Department. Biomass and Bioenergy 72 (2015) 143 e183.

Patel AD, Serrano-Ruiz JC, Dumesic JA, Anex RP. Technoeconomic analysis of 5-nonanone production from levulinic acid. Chem Eng J 2010;160:311.

Climent M.J., Corma A., Iborra S., Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts, Green Chem. 13, (2011), p 520– 540.

Peters and Timmerhaus. Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5th ed, McGraw-Hill: 2003.

Molbase, disponível em www.molbase.com. Acessada em maio, 2015.

Material Suplementar

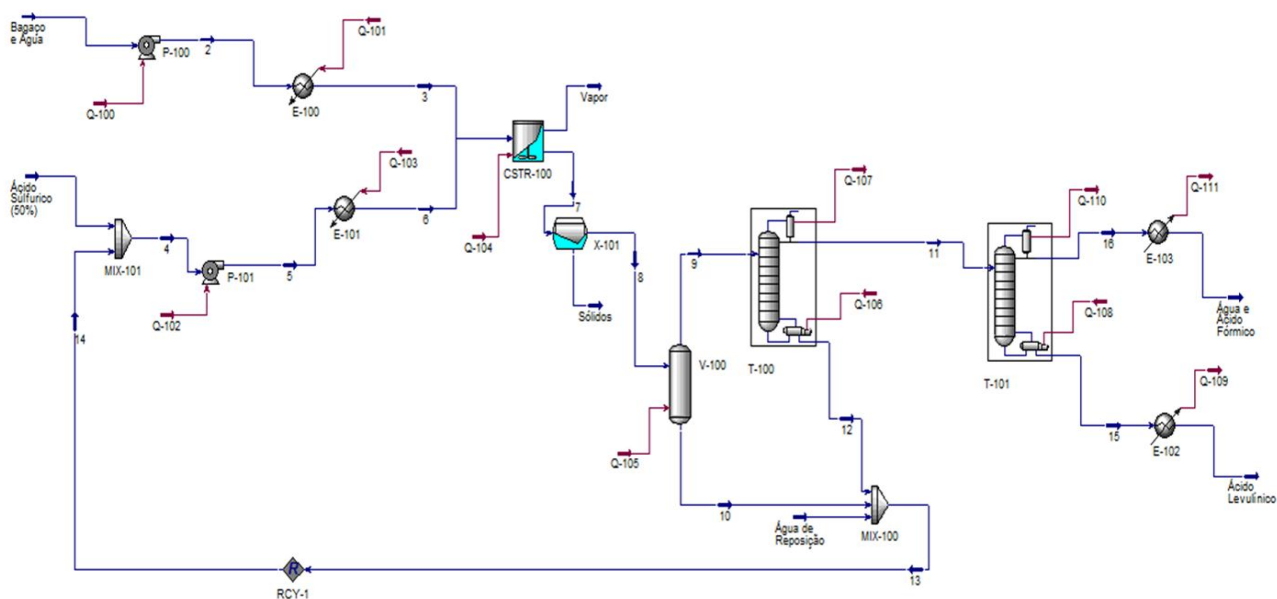


Figura1S: Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) com o CSTR.

Tabela 3S: Propriedades e composições das correntes do sistema, utilizando o CSTR.

Propriedades	Bagaço e Água	Ácido Sulfúrico (50%)	2
Fluxo Mássico [kg/h]	8990,01	33,00	8990,01
Temperatura [C]	25,00	25,00	25,08
Pressão [kPa]	101,00	101,00	810,60
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-1,42E+04	-1,20E+04	-1,42E+04
Fração Mássica	Bagaço e Água	Ácido Sulfúrico (50%)	2
Lignina	0,0252	0,0000	0,0252
Celulose	0,0538	0,0000	0,0538
Água	0,8888	0,5000	0,8888
Ácido Sulfúrico	0,0000	0,5000	0,0000
Hemicelulose	0,0322	0,0000	0,0322
Glicose	0,0000	0,0000	0,0000
Huminas	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,0000	0,0000	0,0000
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0000	0,0000	0,0000
Propriedades	3	4	5
Fluxo Mássico [kg/h]	8990,01	1035,17	1035,17
Temperatura [C]	150,00	85,78	85,94
Pressão [kPa]	810,60	101,00	810,60
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-1,37E+04	-1,18E+04	-1,18E+04
Fração Mássica	3	4	5
Lignina	0,0252	0,0000	0,0000
Celulose	0,0538	0,0030	0,0030
Água	0,8888	0,5003	0,5003
Ácido Sulfúrico	0,0000	0,4848	0,4848
Hemicelulose	0,0322	0,0000	0,0000
Glicose	0,0000	0,0028	0,0028
Huminas	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,0000	0,0090	0,0090
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0000	0,0000	0,0000
Propriedades	6	7	8
Fluxo Mássico [kg/h]	1035,17	10025,22	9026,09
Temperatura [C]	150,00	150,00	150,00
Pressão [kPa]	810,60	810,60	810,60
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-1,16E+04	-1,36E+04	-1,46E+04
Fração Mássica	6	7	8
Lignina	0,0000	0,0226	0,0000
Celulose	0,0030	0,0003	0,0003
Água	0,5003	0,8510	0,9154
Ácido Sulfúrico	0,4848	0,0501	0,0538
Hemicelulose	0,0000	0,0289	0,0000

Glicose	0,0028	0,0003	0,0003
Huminas	0,0000	0,0189	0,0000
Ácido Levulínico	0,0090	0,0203	0,0218
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0000	0,0077	0,0082
Propriedades	9	10	11
Fluxo Mássico [kg/h]	8959,76	66,32	8523,99
Temperatura [C]	175,00	175,00	100,19
Pressão [kPa]	101,32	101,32	101,32
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-1,26E+04	-7,68E+03	-1,52E+04
Fração Mássica	9	10	11
Lignina	0,0000	0,0000	0,0000
Celulose	0,0001	0,0293	0,0000
Água	0,9220	0,0214	0,9692
Ácido Sulfúrico	0,0480	0,8459	0,0001
Hemicelulose	0,0000	0,0000	0,0000
Glicose	0,0000	0,0423	0,0000
Huminas	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,0215	0,0605	0,0220
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0083	0,0004	0,0087
Propriedades	12	13	14
Fluxo Mássico [kg/h]	435,77	1002,09	1002,17
Temperatura [C]	274,72	87,77	87,77
Pressão [kPa]	101,32	101,32	101,32
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-7,73E+03	-1,18E+04	-1,18E+04
Fração Mássica	12	13	14
Lignina	0,0000	0,0000	0,0000
Celulose	0,0027	0,0031	0,0031
Água	0,0000	0,5004	0,5003
Ácido Sulfúrico	0,9848	0,4843	0,4843
Hemicelulose	0,0000	0,0000	0,0000
Glicose	0,0002	0,0029	0,0029
Huminas	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,0122	0,0093	0,0093
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0000	0,0000	0,0000

Propriedades	15	16	Água de Reposição
Fluxo Mássico [kg/h]	189,39	8334,60	500,00
Temperatura [C]	239,04	100,10	25,00
Pressão [kPa]	101,32	101,32	101,32
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-5,37E+03	-1,54E+04	-1,58E+04

Fração Mássica	15	16	Água de Reposição
Lignina	0,0000	0,0000	0,0000
Celulose	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0006	0,9912	1,0000
Ácido Sulfúrico	0,0039	0,0000	0,0000
Hemicelulose	0,0000	0,0000	0,0000
Glicose	0,0000	0,0000	0,0000
Huminas	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,9900	0,0000	0,0000
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0055	0,0088	0,0000
Propriedades	Sólidos	Ácido Levulínico	Água e Ácido Fórmico
Fluxo Mássico [kg/h]	999,13	189,39	8334,60
Temperatura [C]	150,00	25,00	25,00
Pressão [kPa]	810,60	101,32	101,32
Entalpia Mássica [kJ/kg]	-3,93E+03	-5,82E+03	-1,58E+04
Fração Mássica	Sólidos	Ácido Levulínico	Água e Ácido Fórmico
Lignina	0,2270	0,0000	0,0000
Celulose	0,0001	0,0000	0,0000
Água	0,2692	0,0006	0,9912
Ácido Sulfúrico	0,0158	0,0039	0,0000
Hemicelulose	0,2896	0,0000	0,0000
Glicose	0,0001	0,0000	0,0000
Huminas	0,1893	0,0000	0,0000
Ácido Levulínico	0,0064	0,9900	0,0000
HMF	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido Fórmico	0,0024	0,0055	0,0088