LORRAYNE LINS SUZUKI

Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja

São Paulo
2019

LORRAYNE LINS SUZUKI

Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Suzuki, Lorrayne Lins
Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja / L. L. Suzuki -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
81 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Resíduo de laranja 2.Biorrefinaria 3.Aspen plus 4.Impacto ambiental 5.Análise econômica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dissertação de autoria de Lorrayne Lins Suzuki sob o título **"Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja"**, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, aprovada em _____ de _____ de _____ pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

_____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Presidente

_____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

_____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

_____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Aos meus pais: Douglas, Janaína e Wesley, por me incentivarem a desbravar novos caminhos, voar para longe e ser corajosa; sabendo que tenho, sempre tive e sempre terei torcida e suporte.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos, pela orientação impecável, por acreditar na minha capacidade e me incentivar a ir mais longe. Agradeço pelo olhar humano e pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis. Muito obrigada!

A Dra. Cláudia Echevenguá Teixeira que com o seu jeito único me acolheu, me orientou e sem hesitar dividiu um pouco do seu conhecimento comigo. Obrigada por me ensinar através do exemplo a ser uma mulher forte e independente no ambiente de trabalho.

Aos meus avós por me criarem na ausência necessária dos meus pais com carinho, alegria e bondade. Muito obrigada por me ensinarem o valor do trabalho, a ser resiliente e a nunca duvidar de que no final tudo sempre dá certo. Conseguimos!

Aos meus pais Douglas, Janaína e Wesley pela presença constante, apoio incondicional, momentos de carinho, conselhos e pelo luxo de apenas viver, porque todo o resto vocês fizeram por mim. Sem vocês eu nada seria.

Aos meus familiares pelo incentivo, palavras doces, conselhos e bons momentos que me enchem de força para transpor os desafios diários.

Aos meus irmãos de alma Amanda, Marcos e Meire por estarem sempre presente, por me entenderem de forma singular, compreenderem minhas franquezas e ausências. Obrigada por escolherem ficar mesmo não sendo necessário. A vida com vocês é mais feliz e cheia de amor.

Aos meus amigos de Brasília, aos que fiz em São Paulo agradeço por dividirem bons momentos comigo e contribuírem com a forma como enxergo a vida.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Química da USP e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A Deus, por tudo e por tanto.

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.”
Clarice Lispector

RESUMO

SUZUKI, Lorrayne Lins. **Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja**. 2019. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

De acordo com o Departamento de Agricultura dos EUA, a produção mundial de suco de laranja na safra 2018/2019 foi de 2,2 milhões de toneladas (65 graus brix). Os resíduos originados no beneficiamento da laranja correspondem de 50% a 60% da massa inicial da fruta *in natura*, de modo que pelo menos 2,2 milhões de toneladas de casca de laranja foram geradas na safra 2018/2019. Tradicionalmente, essas cascas são destinadas à produção de ração animal. Entretanto, as cascas de laranja contêm óleos essenciais, polifenóis, pectina, açúcares, ácidos, carboidratos insolúveis e pigmentos que podem ser precursores de produtos com maior valor agregado para as indústrias de alimentos, cosméticos, medicamentos e fertilizantes. O grande número de alternativas possíveis para o uso da casca de laranja sugere uma abordagem de síntese de biorrefinaria, na qual diferentes alternativas de processo podem ser sistematicamente avaliadas. Neste trabalho, as rotas de produção de D-limoneno, pectina, biometano e energia a partir das cascas de laranja foram avaliadas. A modelagem e a simulação foram desenvolvidas no software Aspen Plus, enquanto as métricas econômicas e ambientais foram utilizadas como ferramenta complementar à simulação computacional. Dessa forma, as diferentes alternativas de processos foram avaliadas de maneira sistemática levando em consideração a minimização dos impactos ambientais ao mesmo tempo em que promovem desempenho financeiro satisfatório. A partir de 111,1 kg/s de casca de laranja podem ser produzidos 1,49 kg/s de D-limoneno, 4,59 kg/s de pectina, 23,35 MW no ciclo combinado e 35,38 MW com biometano. Por meio da avaliação de aspectos e impactos ambientais, os produtos com menores impactos ambientais foram o D-limoneno, biometano, energia e pectina, respectivamente. De acordo com a análise econômica preliminar, as rotas de processamento que geraram as maiores receitas foram a de pectina, D-limoneno, energia e biometano, respectivamente. Todos os produtos apresentaram receita maior do que a ração animal. Nenhuma das rotas de beneficiamento das cascas de laranja

conseguiu atender o melhor desempenho financeiro e o menor impacto ambiental simultaneamente.

Palavras-chave: Resíduo de laranja, Biorrefinarias, Aspen plus, Impactos ambientais, Avaliação econômica.

ABSTRACT

SUZUKI, Lorrayne Lins. **Technical, economic and environmental analysis of orange juice industry waste recovery processes**. 2019. 79 p. Dissertation (Master of Science) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2019.

According to the US Department of Agriculture, world production of orange juice for the 2018/2019 crop year was 2.2 million tons (65 degrees brix). The residues originated from the orange processing correspond to 50% to 60% of the initial weight of the fresh fruit, so at least 2.2 million tons of orange peels were generated in the 2018/2019 harvest. Traditionally, these peels are intended for the production of animal feed. However, this residue contains essential oils, polyphenols, pectin, sugars, acids, insoluble carbohydrates and pigments that may be precursors of higher value-added products for the food, cosmetics, medicine and fertilizer industries. The large number of possible alternatives for using orange peel suggests a biorefinery synthesis approach, where different process alternatives can be systematically evaluated. In this work, the production of D-limonene, pectin, biomethane and energy was evaluated. The modeling and simulation were developed in Aspen Plus software, while economic and environmental metrics were used as a complementary tool to the simulation step. Thus, it was considered the minimization of environmental impacts associated with each possible alternative while promoting satisfactory financial performance. A mass flow of 111.11 kg/s of orange peel can be produced 1.49 kg/s of D-limonene, 4.59 kg/s of pectin, 23.35 MW in the combined cycle and 35.38 MW with biomethane. Through the evaluation of environmental aspects and impacts, the processes with lower environmental impacts are D-limonene, biomethane, energy and pectin, respectively. According to preliminary economic analysis, the highest revenue processing routes are pectin, D-limonene, energy and biomethane, respectively. All products presented higher revenue than the animal feed. None of the orange peel processing routes were able to meet the best financial performance and minimum environmental impact simultaneously.

Keywords: Citrus wastes, Biorefineries, Aspen plus, Environmental impacts, Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de laranja referente à safra 2017/2018..... 1
Figura 2 - Produção global de laranja e de suco de laranja referente à safra 2017/2018 e publicações associadas ao setor..... 2
Figura 3 - Indústria de beneficiamento da laranja..... 6
Figura 4 - Processo de produção do farelo de polpa cítrica. 8
Figura 5 - Estrutura da laranja..... 10
Figura 6 - Produtos obtidos a partir do beneficiamento da laranja. 12
Figura 7- Biocombustível (etanol) e químicos (pectina e limoneno) derivados do resíduo cítrico..... 13
Figura 8 – Fluxograma dos processos propostos..... 23
Figura 9- Fluxograma do processo de obtenção do D-limoneno..... 26
Figura 10- Fluxograma dos processos de obtenção do D-limoneno e da pectina.... 27
Figura 11- Fluxograma da biorrefinaria de D-limoneno, pectina e biometano (caso A). 29
Figura 12– Fluxograma da biorrefinaria capaz de produzir D-limoneno, pectina e energia (caso B). 31
Figura 13 – Principais correntes mássicas e energéticas da produção de D-Limoneno. 39
Figura 14– Principais correntes mássicas e energéticas da produção de pectina. .. 41
Figura 15– Principais correntes mássicas e energéticas da produção de biometano. 42
Figura 16– Análise de sensibilidade relativa à variação da temperatura na gaseificação..... 43
Figura 17– Análise de sensibilidade relativa à variação da pressão na gaseificação. 44
Figura 18 – Análise de sensibilidade relativa à variação da vazão de oxigênio na alimentação da gaseificação. 45
Figura 19 – Principais correntes mássicas e energéticas da produção de energia. . 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes dos resíduos cítricos em porcentagem de base seca. 11
Tabela 2 - Resumo das características mais relevantes dos trabalhos principais.... 18
Tabela 3 - Composição mássica da casca da laranja. 25
Tabela 4 - Dados referentes a simulação da produção de D-limoneno..... 26
Tabela 5 - Dados referentes a simulação da produção de pectina..... 28
Tabela 6 - Dados referentes a simulação da produção de biogás..... 30
Tabela 7 - Dados referentes a produção de energia. 33
Tabela 8 – Valores de referência para a severidade: geração de efluentes líquidos. 35
Tabela 9 - Valores de referência para a severidade: emissões atmosféricas..... 35
Tabela 10 – Valores de referência para a severidade: consumo de utilidades (energia). 35
Tabela 11– Valores de referência para a severidade: consumo de utilidades (ar). .. 35
Tabela 12 – Valores de referência para a severidade: consumo de matérias primas e auxiliares. 36
Tabela 13 – Níveis de abrangência dos impactos ambientais..... 36
Tabela 14 – Preço de venda dos produtos. 38
Tabela 15 – Vazões totais e por componente (D-Limoneno) do processo. 40
Tabela 16 – Vazões totais e por componente (pectina) das principais correntes do processo. 41
Tabela 17 – Composição do gás de síntese e do gás de combustão 46
Tabela 18 – Tabela de aspectos e impactos para os processos de produção do D-limoneno, pectina, energia e biometano. 49
Tabela 19 – Estimativa da receita alcançada com a venda dos produtos. 51
Tabela 20 – Consequências ambientais e econômicas da produção dos diferentes produtos..... 52
Tabela 21 – Correntes mássicas dos processos 63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Objetivo 4
1.1.1. Objetivo geral 4
1.1.2. Objetivos específicos 4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1. Visão geral da produção industrial do suco de laranja 5
2.1.1. Recepção, pré-seleção das frutas e armazenamento 6
2.1.2. Lavagem e classificação final 7
2.1.3. Extração, filtração e centrifugação 7
2.1.4. Produção de suco não-concentrado (NFC) 7
2.1.5. Produção de suco concentrado congelado (FCOJ) 8
2.1.6. Produção de farelo de polpa cítrica 8
2.2. Laranja 9
2.2.2. Composição química da casca 10
2.3. Rotas de valorização do resíduo da laranja 11
2.4. Principais produtos para valorização do resíduo 13
2.4.1. Processos de obtenção de químicos: D-limoneno e pectina 14
2.4.2. Processos de obtenção de biocombustíveis: etanol e biogás 16
2.4.3. Processos de obtenção de energia 17
2.5. Sustentabilidade 18
2.5.1. Métricas ambientais 19
2.5.2. Métricas econômicas 20
2.6. Conclusão 21
3. METODOLOGIA 23
3.1. Simulação 24
3.1.1. Componentes 24
3.1.2. D-limoneno 25
3.1.3. Pectina 27
3.1.4. Biogás 28
3.1.5. Energia 30
3.2. Métricas 34
3.2.1. Métrica ambiental 34
3.2.2. Métrica econômica 37
4. RESULTADOS 39
4.1. Produtos 39
4.1.1. D-Limoneno 39

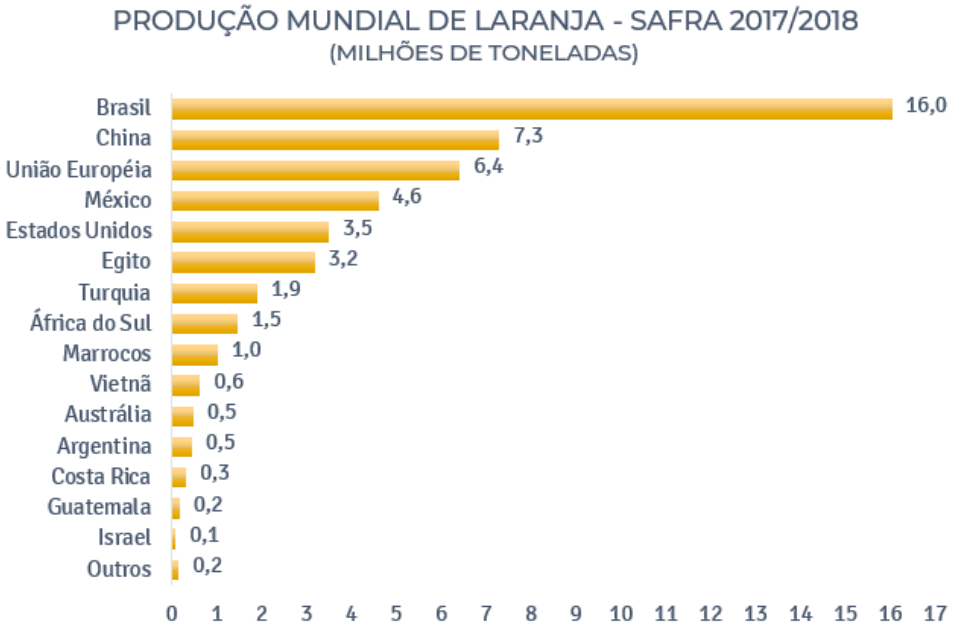
4.1.2. Pectina 40
4.1.3. Biometano 42
4.1.4. Energia 43
4. CONCLUSÕES 54
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 56
7. APÊNDICE A – CORRENTES DOS PROCESSOS 63

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos da agroindústria brasileira é uma rota promissora para o aumento da performance econômica e ambiental do setor. O Brasil é um país voltado para o agronegócio e apresenta uma agroindústria robusta, diversificada e lucrativa. De acordo com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, o setor agroindustrial contribuiu com 23,5% do Produto Interno Bruto do país em 2017, a maior participação em 13 anos (MAPA, 2017). Há estimativas de que sejam geradas 597 milhões de toneladas de resíduos agrícolas por ano no Brasil, incluindo os gerados pela indústria da cana-de-açúcar, milho, mandioca, trigo, arroz e frutas cítricas (LEITAO et al., 2010). Neste contexto, o aproveitamento dos resíduos gerados para a produção de energia e químicos de valor agregado é uma área necessária e promissora, com potencial de reduzir o impacto ambiental relacionado ao descarte e ampliar a cadeia econômica industrial baseada em biomassa.

Dentre os principais cultivos brasileiros encontra-se o de laranja. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, a produção mundial de laranja referente à safra 2017/2018 foi de 47,75 milhões toneladas, sendo o Brasil responsável por 34% desse valor (USDA, 2018). O desempenho dos principais países produtores pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Produção mundial de laranja referente à safra 2017/2018



Fonte: Adaptado de USDA (2018).

O Brasil é o maior produtor de suco de laranja do mundo e sua citricultura está presente em todos os estados do país. Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, o país responde por 78% da participação no comércio mundial de suco de laranja, consolidando-se como o mais importante fornecedor global do produto. As vendas acumuladas nos primeiros sete meses de 2018 alcançaram 1,43 milhões de toneladas, somando US$ 1,28 bilhões em receita nesse período (CNA, 2018).

O Brasil assume uma posição de destaque mundial no que se refere à produção de laranja e comercialização de suco de laranja. No entanto, a produção científica voltada à fruta é ainda pouco expressiva comparada com a de outros países, como Colômbia e Itália. Tal fato pode ser observado pela comparação entre a produção global da fruta *in natura*, do suco de laranja e as publicações científicas relacionadas ao setor disponível na Figura 2. As publicações referem-se aos trabalhos encontrados na base de dados Scopus, no período de 1845 até o início de 2018, usando laranja como palavra-chave.

Figura 2 - Produção global de laranja e de suco de laranja referente à safra 2017/2018 e publicações associadas ao setor.

	PRODUÇÃO DE LARANJA 1.000 TONELADAS	PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA 1.000 TONELADAS	PUBLICAÇÕES REFERENTES À LARANJA
MUNDO	47,754	1,614	81473
BRASIL	16,034	1,032	3054
PARTICIPAÇÃO BRASILEIRA NO MUNDO	34%	64%	4%

Fonte: Autoria própria.

Os resíduos originados no beneficiamento da laranja correspondem de 50% a 60% da massa inicial da fruta *in natura* (JOHN; MUTHUKUMAR; ARUNAGIRI, 2017; PUTNIK et al., 2017; SATARI; KARIMI, 2018). Na literatura, o resíduo proveniente do processo de produção de suco de laranja é denominado *orange peel waste* (DÁVILA;

ROSENBERG; POURBAFRANI et al., 2010; SALAZAR; ALZATE, 2011). Nesse trabalho, casca de laranja irá se referir ao resíduo originado na produção de suco de laranja, desconsiderando sementes e vesículas de suco residuais (polpa).

Tradicionalmente, as cascas de laranja são enviadas para terrenos adjacentes aos locais de produção ou depositadas em aterros. Essas formas de descarte, aliadas ao alto conteúdo de carboidratos fermentáveis, aceleram a degradação das cascas e produzem uma fase aquosa que pode prejudicar a flora microbiana do solo e poluir os cursos d'água locais. Em alguns casos, a decomposição descontrolada das cascas de laranja sob condições anaeróbias pode produzir uma mistura de metano que é inflamável quando em contato com o ar (LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010; NEGRO et al., 2016). A alta fermentabilidade, custos de transporte, falta de locais de disposição e dificuldade de armazenamento a longo prazo desencadeiam, portanto, problemas de natureza ambiental e econômica.

No Brasil, a alternativa encontrada à deposição das cascas de laranja sobre o solo foi a produção de ração animal. Entretanto, a casca de laranja contém óleos essenciais, polifenóis, pectina, açúcares, ácidos, carboidratos insolúveis e pigmentos. Essas substâncias podem ser precursoras de produtos mais rentáveis para as indústrias de alimentos, cosméticos e medicamentos (LEITAO et al., 2010; LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010; SHARMA et al., 2017; SATARI; KARIMI, 2018). Além disso, as cascas de laranja podem ser utilizadas em processos de conversão termoquímica, nos quais a matéria orgânica presente é convertida em energia (LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010; POURBAFRANI et al., 2010, 2013).

Nesse contexto, o escopo deste trabalho consiste no emprego de metodologias de simulação de processos e uso de métricas para o cenário brasileiro de produção de resíduos da indústria de suco de laranja, abordando as diversas rotas de aproveitamento das cascas de laranja incluindo simultaneamente critérios técnico-econômicos e ambientais. Dessa forma, diferentes alternativas de processos podem ser avaliadas de maneira sistemática, levando em consideração a minimização de impactos ambientais associados a cada alternativa possível de valorização das cascas de laranja ao mesmo tempo em que promovam desempenho financeiro satisfatório.

1.1. Objetivo

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar rotas integradas de aproveitamento das cascas de laranja, incorporando técnicas de simulação de processos e métricas de desempenho econômico-ambiental, como ferramentas de apoio na tomada de decisão quanto à melhor rota para valorização deste resíduo.

1.1.2. Objetivos específicos

- Identificar as rotas de aproveitamento das cascas de laranja oriundas do processamento da laranja para obtenção do suco.
- Identificar as principais operações unitárias envolvidas nos processos e caracterizar as principais correntes de matéria e energia.
- Implementar um modelo de simulação de processos em Aspen Plus V.8.8 (Aspen Tech, Massachusetts, USA) para representar de forma conceitual os diferentes processos de aproveitamento do resíduo.
- Desenvolver uma análise econômica das diferentes rotas, tendo como base o modelo de simulação.
- Integrar à análise econômica uma análise do desempenho ambiental usando métricas quantificáveis.
- Comparar as diferentes alternativas tendo como base critérios econômicos e ambientais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

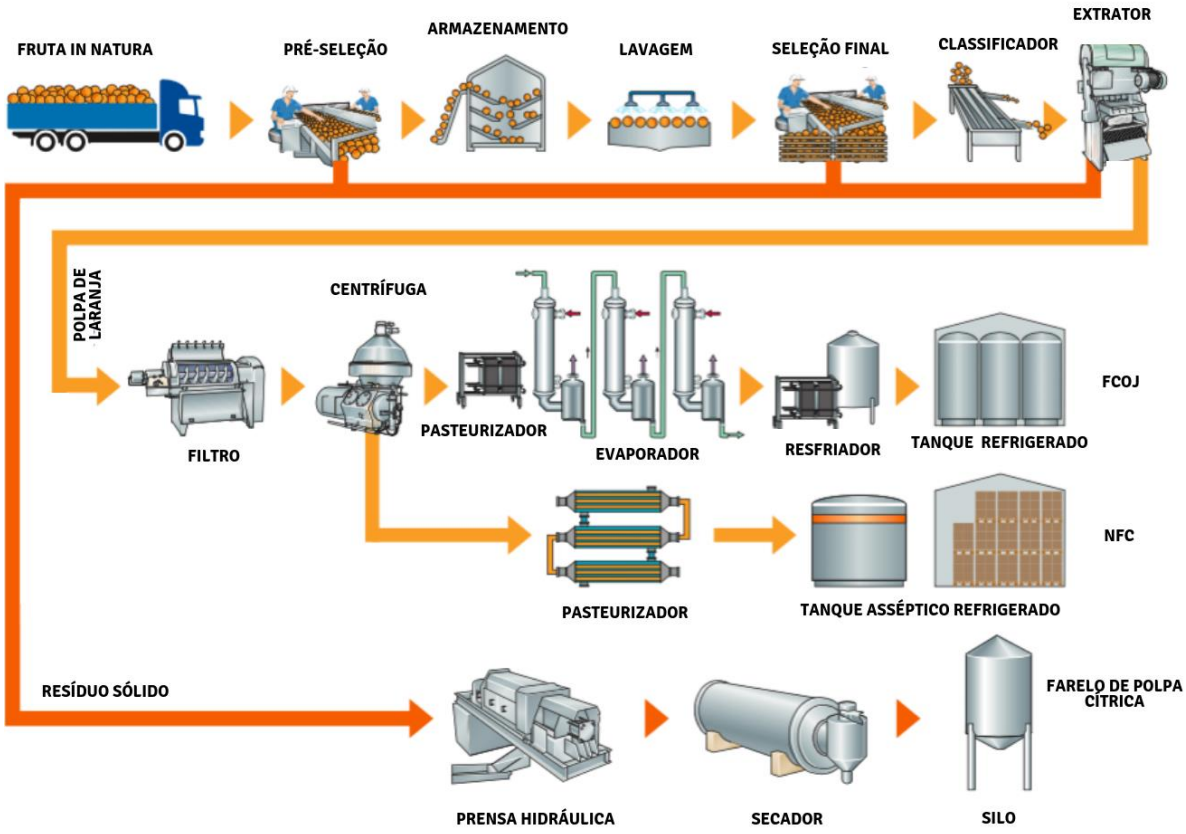
A revisão bibliográfica começa abordando a produção industrial de suco de laranja, os principais produtos gerados e a rota tradicional de beneficiamento das cascas da laranja, a produção de ração animal. Posteriormente as partes da laranja e sua composição químicas também serão explicadas. Os principais produtos obtidos a partir das cascas de laranja são apresentados. Após, é discutido com profundidade os principais produtos (químicos, biocombustíveis e energia) produzidos de foram integrada a partir das cascas da laranja. A síntese dos principais tópicos abordados fechará esse capítulo.

2.1. Visão geral da produção industrial do suco de laranja

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja, cuja exportação representa cerca de 97% de todo o suco produzido no país. Os produtos mais fabricados e exportados são: suco concentrado congelado (FCOJ, do inglês *Frozen Concentrate Orange Juice*), cuja água é retirada do suco natural; e não-concentrado (NFC, do inglês *Not-from-concentrate*), um suco pasteurizado sem a retirada de água (CITRUSBR, 2018). A Figura 3 ilustra as operações unitárias típicas do beneficiamento da laranja.

As etapas de produção dividem-se em: recepção e pré-seleção das frutas; armazenamento; lavagem e classificação; extração; filtração e centrifugação; pasteurização; concentração e armazenamento (CITROSUCO, 2018; SUCORRICO, 2018a; TETRA PAK, 2018). Além do suco, existem alguns componentes da laranja que, não sendo utilizados no beneficiamento, são aproveitados pela indústria como subprodutos, sendo o principal deles as cascas de laranja utilizadas para produção do farelo de polpa cítrica. Aqui cascas se referem a todo resíduo sólido gerado na etapa de extração do suco de laranja, desconsiderando apenas as sementes e as visículas de suco residuais (polpa) (CUTRALE, 2018; GOTA DOCE CITRUS, 2018; SUCORRICO, 2018b).

Figura 3 - Indústria de beneficiamento da laranja.



Fonte: Modificado de Tetra Pak (2018).

As etapas presentes nas produções do suco de laranja não-concentrado, concentrado congelado e farelo de polpa cítrica são discutidas de forma resumida nos tópicos a seguir.

2.1.1. Recepção, pré-seleção das frutas e armazenamento

Ao chegar na unidade de processamento as frutas são transportadas para a estação de pré-lavagem para remoção de resíduos de poeira, sujeira e pesticidas. Em seguida, ocorre a inspeção manual em que são descartadas as frutas podres e visivelmente danificadas. As laranjas sadias são transportadas para o armazenamento, enquanto as rejeitadas são enviadas para produção do farelo de polpa cítrica, subproduto utilizado na alimentação animal (TETRA PAK, 2018).

2.1.2. Lavagem e classificação final

As frutas são higienizadas imediatamente antes do processo de extração. Finalizada essa a etapa, as laranjas são submetidas novamente a inspeção visual dos operadores, que coletam as frutas estragadas, cortadas ou amassadas para produção do farelo de polpa cítrica peletizado. Após a seleção, as frutas seguem para classificadores que as separam de acordo com o diâmetro do fruto (TETRA PAK, 2018).

2.1.3. Extração, filtração e centrifugação

O suco de laranja é extraído da fruta e filtrado para remoção dos materiais sólidos (polpa e sementes). Em seguida, o suco contendo cerca de 20 a 25% de polpa flutuante é centrifugado para obtenção da cor e do teor de polpa (em torno de 4%) adequados. Àpos essa etapas, o suco de laranja pode passar por algum grau de mistura com sucos de outros lotes a fim de ajustar suas características (sabor, cor e acidez) antes de continuar o processamento.

2.1.4. Produção de suco não-concentrado (NFC)

Nas etapas de extração e filtração, o ar ambiente tende a se misturar com o suco de laranja. Durante a pasteurização, o oxigênio dissolvido e as bolhas de ar presentes no suco acarretam em um tratamento térmico insuficiente. Além disso, no armazenamento pode ocorrer a oxidação da quantidade de vitamina C disponível, afetando a qualidade do produto.

A inclusão do processo de desaeração como parte da etapa de pasteurização é recomendada. Esse procedimento consiste em deslocar o suco de laranja através de uma câmara a vácuo. O oxigênio dissolvido e as bolhas de ar se expandem nessas condições e se deslocam para fora do suco com facilidade.

O suco de laranja clarificado e desaerado é submetido ao mínimo de processamento térmico necessário para desativar enzimas e tornar o suco microbiologicamente estável. A pasteurização antes do armazenamento aumenta a vida útil do suco, possibilitando o seu armazenamento em tanques assépticos refrigerados, onde a temperatura é de cerca de -1°C.

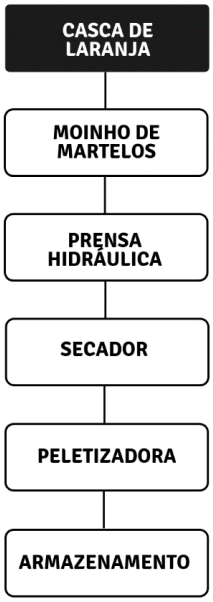
2.1.5. Produção de suco concentrado congelado (FCOJ)

O suco proveniente da etapa de clarificação é pasteurizado para inativar microorganismos capazes de degradar o suco de laranja e enzimas que conferem turbidez ao produto. Em seguida, a maior parte da água presente no suco (12 ºBrix) é retirada de forma controlada com o emprego de evaporadores de múltiplos efeitos até o suco atingir a concentração de 66 ºBrix . Após a evaporação, o suco de laranja concentrado é resfriado até -10°C e, em seguida, encaminhado para o armazenamento.

2.1.6. Produção de farelo de polpa cítrica

As frutas retiradas pelos operadores nas etapas de pré-seleção e seleção final são descartadas do processo de produção de suco de laranja e viram insumos para geração de farelo de polpa cítrica. Cerca de 50% da fruta *in natura* é transformada em resíduo após a extração do suco. O material residual é composto majoritariamente por cascas de laranja, sementes e vesículas de suco residuais (polpa) são minorias. De forma similar às frutas impróprias, as cascas de laranja são destinadas para produção de farelo, usado principalmente na alimentação para o gado. A Figura 4 ilustra as etapas necessárias para fabricação da ração animal.

Figura 4 - Processo de produção do farelo de polpa cítrica.



Fonte: Autoria própria.

As frutas descartadas e as cascas de laranja são fragmentadas em pequenos pedaços com o emprego de moinhos de martelo. Devido à alta umidade da laranja (aproximadamente 80%), pequenas quantidades de hidróxido de cálcio (0,15 – 0,25%) são adicionadas ao material para auxiliar no processo de desidratação (TETRA PAK, 2018). Após um período de contato com hidróxido de cálcio, a mistura é prensada e o teor de umidade reduzido para 35%. Por fim, os sólidos são secos com ar até obter cerca de 10% de umidade e peletizados para comercialização como ração animal (CUTRALE, 2018; REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012)

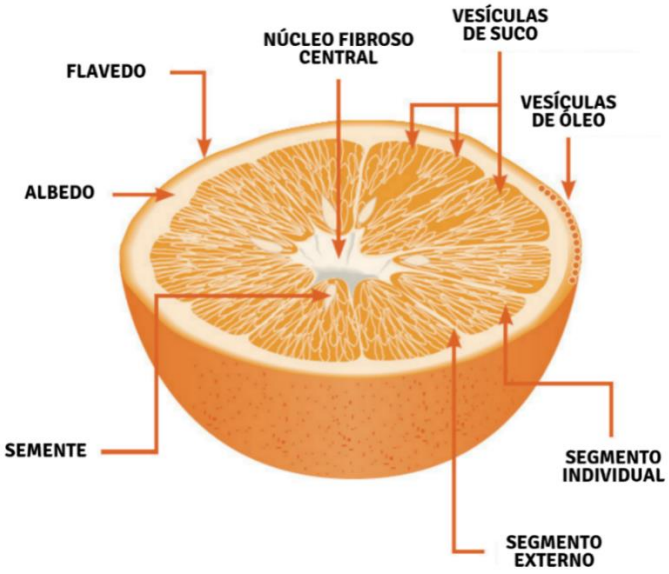
O processo de produção do farelo de polpa cítrica peletizado representa uma parte significativa dos custos totais de operação da indústria. A etapa que mais demanda energia é a secagem, pois a umidade da matéria-prima é reduzida em aproximadamente 70% no processo. O dispendioso processo de secagem só é vantajoso para indústrias que processam quantidades superiores a 50.000 toneladas de laranja por safra (PFALTZGRAFF, 2014; NEGRO et al., 2016). Outra alternativa para o aproveitamento das cascas de laranja é a implementação de novos processos de valorização. De acordo com Pfaltzgraff (2014), a conversão de resíduos de biomassa em químicos pode ser aproximadamente 7,5 vezes mais lucrativa do que a produção de ração animal.

2.2. Laranja

2.2.1. Componentes

A Figura 5 ilustra os componentes estruturais da laranja. A casca da laranja é subdividida em uma fina camada externa chamada flavedo e uma porção interna mais fibrosa denominada albedo. Os carotenoides, substâncias que conferem cor laranja à fruta, e as vesículas de óleo, pequenas cavidades contendo óleo que contribuem para o aroma, estão presentes no flavedo. Outras substâncias que influenciam no sabor do suco, por exemplo, flavonoides, D-limoneno e pectina, são localizadas no albedo (SHARMA et al., 2017; SATARI; KARIMI, 2018).

Figura 5 - Estrutura da laranja.



Fonte: Modificado de Tetra Pak (2018).

A parte interna comestível da laranja denomina-se endocarpo. Essa região é composta por um número variável de segmentos, reunidos ao redor de um núcleo fibroso central. Os segmentos são preenchidos por vesículas de suco e, na porção próxima ao núcleo localizam-se as sementes, quando presentes (TETRA PAK, 2018).

2.2.2. Composição química da casca

As cascas de laranja contêm quantidades significativas de açúcares livres (glicose, frutose e sacarose), carboidratos insolúveis (celulose e pectina), óleos essenciais (D-limoneno), pigmentos (carotenos e xantophylls), flavonóides (hesperidina e narirutina) e ácidos (principalmente cítrico e málico) (BOUKROUFA et al., 2015; SHARMA et al., 2017; SATARI; KARIMI, 2018).

A composição química das frutas cítricas é afetada por fatores tais como condições de crescimento, estágio de maturidade e condições climáticas (LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010). Os componentes presentes nas cascas de laranja, provenientes do processamento da laranja, são encontrados em diferentes quantidades, dependendo da procedência da fruta e das técnicas empregadas na etapa de extração do suco (MARÍN et al., 2002). Os principais componentes presentes na casca de

laranja estão resumidos na Tabela 1, juntamente com o percentual de peso associado em base seca.

Tabela 1 - Componentes dos resíduos cítricos em porcentagem de base seca.

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Açúcar	Pectina	Limoneno	Proteína	Gordura	Cinzas	Referências
37,08	11,04	7,52	9,57	23,02	-	9,06	4,00	2,56	Marín et al. (2007)
9,21	10,50	0,84	16,90	42,50	-	6,50	1,95	3,50	Rivas et al. (2008)
8,10	13,80	1,00	41,00	7,90	-	7,90	-	1,70	Mamma et al. (2008)
22,00	11,09	2,19	22,90	25,00	3,78	6,07	3,78	3,73	Pourbafrani el at. (2010)
29,17	15,77	2,90	-	29,42	7,18	0,01	0,01	11,34	Salazar; Alzate (2011)

Fonte: Autoria própria.

O resíduo úmido contém por volta de 76 a 82% de água, 5 a 8% de açúcares simples, 3 a 5% de pectina, 2 a 3% de celulose, 2 a 3% de hemicelulose, 1 a 2% de flavonoides, 1% de ácidos orgânicos, 1% de proteína, 1% de cinzas e 1% de óleo (LEITAO et al., 2010).

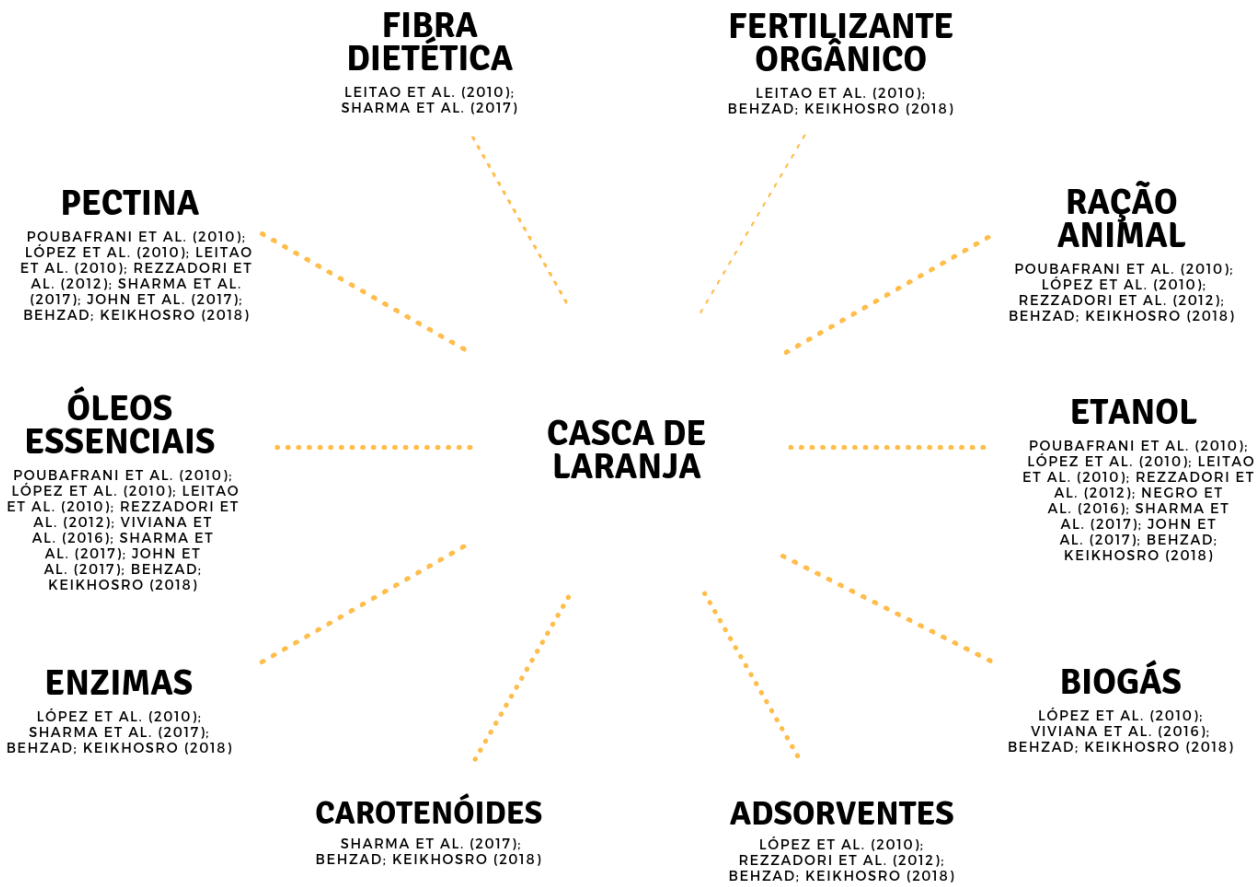
2.3. Rotas de valorização do resíduo da laranja

A literatura sugere várias rotas para agregar valor às cascas da laranja e minimizar o impacto ambiental associado ao descarte (LEITAO et al., 2010; LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010; REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012; SHARMA et al., 2017; SATARI; KARIMI, 2018). Na Figura 6 são apresentados os produtos mais comuns obtidos a partir da casca da laranja e alguns estudos relacionadas a cada rota de aproveitamento.

As rotas de beneficiamento podem ser direcionadas para extração de compostos de alto valor agregado, termoconversão da matéria orgânica em gás de síntese obtido do processo de gaseificação, obtenção de biogás com base na digestão anaeróbia, conversão de resíduos sólidos em energia elétrica, produção de etanol com base nos açúcares fermentáveis presentes na casca da laranja, entre outros. A gama de alternativas é diversa e, em muitos casos, não excludente, de forma que se observa

uma tendência na literatura em estudar a viabilidade relacionada a produção de vários produtos em uma mesma estrutura de processo (POURBAFRANI et al., 2010, 2013; SALAZAR; ALZATE, 2011; DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015).

Figura 6 - Produtos obtidos a partir do beneficiamento da laranja.



Fonte: Autoria própria.

O grande número de alternativas possíveis para o aproveitamento das cascas de laranja sugere uma abordagem de síntese de biorrefinarias, na qual há a construção de uma superestrutura de alternativas, capaz de incluir todas as possíveis combinações de tecnologias de processamento em um único espaço de decisão. Neste tipo de problema, ao se avaliar diferentes cenários (produtos, matérias-primas e rotas de processamento), deve-se responder à seguinte questão: quais produtos são mais vantajosos do ponto de vista econômico e ambiental?

A literatura apresenta trabalhos recentes que utilizam uma análise integrada de simulação e métricas econômicas de sistemas multi-produtos para auxílio na tomada de decisão quanto à melhor rota de processamento possível do resíduo cítrico (LOHRASBI et al., 2010; SALAZAR; ALZATE, 2011; POURBAFRANI et al., 2013;

DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015). Entretanto, o uso simultâneo de métricas econômicas e ambientais como ferramenta complementar à etapa de simulação computacional ainda é pouco explorado e serve de motivação a este trabalho.

2.4. Principais produtos para valorização do resíduo

A utilização das cascas de laranja para produção do farelo de polpa cítrica é uma opção simples de valorização, exigindo pouca infraestrutura e investimento. No entanto, as cascas de laranja contêm grandes quantidades de compostos de alto valor agregado, configurando uma oportunidade para implementação de novos processos de valorização por meio de uma abordagem de biorrefinarias. De forma análoga às refinarias de petróleo, a biorrefinaria integra processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e/ou químicos em uma mesma estrutura de processamento. A Figura 7 apresenta as quantidades que podem ser obtidas de etanol e dois compostos químicos de alto valor agregado (D-limoneno e pectina), oriundos de 1.000 toneladas de casca de laranja.

Figura 7- Biocombustível (etanol) e químicos (pectina e limoneno) derivados do resíduo cítrico.

Fonte: Modificado de Tetra Pak (2018).

O D-limoneno, da classe dos terpenos, é a substância mais representativa dos óleos essenciais presentes na casca da laranja. É bastante utilizado na indústria farmacêutica para tratamentos contra o câncer, tumores, diabetes mellitus tipo 2 e contra a obesidade (MURALI; KARTHIKEYAN; SARAVANAN, 2013; TAN et al., 2016). Além disso, devido às suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, o D-limoneno é usado como agente oxidante e aromatizante na indústria de alimentos

(MARTOS et al., 2009). Outros usos incluem a produção de adesivos, resinas e solventes renováveis (PFALTZGRAFF, 2014; BOUKROUFA et al., 2015).

A pectina é usada na indústria alimentícia como açúcar, substituto da gordura, agente espessante, gelificante e estabilizante (JOHN; MUTHUKUMAR; ARUNAGIRI, 2017; LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010). Além disso, é empregada nas fábricas de cosméticos como agente contra o envelhecimento, espessante e estabilizante de produtos de higiene (AXELSSON et al., 2012). As cascas de laranja também podem ser uma valiosa matéria-prima lignocelulósica para produção de etanol de segunda geração devido aos seus altos níveis de açúcares fermentáveis. No entanto, o D-limoneno atua como inibidor do crescimento microbiano para levedura durante o processo de fermentação e precisa ser removido (RUIZ; FLOTATS, 2014). Por outro lado, a pectina como agente espessante aumenta a viscosidade do meio de fermentação, contribuindo de forma negativa para o processo. Assim, como o D-limoneno, ela também precisa ser retirada do meio (JOHN; MUTHUKUMAR; ARUNAGIRI, 2017).

2.4.1. Processos de obtenção de químicos: D-limoneno e pectina

Pourbafrani et al. (2010) estudaram a produção de D-limoneno a partir das cascas oriundas do beneficiamento da laranja por meio de análises experimentais. A primeira etapa que compõe a estrutura de processamento é a hidrólise com ácido sulfúrico diluído. Em seguida, o material é enviado para o tanque de expansão. O vapor, rico em D-limoneno, é condensado e decantado, ocorrendo a separação da fase aquosa e do óleo essencial. Segundo os autores, 1000 kg de resíduo com 80% de umidade resultam em 8,9 L de D-limoneno com 99% de pureza; o rendimento do processo é de 65,30%.

Lohrasbi et al. (2010) realizaram a análise econômica da biorrefinaria de resíduos cítricos proposta por Pourbafrani et al. (2010). O estudo mostrou que a produção de D-limoneno contribui de forma positiva para o desempenho econômico do processo. Além disso, os autores acreditam que esse produto possa ter um impacto significativo na receita a longo prazo, devido ao aumento da sua comercialização para novas tecnologias.

Salazar e Alzate (2011) estudaram a produção de D-limoneno a partir das cascas da laranja de forma experimental e computacional. A diferença principal apresentada

pelos autores, se comparada ao trabalho de Pourbafrani et al. (2010), é o uso da extração com vapor de água para separação do D-Limoneno. As etapas seguintes permanecem iguais. O rendimento alcançado na simulação computacional foi de 60,03% e a vazão final de D-limoneno foi de 11,14 L/h para uma vazão de casca de laranja igual a 1000 kg/h. Além da simulação, foram feitos testes experimentais com a casca da laranja, utilizando os mesmos parâmetros da simulação. Os resultados obtidos de forma experimental e computacional foram próximos, validando os processos simulados.

Dávila et al. (2015) utilizaram o trabalho de Salazar e Alzate (2011) como base para simular a produção de D-limoneno, composto intermediário para produção de p-cumeno. Diferente de Pourbafrani et al. (2010) e Salazar e Alzate (2011), os autores desenvolveram um trabalho inteiramente computacional. O processo foi simulado Aspen Plus V. 8.0 e replicou as etapas e condições operacionais descritas anteriormente. A inovação apresentada pelos autores foi o uso de métricas técnico-econômicas e ambientais como critério para avaliar a viabilidade do processo.

Pourbafrani et al. (2010) avaliaram experimentalmente a produção integrada de pectina e D-limoneno. As etapas iniciais são as mesmas: hidrólise com ácido sulfúrico diluído e expansão do hidrolisado. A corrente de fundo do tanque de expansão, contendo fases sólidas e aquosa, foi filtrada. A fase líquida seguiu para obtenção de dois produtos distintos: pectina e etanol. A fração destinada à produção de pectina, foi precipitada com solução de etanol 96% (v/v), por 4 h em temperatura ambiente. O precipitado foi separado do sobrenadante e seco. De toda a pectina presente na casca de laranja 77,6% foi recuperada no produto final.

Salazar e Alzate (2011) simularam as produções de pectina e D-limoneno em uma única estrutura de processamento e validaram os resultados obtidos com experimentos. O processo de produção da pectina proposto pelos autores apresenta algumas diferenças quando comparado ao de Pourbafrani et al. (2010). A separação da pectina foi realizada por extração com vapor de água. A corrente de fundo do extrator, contendo os sólidos e líquidos residuais, foi hidrolisada com ácido cítrico e depois filtrada para o descarte da parte sólida. Na etapa seguinte, parte da pectina presente no hidrolisado foi precipitada com auxílio de uma corrente de etanol com 90% (v/v). Posteriormente, a pectina sólida foi seca e moída, produzindo 40,14 kg/h de produto com rendimento de 49,95% para uma vazão de casca de laranja igual a 1000 kg/h

Dávila et al. (2015) desenvolveram computacionalmente um sistema multi-produtos capaz de produzir de forma simultânea pectina, p-cumeno e hidrogênio utilizado Aspen Plus V. 8.0. O processo de produção da pectina usado pelos autores tem como base o trabalho de Salazar e Alzate (2011). Dessa forma, as etapas e condições de operação foram as mesmas. Segundo os autores, foram obtidos 42,63 kg/h de pectina com 81% de pureza.

2.4.2. Processos de obtenção de biocombustíveis: etanol e biogás

Pourbafrani et al. (2010) estudaram experimentalmente a produção integrada de etanol, biogás, pectina e D-limoneno. Os autores optaram também por fazer um estudo experimental a fim de determinar as condições ótimas de temperatura e tempo de residência da hidrólise para obter o maior rendimento de açúcar.

A primeira etapa do processamento, hidrólise com ácido sulfúrico diluído, foi feita e todo o conteúdo foi enviado para o tanque de expansão. A corrente de fundo do tanque de expansão, contendo fases sólida e aquosa, foi filtrada. Os sólidos foram utilizados como insumo para produção de biogás por meio de digestão anaeróbia. Entre 15 e 20 dias foram alcançados mais de 90% da quantidade total de produto prevista. As composições de metano e dióxido de carbono no biogás produzido foram de 41% e 59% (v/v), respectivamente.

A fase líquida seguiu para obtenção de dois produtos distintos: pectina e etanol. A fração destinada à produção de pectina foi precipitada, separada e seca. A porção restante do líquido foi fermentada por *Saccharomyces cerevisiae* durante 24 h. O rendimento de etanol com base no consumo total de açúcares fermentáveis foi de 0,43 g/g. Foram produzidos 39,64 L de etanol a partir de 1000 kg de casca de laranja com 80% de umidade.

Lohrasbi et al. (2010) fizeram a análise econômica do sistema multi-produtos desenvolvido por Pourbafrani et al. (2010), a fim de avaliar a viabilidade do processo. Além disso, foi feita uma análise de sensibilidade para quantificar o impacto da capacidade da planta e as despesas com o transporte da matéria-prima no preço de venda no etanol.

Os autores concluíram que ao dobrar a capacidade da planta os principais custos associados a matéria-prima, consumo de energia e utilidades foram praticamente duplicados, implicando em alterações insignificantes no custo do litro do etanol. As

taxas de transporte de matéria-prima para diferentes raios de coleta afetaram diretamente o preço do etanol. Embora o custo da matéria-prima e a depreciação do capital representem 77% do custo da produção, os autores sugerem que a biorrefinaria é economicamente viável mesmo com capacidade de processamento inferior a 100.000 toneladas resíduo cítrico por ano.

2.4.3. Processos de obtenção de energia

Dávila et al. (2015) simularam computacionalmente a produção simultânea de pectina, p-cumeno e hidrogênio em um mesmo processo. Além da produção dos três produtos (caso base) foi analisado outro cenário com a geração de energia elétrica como outra fonte de receita. O processo começa com a etapa de moagem da casca da laranja. Em seguida, os óleos essenciais foram separados por meio de uma extração com vapor. A corrente de fundo do extrator, contendo os sólidos e líquidos residuais, foi hidrolisada com ácido cítrico e depois filtrada.

Os sólidos remanescentes da etapa de filtração foram separados e utilizados como insumo para a etapa de gaseificação a 850 ºC. O gás de síntese oriundo do processo foi usado para alimentar uma turbina a gás. Os gases de exaustão finais foram obtidos com 25% de monóxido de carbono, 19% de dióxido de carbono, 2,9% de metano, 1% de hidrogênio e vestígios de dióxido de enxofre e geraram 99,81 kWh de eletricidade. Embora essa quantidade consiga suprir toda demanda energética da planta, os autores não sugerem sua produção, pois do ponto de vista econômico a energia elétrica gerada não compensa o custo de capital adicional referente à construção do processo.

A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais trabalhos que utilizaram ferramentas computacionais para simular a produção simultânea de diversos produtos, oriundos da casca da laranja, em uma mesma estrutura de processamento.

Tabela 2 - Resumo das características mais relevantes dos trabalhos principais.

Autores	Produtos	Tipo de trabalho	Métricas
Pourbafrani et al. (2010)	D-limoneno, pectina, etanol e biogás	Experimental	Não há
Salazar e Alzate (2011)	D-limoneno e pectina	Computacional e experimental	Não há
Dávila et al. (2015)	P-cumeno, hidrogênio, pectina e energia	Computacional	Econômica e ambiental

Fonte: Autoria própria.

2.5. Sustentabilidade

O termo "desenvolvimento sustentável" foi usado pela primeira vez em 1987 no Relatório Brundtland, para enfatizar a urgência de se desenvolver processos capazes de suprir as necessidades atuais sem por em risco as gerações futuras (SACRAMENTO-RIVERO, 2014). As biorrefinarias são processos que utilizam a biomassa como matéria-prima para obtenção de químicos, biocombustíveis e energia. Entretanto, sua operação não é necessariamente sustentável, pois o uso não criterioso da biomassa também pode ter impacto negativo sobre o meio ambiente e a economia (SACRAMENTO-RIVERO, 2014).

O fato das biorrefinarias agregarem valor à biomassa e essa ser renovável corrobora para o uso errôneo do conceito de processo intrinsicamente sustentável. No entanto, essa ideia tem sido refutada, dado que o desenvolvimento de biorrefinarias sustentáveis está atrelado à sustentabilidade econômica, ambiental e social (AZAPAGIC, 2014; CAMBERO; SOWLATI, 2014).

De acordo com Parada et al. (2017) avaliações de desempenho em relação à sustentabilidade econômica e ambiental podem ser usadas como ferramentas para avaliar projetos de biorrefinarias. As avaliações são baseadas no uso de métricas que representam a gravidade do impacto do projeto em um aspecto específico (PARADA; OSSEWEIJER; DUQUE, 2017).

Métricas baseadas em balanços de massa e energia são frequentemente utilizadas para quantificar os impactos econômicos e ambientais, devido a sua relação com a utilização de matérias-primas, químicos, utilidades e energia (KALINCI;

HEPBASLI; DINCER, 2013; OJEDA et al., 2011; RUIZ-MERCADO; SMITH; GONZALEZ, 2012).

2.5.1. Métricas ambientais

Parada et al. (2017) analisaram trabalhos de síntese de biorrefinarias de uma década (2005 até 2015) e observaram que em mais da metade dos trabalhos as análises de sustentabilidade consideraram apenas a dimensão econômica. Na maioria dos casos, a viabilidade é focada na sustentabilidade empresarial por meio de métricas como: custo de produção, custo de operação, valor presente líquido e taxa interna de retorno. Embora, a análise econômica seja importante, os autores destacam a importância do uso de métricas econômicas e ambientais no estudo de viabilidade de biorrefinarias devido a significativa melhora no desempenho geral dos projetos.

Entre os trabalhos apresentados, especificamente os que utilizaram ferramentas computacionais para modelar e simular biorrefinarias a partir da casca da laranja, apenas um fez uso de métricas técnico-econômicas e ambientais como critério para avaliar a viabilidade do processo, que é o trabalho de Dávila et al. (2015). Os autores desenvolveram um sistema multi-produtos capaz de produzir pectina, p-cumeno e hidrogênio. Além da produção dos três produtos foi analisado outro cenário com a geração de energia elétrica como outra fonte de receita.

A análise ambiental proposta pelos autores avalia oito categorias de impacto: potencial de toxicidade humana por ingestão, potencial de toxicidade humana por exposição e inalação, potencial de toxicidade terrestre, potencial de toxicidade aquática, potencial de aquecimento global, potencial de esgotamento de ozônio, potencial de oxidação fotoquímico e potencial de acidificação. O potencial impacto ambiental do processo foi calculado por quilograma de produtos (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015).

Pourbafrani et al. (2010) estudaram a viabilidade técnica da produção integrada de etanol, biogás, pectina e D-limoneno a partir das cascas de laranja em uma mesma estrutura de processamento. Lohrasbi et al. (2010) analisaram a viabilidade econômica do sistema multi-produtos desenvolvido por Pourbafrani et al. (2010). Para complementar os estudos anteriores, Pourbafrani et al. (2013) estudaram a viabilidade ambiental da biorrefinaria proposta anteriormente por meio da avaliação do ciclo de

vida (ACV) do sistema. O objetivo foi quantificar as emissões de gases de efeito estufa (GEE) associadas aos produtos e compará-las com as de origem fóssil (POURBAFRANI et al., 2013).

A literatura apresenta outras propostas de biorrefinarias que analisam a viabilidade ambiental dos processos, considerando métricas ambientais quantificáveis. Há registros de trabalhos que avaliam as emissões de gases de efeito estufa; emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre; erosão; perdas de nitrogênio e fósforo (BARNES et al., 2011; BERNICAL et al., 2013; ERANKI et al., 2014; FIELD et al., 2013; LASER et al., 2014).

Embora a literatura apresente uma crescente utilização de métricas ambientais com o objetivo de comparar processos produtivos, Pourbafrani et al. (2013) e Dávila et al. (2015) foram os primeiros a analisarem a viabilidade ambiental dos processos de aproveitamento das cascas de laranja.

2.5.2. Métricas econômicas

De forma similar à avaliação ambiental, dois trabalhos utilizaram métricas econômicas para analisar a viabilidade teórica das biorrefinarias simuladas para processar as cascas de laranja. Dávila et al. (2015) realizaram uma análise econômica do sistema multi-produtos capaz de produzir pectina, p-cumeno, hidrogênio e energia elétrica. O custo de produção foi calculado por kg de produto (pectina e p-cumeno), sendo o hidrogênio e a energia elétrica reutilizados nos processos. O custo total de produção considerou os custos totais de matéria-prima, utilidades, operação, mão de obra e manutenção, bem como os custos operacionais, despesas gerais da instalação e custos gerais e custos administrativos (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015).

Pourbafrani et al. (2010) estudaram a viabilidade técnica da biorrefinaria teórica capaz de produzir etanol, biogás, pectina e D-limoneno a partir das cascas de laranja. Lohrasbi et al. (2010) analisaram a viabilidade econômica do sistema multi-produtos desenvolvido por Pourbafrani et al. (2010). Os autores utilizaram o software Icarus Process Evaluator (Aspen Tech, Massachussetts, EUA) para calcular o custo dos equipamentos. O capital fixo foi obtido considerando a soma dos custos dos equipamentos, edificações e despesas adicionais associados à construção da fábrica. O custo anual de operação da biorrefinaria foi calculado como a soma das despesas

operacionais variáveis (químicos, matérias-primas, utilidades e manutenção) e fixas (salários e seguro de fábrica). Por fim, os autores calcularam o capital de giro, sendo a soma do custo de matéria-prima, químicos, mão-de-obra e utilidades necessárias para 30 dias de produção, 30 dias de contas a receber de produtos, 30 dias de contas a pagar pela empresa para insumos (um valor negativo) e 7 dias de inventários de produtos líquidos (POURBAFRANI et al., 2013).

Observa-se também na literatura o uso de outras métricas econômicas como forma de avaliar a viabilidade econômica de sistema multi-produtos. Algumas métricas frequentemente utilizadas são: custo de produção – soma dos custos de capital e operacional (COLEMAN et al., 2014; CORRELL; SUZUKI; MARTENS, 2014; GONG; YOU, 2014; TONG et al., 2014); margem operacional bruta – vendas menos custo da matéria-prima e utilidades (KANTAS; COBULOGLU; BÜYÜKTAHTAKN, 2015; RIZWAN; LEE; GANI, 2015); lucro bruto – antes de juros, impostos, depreciação e amortização (ANDIAPPAN et al., 2015; CHEALI et al., 2015; CUCEK et al., 2014; NG et al., 2015); preço mínimo de venda – para que o produto seja lucrativo (BIDDY et al., 2016; TAN et al., 2014); valor presente líquido – soma das receitas e custos descontado no tempo de vida do projeto (GEBRESLASSIE et al., 2013; KARSCHIN; GELDERMANN, 2015; ZHANG et al., 2015).

2.6. Conclusão

Com base na revisão da literatura, apresenta-se uma síntese das principais conclusões que evidenciam a importância da presente pesquisa:

- A produção mundial de laranja referente à safra 2017/2018 foi de 47,75 milhões toneladas. Estima-se que o resíduo gerado na produção de suco de laranja seja pelo menos metade desse valor. Embora, essa quantidade seja expressiva, poucos trabalhos envolvendo modelagem computacional de processos para o beneficiamento do bagaço da laranja foram encontrados.
- Durante a revisão bibliográfica foram localizados três trabalhos que utilizam a abordagem de biorrefinarias para valorização do resíduo da indústria de suco de laranja (Pourbafrani et al. (2010), Salazar e Alzate (2011) e Dávila et al. (2015)). Outros dois artigos de Pourbafrani e colaboradores foram

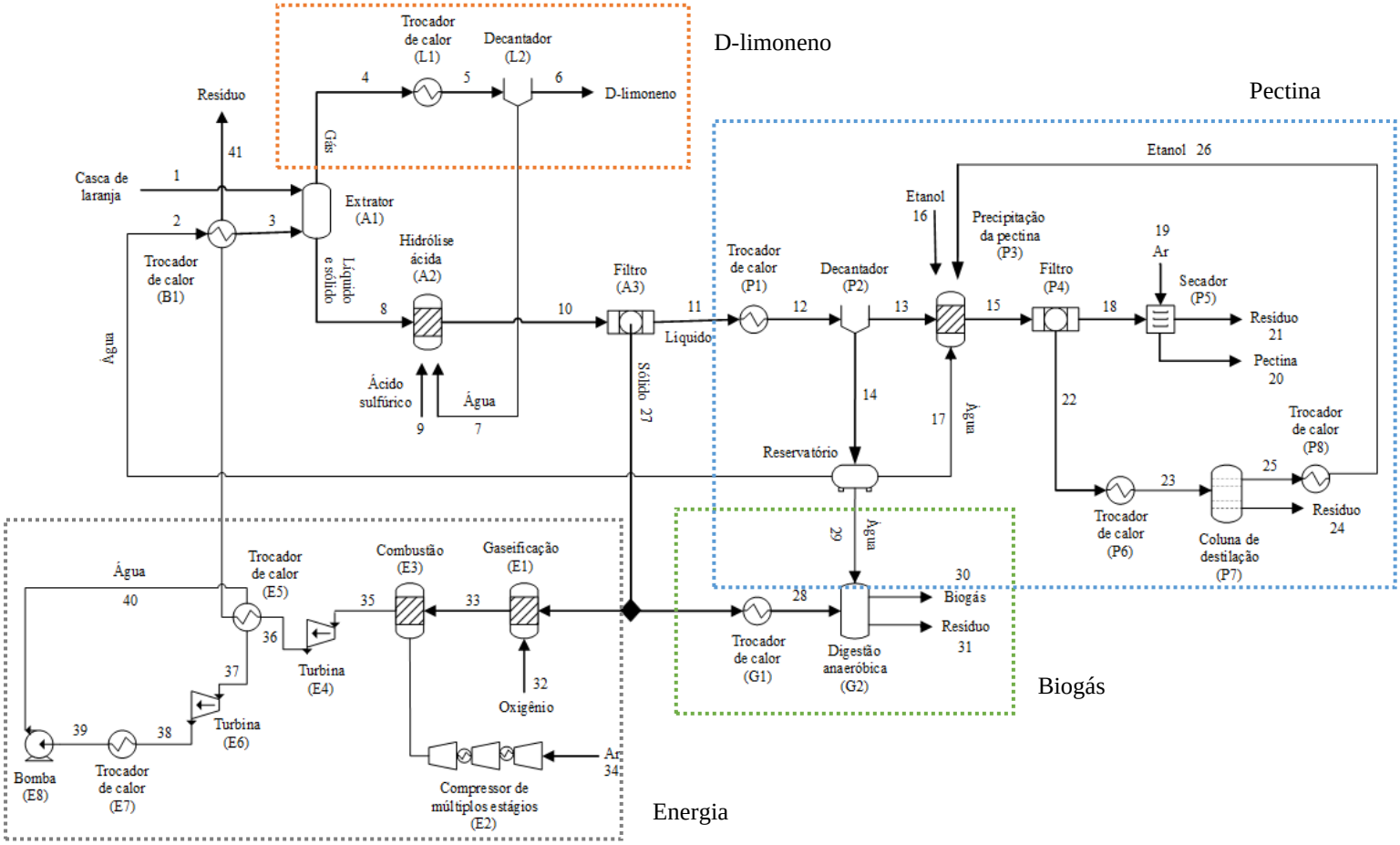
identificados como continuação do trabalho, um referente à análise econômica e outro à análise ambiental do sistema proposto.

- Dos três trabalhos principais que embasam esta dissertação, dois foram realizados em universidades colombianas e o outro em uma instituição sueca. Nenhum trabalho de autoria brasileira relacionado a modelagem computacional de um processo ou sistema multi-produtos foi encontrado.
- Apenas o trabalho de Salazar e Alzate (2011) é reprodutível. Os outros dois artigos citados (Pourbafrani et al. (2010) e Dávila et al. (2015)) não fornecem informações e dados suficientes para que a metodologia apresentada seja reproduzida.
- As biorrefinarias não são intrinsecamente sustentáveis. Dessa forma, é necessário avaliar se uma biorrefinaria baseada em resíduos da citricultura é vantajosa ambientalmente, economicamente viável e socialmente responsável.
- A viabilidade ambiental não é abordada em mais da metade dos trabalhos computacionais que envolvem síntese de biorrefinarias. O mesmo é válido para os estudos de biorrefinarias de resíduo de laranja.
- Os custos fixos, operacionais e de capital são as análises mais frequentemente usadas para avaliar a viabilidade econômica das rotas propostas em biorrefinarias.
- Há um potencial de valorização do resíduo da citricultura ainda subtulizado no cenário brasileiro. O desenvolvimento de rotas alternativas à produção de ração animal é recente e os estudos sugerem que há benefício econômico e ambiental para o setor.

3. METODOLOGIA

Com base nas principais conclusões obtidas na literatura, este trabalho propõe o desenvolvimento de duas biorrefinarias. A primeira produzindo D-limoneno, pectina e biogás (caso A), e a segunda D-limoneno, pectina e energia (caso B). O fluxograma geral do processo integrado pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma dos processos propostos.



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 8 pode-se observar que a casca de laranja participa da etapa de extração com vapor de água, a primeira etapa que compõe a biorrefinaria. A corrente de vapor, rica em D-limoneno, foi condensada e posteriormente decantada, separando a fase aquosa do óleo essencial.

A corrente de fundo do extrator contendo os sólidos e o líquido foi enviada para etapa de hidrólise com ácido sulfúrico diluído para solubilizar a pectina. O hidrolisado

foi filtrado e os sólidos foram separados. Em seguida, a pectina foi precipitada com auxílio de uma solução de etanol e seca.

Os sólidos remanescentes da etapa de filtração foram separados e utilizados como insumo para produção de biogás ou energia elétrica, casos A e B respectivamento. No caso A, o resíduo sólido proveniente da etapa de filtração foi empregado como matéria-prima para produção de biogás pelo processo de digestão anaeróbia.

No caso B, houve a produção de energia elétrica pelo ciclo combinado. Os sólidos foram utilizados na etapa de gaseificação, o gás de síntese produzido seguiu para a combustão e os gases de exaustão foram usados para produzir trabalho de eixo na turbina a gás. Posteriormente, o calor da corrente gasosa foi ainda utilizado para aquecer uma corrente de água, produzindo vapor superaquecido a alta pressão que gerou energia adicional em uma turbina a vapor.

Os equipamentos e as condições operacionais de cada uma das etapas que compõe os diferentes processos serão apresentadas com detalhes a seguir.

3.1. Simulação

A etapa de modelagem e simulação em estado estacionário foi desenvolvida no software Aspen Plus V. 8.4 (Aspen Tech, Massachusetts, USA). O simulador foi utilizado para a construção de uma estrutura capaz de avaliar as diversas rotas de aproveitamento das cascas de laranja. O dimensionamento da planta foi realizado com base na hipótese de que 10% de toda a casca de laranja gerada no Brasil é reaproveitada. Por esse motivo, a vazão de resíduo processada nesse trabalho foi de 111,11 kg/s. O modelo termodinâmico escolhido foi o *Non-Random Two-Liquid Model* (NRTL), uma vez que o sistema não contém eletrólitos fortes, possui compostos polares e as condições de operação majoritariamente amenas.

3.1.1. Componentes

A matéria-prima utilizada foi a casca de laranja e sua caracterização foi retirada do trabalho de Salazar e Alzate (2011). A Tabela 3 mostra os componentes da casca da laranja.

Tabela 3 - Composição mássica da casca da laranja.

Composição	(%)
Água	79,91
Pectina	6,15
Celulose	6,10
Hemicelulose	3,30
Lignina	2,37
Cinza	2,37
Limoneno	1,50
Octanal	8,48E-03
B-pineno	7,17E-03
A-pineno	5,36E-03
Terpineol	3,55E-03
Decanal	3,07E-03
Octanol	8,59E-04
Nonanol	4,86E-04
G-terpin	4,48E-04
Dodecanal	4,11E-04
Undecanal	3,74E-04
Nonanal	3,36E-04

Fonte: Salazar e Alzate (2011).

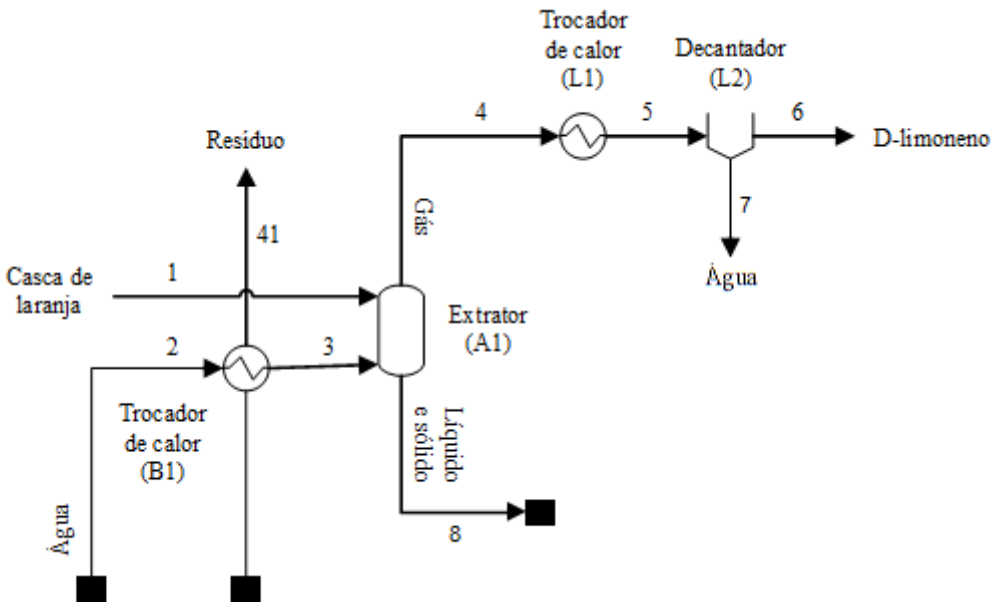
Após identificar a topologia do processo, suas etapas e correntes, os componentes foram especificados. A lignina, a celulose e a pectina não foram encontradas na biblioteca do Aspen. Dessa forma, as três foram inseridas pela opção *"user defined"*. A base de dados do Laboratório Nacional de Energia Renováveis (NREL) foi utilizada como fonte para obtenção das propriedades físico-químicas da lignina e da celulose (WOOLEY; PUTSCHE, 1996). Para pectina, a estrutura molecular do monômero foi desenhada no programa e suas propriedades foram estimadas, mesma metodologia adotada por Lopéz et al (2017). Os demais componentes da Tabela 3 já estão presentes na biblioteca do Aspen e foram apenas adicionados à simulação. Neste trabalho, a hemicelulose foi definida como sendo glicose para simplificação da simulação.

3.1.2. D-limoneno

As cascas da laranja juntamente com água a 90 ºC foram os insumos utilizados na extração do D-limoneno, primeira etapa que compõe a superestrutura. A corrente

de topo do extrator, composta por vapor rico em D-limoneno, foi resfriada em um trocador de calor até atingir a temperatura de 80ºC. Posteriormente, o líquido foi decantado, separando o óleo essencial da fase aquosa reutilizada no processo. O fluxograma do processo de produção do D-limoneno encontra-se na Figura 9.

Figura 9- Fluxograma do processo de obtenção do D-limoneno.



Fonte: Autoria própria.

Os modelos dos blocos de simulação, as respectivas condições de operação utilizadas no software Aspen Plus e as referências usadas em cada etapa encontram-se disponíveis na Tabela 4

Tabela 4 - Dados referentes a simulação da produção de D-limoneno.

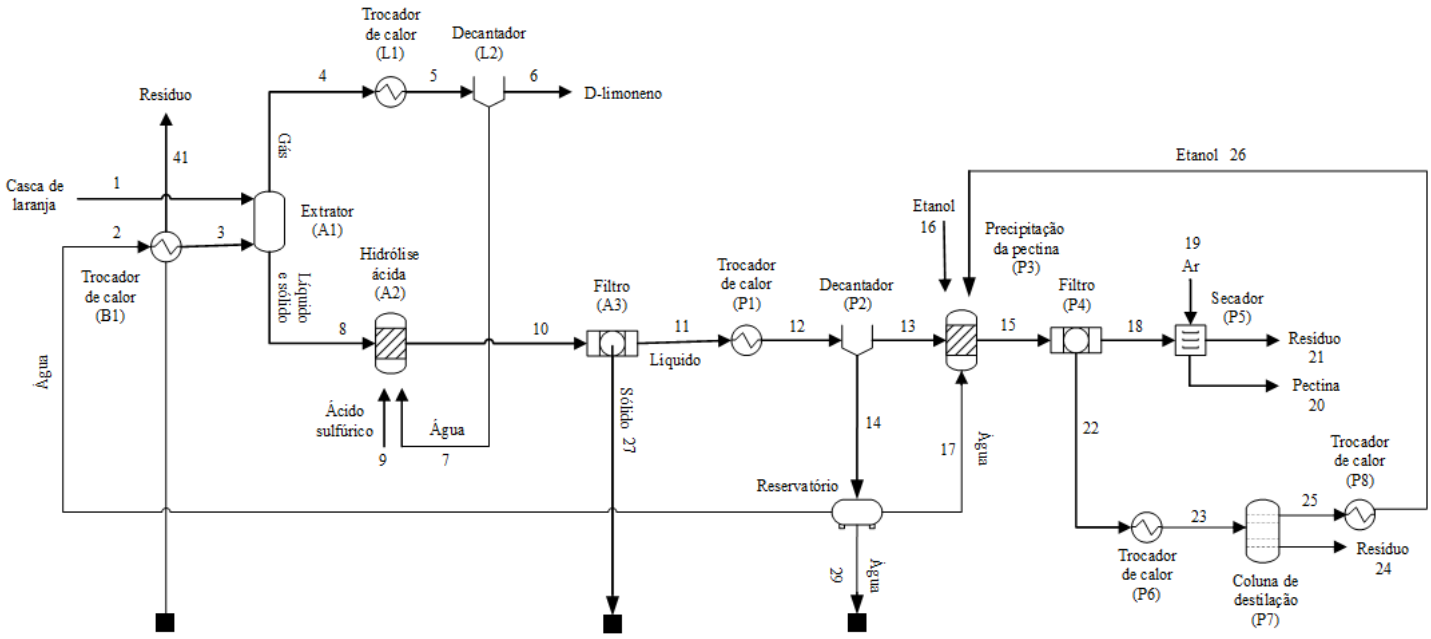
Etapa	Sigla	Bloco	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Referências
Pré-aquecimento	B1	Heater	90	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Extração	A1	RadFrac	-	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Resfriamento	L1	Heater	80	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Decantação	L2	Decanter	80	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)

Fonte: Autoria própria.

3.1.3. Pectina

O D-limoneno presente na casca da laranja foi separado no extrator e a corrente de topo, rica no produto de interesse, foi tratada para separá-lo. A corrente de fundo, contendo os sólidos e líquidos residuais, foi hidrolisada com ácido sulfúrico diluído (0,5% v/v) a 150 ºC, a fim de tornar líquidas a pectina, a celulose e a hemicelulose. Posteriormente, os sólidos residuais foram separados do hidrolisado com o emprego de um filtro. A corrente líquida foi resfriada em um trocador de calor até 35 ºC, a fim de preservar as características físico-químicas da pectina. O excesso de água presente no meio foi retirado com o auxílio de um decantador. Em seguida, a pectina líquida foi precipitada com auxílio de uma solução de etanol 70% (v/v) a 30 ºC. A pectina agora no estado sólido foi filtrada e seca com ar ambiente. A corrente líquida proveniente da etapa de filtração foi aquecida a 70 ºC e o etanol presente separado em uma coluna de destilação. A corrente de topo, rica em etanol, foi resfriada e reaproveitada na etapa de precipitação da pectina. A Figura 10 mostra o fluxograma dos processos de produção do D-limoneno e da pectina. Os modelos dos blocos de simulação, as respectivas condições de operação utilizadas no software Aspen Plus e as referências de cada etapa foram agrupados na Tabela 5.

Figura 10- Fluxograma dos processos de obtenção do D-limoneno e da pectina.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Dados referentes a simulação da produção de pectina.

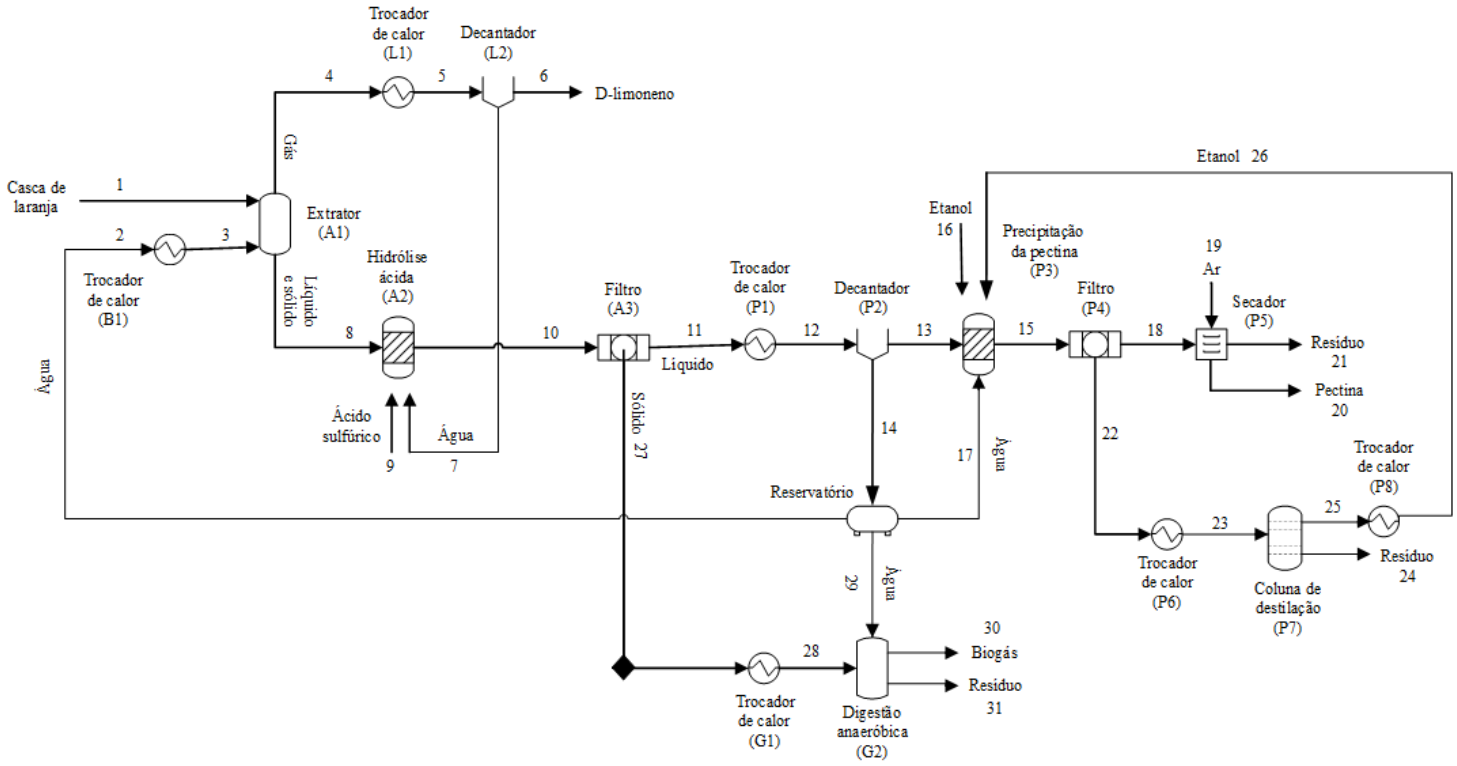
Etapa	Sigla	Bloco	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Referências
Pré-aquecimento	B1	Heater	90	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Extração	A1	RadFrac	-	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Hidrólise ácida	A2	Rstoic	150	1	Pourbafrani et al. (2010)
Filtração	A3	Filter	-	-	Salazar e Alzate (2011)
Resfriamento	P1	Heater	35	1	Salazar e Alzate (2011)
Decantação	P2	Decanter	35	1	Salazar e Alzate (2011)
Precipitação	P3	Rstoic	30	1	Pourbafrani et al. (2010)
Filtração	P4	Filter	-	-	Dávila et al. (2015)
Secagem	P5	Flash2	45	1	Orozco et al. (2015)
Pré-aquecimento	P6	Heater	70	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Separação	P7	RadFrac	-	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)
Resfriamento	P8	Heater	30	1	Dávila et al. (2015); Salazar e Alzate (2011)

Fonte: Autoria própria.

3.1.4. Biogás

O biogás é um combustível gasoso composto majoritariamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) utilizado para diferentes propósitos como aquecimento e produção de eletricidade. Nesse trabalho, o biogás foi produzido pelo processo de digestão anaeróbia. O fluxograma contendo o processo de produção do biogás encontra-se na Figura 11.

Figura 11- Fluxograma da biorrefinaria de D-limoneno, pectina e biometano (caso A).



Fonte: Autoria própria.

O resíduo sólido proveniente da etapa de filtração, posterior à hidrólise ácida, foi empregado como matéria-prima para produção de biogás. A corrente com os sólidos foi resfriada até a temperatura ambiente (25ºC) e diluída até atingir o teor de sólido equivalente a 25%. No Aspen Plus, a digestão anaeróbia foi simulada considerando quatro etapas. Primeiramente, foi necessário separar matematicamente as cinzas, material presente na composição inicial da casca da laranja, dos demais compostos. Em seguida, a celulose, a hemicelulose, a lignina e a pectina sólida foram decompostas em O_2, H_2 e C. Após esta etapa, as Equações de 1 a 4 foram utilizadas para simular as reações de acidogênese, acetogênese e metanogênese presentes na digestão anaeróbia. Essas reações consistem na conversão dos monômeros em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono para posterior produção de metano (AL-RUBAYE et al., 2017). Por último, o biogás foi separado do líquido residual.

$$6\ C + 6\ H_2 + 3\ O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 \quad (1)$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3\ CH_3COOH \quad (2)$$

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (3)$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O \quad (4)$$

Os modelos dos blocos de simulação, as respectivas condições de operação utilizadas no software Aspen Plus e as referências usadas em cada etapa encontram-se disponíveis na Tabela 6

Tabela 6 - Dados referentes a simulação da produção de biometano.

Etapa	Sigla	Bloco	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Referências
Resfriamento	G1	Heater	25	1	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)
Separação das cinzas	G2	Spe	-	-	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)
Diluição dos sólidos	G2	Mixer	-	-	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)
Decomposição da biomassa	G2	Rstoic	25	1	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)
Simulação das reações	G2	Rgibbs	25	1	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)
Separação do biogás	G2	Flash2	25	1	Zema et al. (2018); Negro et al. (2017)

Fonte: Autoria própria.

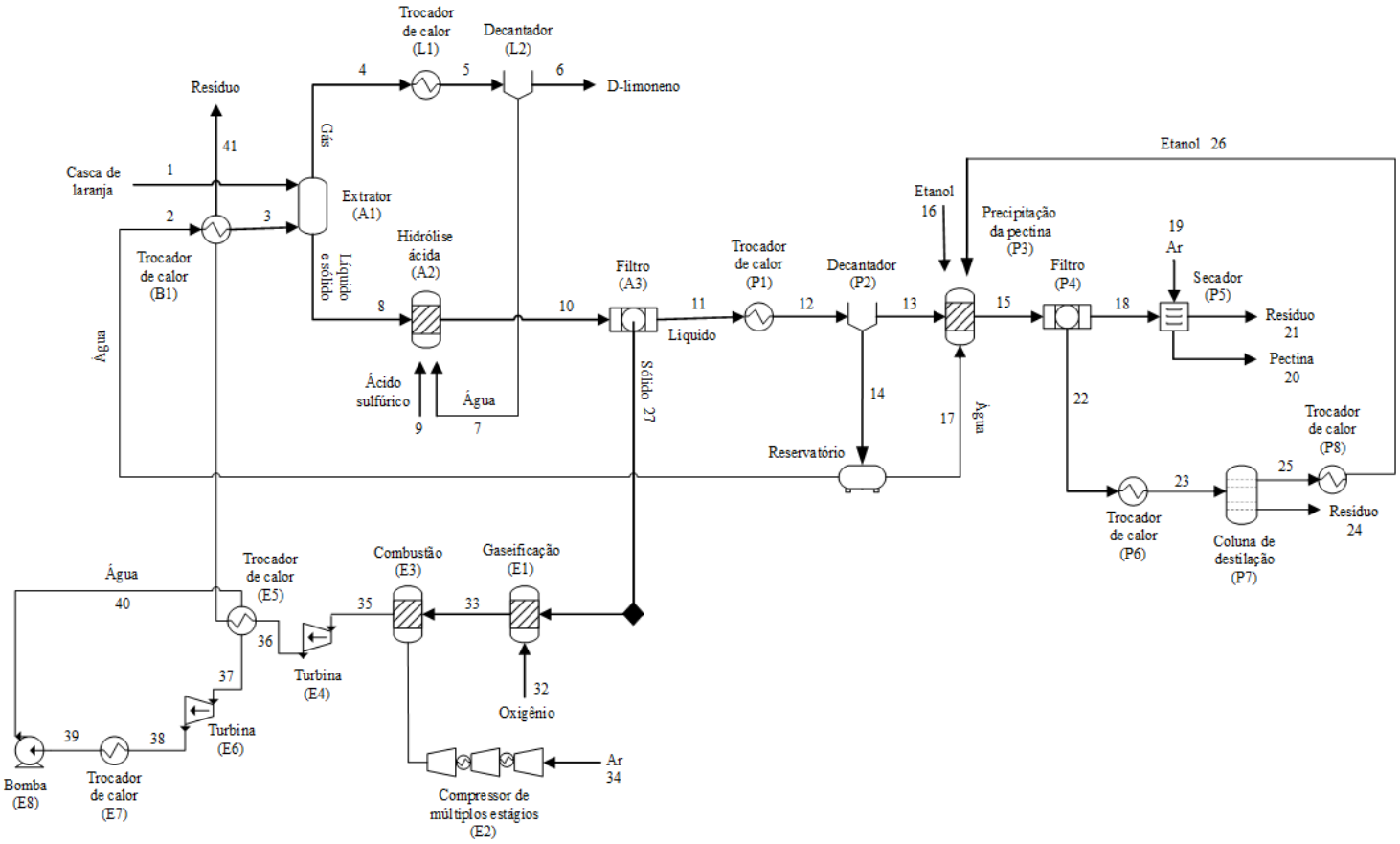
3.1.5. Energia

A energia é gerada pelo ciclo combinado com gaseificação de biomassa integrada (BIGCC). Nesse trabalho, o BIGCC foi simulado com base em dois processos: gaseificação dos sólidos obtidos após a hidrólise e conversão do calor contido no gás em trabalho por meio de um ciclo similar ao ciclo Rankine. O fluxograma da biorrefinaria proposta está disponível na Figura 12.

As fases aquosa e sólida oriundas da etapa de extração foram hidrolisadas com ácido sulfúrico diluído (0,5% v/v) a 150 ºC. Posteriormente, a fase sólida foi separada da líquida, utilizando um filtro. Os sólidos remanescentes foram utilizados como

insumo para a etapa de gaseificação. A gaseificação consiste na oxidação térmica parcial da biomassa, em um ambiente com baixo oxigênio, produzindo gás de síntese, mistura gasosa composta principalmente por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos. Nessa etapa ocorrem uma série de reações químicas complexas, incluindo pirólise rápida, oxidação parcial de produtos de pirólise, gaseificação do carvão, conversão do alcatrão e hidrocarbonetos (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010).

Figura 12– Fluxograma da biorrefinaria capaz de produzir D-limoneno, pectina e energia (caso B).



Fonte: Autoria própria.

No Aspen Plus foram utilizadas quatro etapas para simular o processo de gaseificação. De forma similar ao processo de digestão anaeróbia, primeiro as cinzas foram separadas matematicamente dos demais componentes sólidos; e em seguida, a celulose, a hemicelulose, a lignina e a pectina sólida foram decompostas em O_2, H_2 e C. Os sólidos oriundos dessa etapa foram misturados com a corrente contendo o agente de gaseificação (O_2). A vazão mássica da corrente de oxigênio foi definida

como sendo 15% do valor da corrente de sólidos. A proporção foi determinada com o auxílio da ferramenta de análise de sensibilidade disponível no Aspen Plus. Essa análise consiste na variação de parâmetros de entrada do processo, previamente especificados, capazes de alterar o comportamento das variáveis de saída. Por último, a gaseificação foi simulada.

No reator de gaseificação as principais variáveis (pressão, temperatura, densidade e concentração) são interdependentes e variam em cada ponto no tempo e no espaço. Devido à complexidade inerente da gaseificação, o modelo de equilíbrio termodinâmico estequiométrico foi utilizado, uma vez que a composição do gás de síntese foi estimada com base nas seguintes hipóteses: os compostos reagem em condições de mistura perfeita, por um período de tempo infinito e apenas as reações essenciais (Equações de 5 a 13) foram consideradas (BARUAH; BARUAH, 2014; DARMAWAN et al., 2017). A temperatura (1100 ºC) e pressão (20 bar) de operação do gaseificador foram determinadas com base na análise de sensibilidade, metodologia usada para definir os valores ótimos desses parâmetros.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (5)$$

$$C + 2\ H_2 \rightarrow CH_4 \quad (6)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO \quad (7)$$

$$C + 0.5\ O_2 \rightarrow CO \quad (8)$$

$$H_2 + 0.5\ O_2 \rightarrow H_2O \quad (9)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \rightarrow CO_2 \quad (10)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (11)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (12)$$

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \quad (13)$$

Uma corrente de ar ambiente, com vazão mássica 2,88 vezes maior que a do gás de síntese, foi comprimida até 11,38 bar e junto com o gás de síntese seguiu para a combustão, realizada a 20 bar e 1126,85 ºC. Em seguida, uma turbina a gás foi usada para produzir trabalho de eixo a partir dos gases de exaustão da combustão. Após essa etapa, a corrente gasosa ainda apresenta elevadas temperatura e poder calorífico, 631,75 ºC e 0,15 MJ/kg, respectivamente. Dessa forma, optou-se por integrar à gaseificação um ciclo combinado à base de turbina a vapor, com o objetivo de aproveitar o calor residual presente no gás proveniente da combustão.

O calor da corrente gerada após a turbina foi utilizado para aquecer a corrente de água que participa do ciclo combinado e pré-aquecer a corrente de água que entra no extrator. O vapor superaquecido a alta pressão formado no trocador de calor é usado para produzir energia adicional na turbina a vapor. Posteriormente, o vapor é totalmente condensado na temperatura de 90 ºC no trocador de calor e sua pressão aumentada de 2 para 33 bar na bomba. A água líquida é enviada novamente para o trocador de calor para ser transformada em vapor superaquecido continuando o ciclo. Os modelos dos blocos de simulação, as respectivas condições de operação e as referências usadas em cada etapa foram agrupadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados referentes a produção de energia.

Etapas	Sigla	Bloco	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Referências
Separação das cinzas	E1	Spe	-	-	Darmawan et al. (2017); Prestipino et al. (2017)
Decomposição da biomassa	E1	Spe	-	-	Darmawan et al. (2017)
Adição do oxigênio	E1	RStoic	150	1	Darmawan et al. (2017); Prestipino et al. (2017)
Gaseificação	E1	Mixer	-	-	Dávila et al. (2015); Prestipino et al. (2017)
Compressão do ar em multiestágios	E2	Rgibbs	1100	40	Arabkhalaj et al. (2016)
Combustão	E3	Compr	-	11,38	Arabkhalaj et al. (2016);
Expansão do gás	E4	Rgibbs	1126,85	20	Prestipino et al. (2017)
Aquecimento da água	E5	Compr	-	1,74	Arabkhalaj et al. (2016)
Comprenssão do vapor	E6	HeatX	247	-	Arabkhalaj et al. (2016)
Resfriamento	E7	Compr	-	7	Arabkhalaj et al. (2016)
Bombeamento	E8	Heater	90	2	Arabkhalaj et al. (2016); Darmawan et al. (2017)

Fonte: Autoria própria.

3.2. Métricas

Métricas ambientais e econômicas foram utilizadas como ferramenta complementar à etapa de simulação computacional com o objetivo de auxiliar na tomada de decisão acerca de qual biorrefinaria (caso A ou caso B) é mais vantajosa do ponto de vista econômico e ambiental.

3.2.1. Métrica ambiental

A planilha de aspectos e impactos ambientais foi a ferramenta utilizada para fundamentar a decisão a respeito das rotas de aproveitamento das cascas de laranja que são conceitualmente mais viáveis ambientalmente. A metodologia consiste na análise técnica qualitativa e quantitativa para caracterizar e avaliar os efeitos das correntes materiais e energéticas que entram e saem dos processos de reaproveitamento das cascas de laranja (SÁNCHEZ, 2006). O objetivo é converter as informações dos balanços de massa e energia em efeitos ambientais potenciais, resultando em uma estimativa qualitativa dos impactos ambientais relacionados aos processos.

A metodologia de construção da planilha de aspectos e impactos se baseou no fluxograma conceitual de processo; a partir desse fluxograma, foram elencados os aspectos ambientais observados nas rotas de aproveitamento. Os aspectos referentes às entradas e saídas (concentração, vazão, fluxo e tipo de substância) foram identificados de acordo com a natureza das correntes e subdivididos em matérias-primas, utilidades, emissões atmosféricas e geração de efluentes líquidos.

A segunda etapa do processo consistiu na quantificação da manifestação de cada impacto, partindo do pressuposto de que não existe nenhuma forma de controle. Os impactos podem se manifestar nas entradas como uso de recursos naturais e nas saídas como contaminações do ar, águas, solo e águas subterrâneas. Nesse trabalho, os impactos ambientais foram avaliados com base nos aspectos em termos de severidade, abrangência e probabilidade de ocorrência, conforme as categorias abaixo (CRISTINA; SALAMI, 2013; OLIVEIRA; SILVA, 2016; POTRICH; TEIXEIRA; FINOTTI, 2007; SEIFFERT, 2008):

i. Severidade:

A severidade é função da quantidade (massa) e da toxicidade (composição) do aspecto, corresponde ao grau de intensidade do impacto considerando a capacidade do meio ambiente de suportar ou reverter às consequências do impacto, restabelecendo-se a sua condição original. Para cada tipo de aspecto, consumo de matérias-primas, utilidades, emissões atmosféricas e geração de efluentes líquidos foi feita uma tabela baseada nas correntes materiais e energéticas obtidas na simulação dos processos de beneficiamento.

Tabela 8 – Valores de referência para a severidade: geração de efluentes líquidos.

Porcentagem da vazão total gerada	Vazão (kg/s)	Severidade
0 - 33	0 - 7,92	1
33 - 66	7,92 - 15,85	2
66 - 100	15,85 - 24,01	3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Valores de referência para a severidade: emissões atmosféricas.

Tipo emissões atmosféricas	Severidade
Material particulado, poeira e fuligem	3
Gases de combustão (CO_x, SO_x, NO_x)	2
Compostos orgânicos voláteis (COVs)	3
Gases refrigerantes restritivos (CFCs e homólogos)	2
Gases refrigerantes não restritivos	1
Odores	1
Amônia	3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Valores de referência para a severidade: consumo de utilidades (energia).

Porcentagem do fluxo total consumido	Fluxo (MW)	Severidade
0 - 15	0 - 133,77	1
15 - 30	133,77 - 267,55	2
30 - 100	267,55 - 891,82	3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11– Valores de referência para a severidade: consumo de utilidades (ar).

Porcentagem da vazão total consumida	Vazão (kg/s)	Severidade
0 - 10	0 - 2,50	1
10 - 50	2,50 - 12,52	2
50 - 100	12,52 - 25,03	3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 – Valores de referência para a severidade: consumo de matérias primas e auxiliares.

Porcentagem da vazão total consumida	Vazão (kg/s)	Severidade*
0 - 50	0 - 2,71	1
50 - 100	2,71 - 5,42	2

*Apenas dois níveis de severidade foram considerados visto que a vazão mássica máxima é 4,4 e 4,6 vezes inferior se comparado com as vazões máximas de geração de efluentes líquidos e consumo de ar, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

ii. Abrangência

A abrangência avalia a extensão dos impactos ambientais. A classificação da abrangência em local, regional e global é realizada conforme a Tabela 13.

Tabela 13 – Níveis de abrangência dos impactos ambientais.

Global: impacto que excede o limite do estado ou país, com potencial de afetar qualidade ambiental global
Depleção da camada de ozônio
Chuva ácida
Efeito estufa (aquecimento global)
Poluição do ar pelas emissões dos veículos
Regional: impacto que ocorre dentro do estado ou região
Desmatamento
Redução da biodiversidade
Consumo de recursos naturais
Contaminação por água potável
Poluição da água por resíduos industriais
Poluição da água por estações de tratamento de resíduos
Poluição da água por estações de tratamento
Contaminação da costa do mar
Local: excede os limites da empresa, causando incômodo à comunidade
Desmatamento
Redução da biodiversidade
Consumo de recursos naturais
Erosão do solo
Poluição da água por derramamento de óleo
Contaminação do solo por resíduos de defensivos agrícolas (herbicidas, pesticidas e outros)
Poluição de áreas devido ao despejo de resíduos sólidos (ativos ou inativos)
Eliminação de resíduos não perigosos
Radiação de resíduos nucleares
Alteração da qualidade do ar por ruído ou vibração
Alteração da qualidade do ar por emissão de materiais particulados

Fonte: Modificado de Seiffert (2008).

iii. Probabilidade de ocorrência

A probabilidade de ocorrência como o próprio nome diz corresponde à chance de acontecer eventos que promovam danos ao meio ambiente. Atribui-se: (1) situações improváveis; (2) situações prováveis de ocorrer; (3) risco iminente de ocorrência. Neste trabalho foi desenvolvido o projeto conceitual da biorrefinaria de casca de laranja, os processos foram simulados com base em hipóteses. Dessa forma, assumiu-se que todas as situações são prováveis de ocorrer visto que em situações normais os processos acontecerão de forma contínua.

Usando a categorização feita para a severidade, abrangência e probabilidade de ocorrência, é possível obter a importância do impacto, conforme a expressão a seguir:

$$I = (S+A)\times P \tag{14}$$

em que S representa a severidade do impacto, A a sua abrangência e P a probabilidade de ocorrência. De acordo com a pontuação atingida atribui-se: D (desprezível), M (moderado) e C (crítico) para intervalos de 0-4, 5-8 e 9-12, respectivamente, conforme metodologia descrita em Seiffert (2008).

3.2.2. Métrica econômica

A receita foi a métrica econômica utilizada para avaliar de forma preliminar a viabilidade econômica das biorrefinarias (casos A e B) proposta neste trabalho. O cálculo da receita analisou o faturamento bruto das biorrefinarias com base na estimativa das vendas dos produtos ao longo de um ano. A partir da simulação das superestruturas foi possível determinar os balanços de massa e energia das correntes dos processos. Portanto, as vazões e composições dos químicos produzidos, bem como os fluxos de energia gerados como produtos nas rotas de beneficiamento puderam ser determinados. Assumindo que a biorrefinaria opera 8000 horas por ano, a receita referente a cada produto foi determinada com base na Equação 15 (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015; LOHRASBI et al., 2010).

$$R = Q\times t\times P \tag{15}$$

em que R (US$) é a receita, Q (kg/h ou kW) a vazão, t (h) o tempo de operação da fábrica e P (US$/kg ou US$/kWh) o preço de venda dos produtos. Na Tabela 14 encontram-se disponíveis os preços para o D-limoneno, pectina, biometano, energia e ração animal, além das respectivas referências. A receita obtida com a venda da ração animal foi calculada para critério de comparação com os demais produtos.

Tabela 14 – Preço de venda dos produtos.

Produto	Preço	Referências
D-limoneno	15 US$/kg	Ultra International B.V. (2019); Alibaba (2019a)
Pectina	21 US$/kg	Pharmacompass (2019); Chembid (2019); Alibaba (2019b)
Energia	0.19 US$/kWh	GlobalPetroPrices (2019)
Biometano	0.07 US$/kWh	Batista et al. (2018)
Ração	0.11 US$/kg	Cutrale (2019); MFRural (2019)

Fonte: Autoria própria.

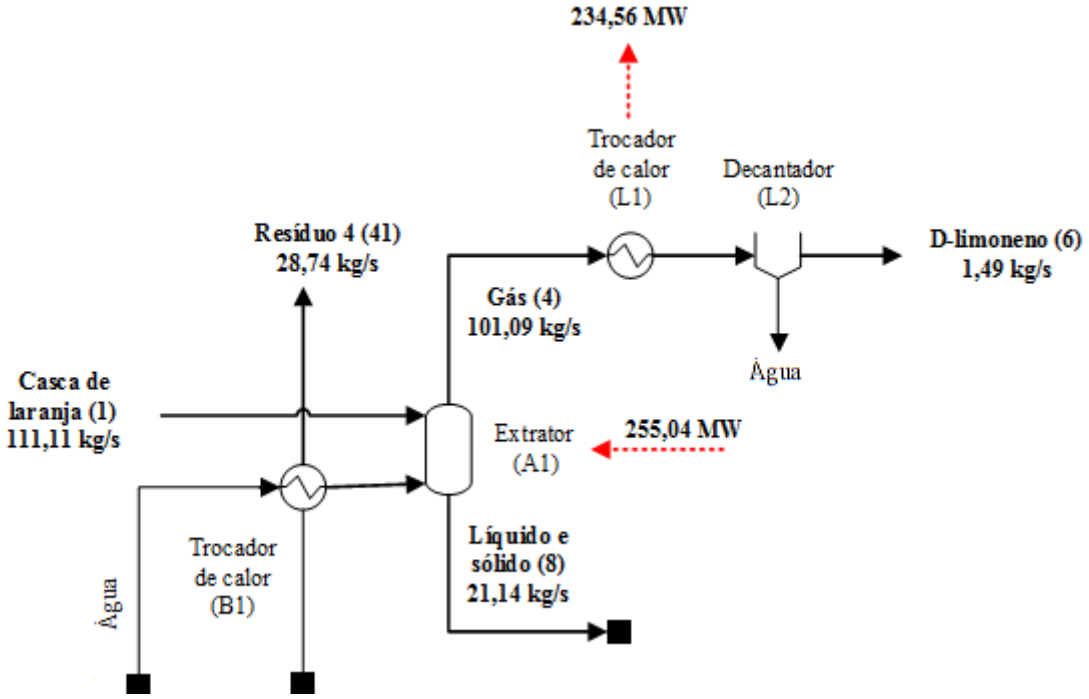
4. RESULTADOS

4.1. Produtos

4.1.1. D-Limoneno

O fluxograma do processo de produção de D-limoneno contendo as principais correntes energéticas está disponível na Figura 13. Observa-se que a etapa de extração é a única que demanda energia. A corrente de água é aquecida com o calor sobressalente dos gases da combustão. Dessa forma, é necessário que sejam fornecidos 20,48 MW de energia ao processo para que ocorra a produção do D-limoneno.

Figura 13 – Principais correntes mássicas e energéticas da produção de D-Limoneno.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 apresenta as principais correntes materiais do processo de produção do D-limoneno, e na Tabela 15 encontram-se os valores das vazões totais e por componente (D-limoneno) dessas correntes.

Tabela 15 – Vazões totais e por componente (D-Limoneno) do processo.

Número da corrente	Vazão (kg/s)	Vazão de D-limoneno (kg/s)
1	111,11	1,67
4	101,09	1,41
6	1,49	1,41
8	21,14	0,26

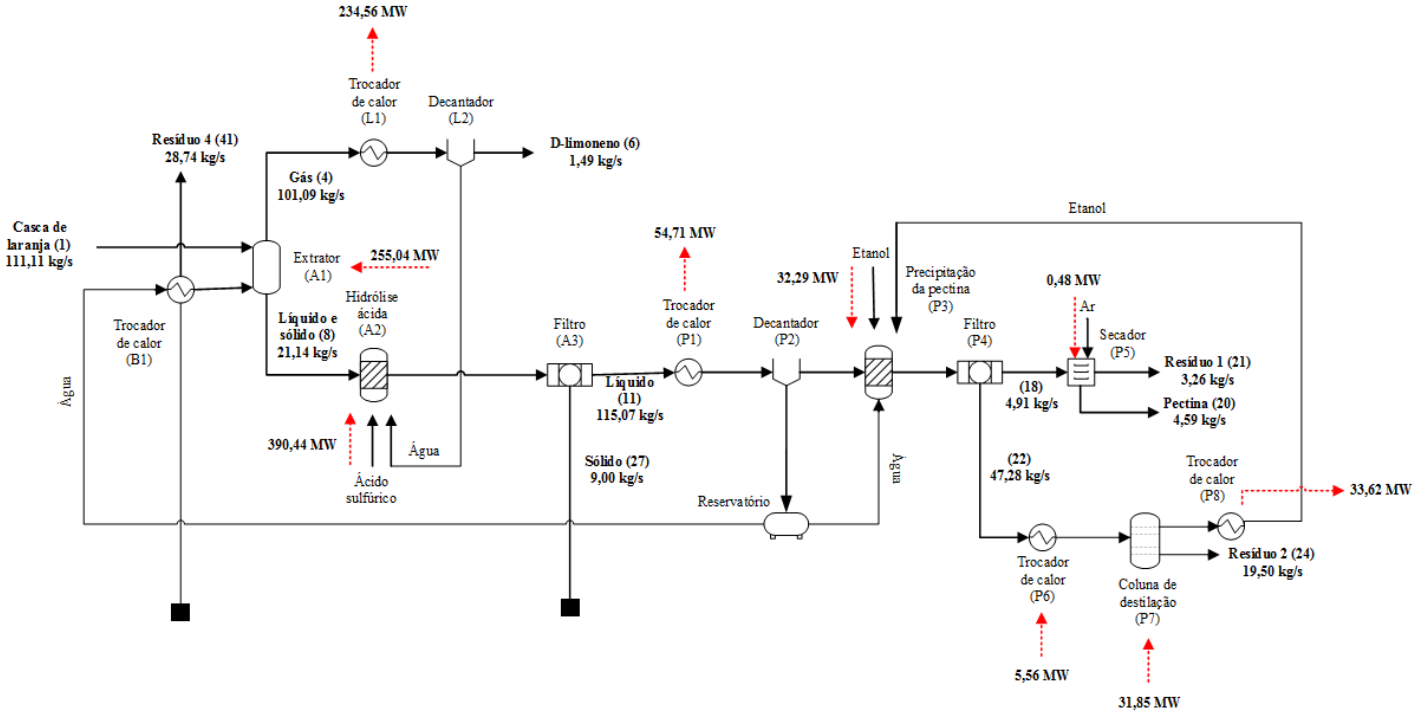
Fonte: Autoria própria.

O D-limoneno produzido apresentou 94,4% de pureza, valor similar (94,9%) ao obtido por Salazar e Alzate (2011). O rendimento alcançado na simulação foi de 84,3%. Salazar e Alzate (2011) e Pourbafrani *et al.* (2010) obtiveram rendimentos iguais a 54,8% e 64,6% respectivamente. Pourbafrani *et al.* (2010) extraem o D-limoneno em uma etapa de hidrólise com ácido sulfúrico diluído, método diferente do proposto nesse trabalho. Salazar e Alzate (2011) usam extração com vapor de água nas mesmas condições utilizadas neste trabalho. Embora essas etapas sejam iguais, os autores adicionaram duas etapas a mais no processo de produção: desidratação do D-limoneno com sulfato de sódio anidro e filtração. Apesar de os rendimentos divergirem em 20%, a vazão final de produto está na mesma ordem de grandeza: 12,65 g de D-limoneno/kg de casca de laranja e 8,22 g de D-limoneno/kg de casca de laranja foram obtidos na simulação e por Salazar e Alzate (2011), respectivamente.

4.1.2. Pectina

As principais correntes de massa e energia referentes ao processo de produção de pectina encontram-se na Figura 14. A partir do balanço de energia é possível constatar que o processo consome 460,62 MW e libera 88,33 MW, requerendo 372,29 MW de energia líquida para ser realizado. A etapa que mais demanda energia é a hidrólise, consumindo 85% (390,44 MW) de toda energia fornecida para mantar a temperatura em 150 ºC. Entretanto, vale ressaltar que esta etapa é comum aos processos de produção da pectina, biometano e energia.

Figura 14– Principais correntes mássicas e energéticas da produção de pectina.



Fonte: Autoria própria.

As vazões das principais correntes do processo de produção da pectina estão disponíveis na Tabela 16.

Tabela 16 – Vazões totais e por componente (pectina) das principais correntes do processo.

Número da corrente	Vazão (kg/s)	Vazão de pectina (kg/s)
1	111,11	6,84
4	101,09	0
8	21,14	6,84
11	115,07	5,71
18	4,91	4,43
20	4,59	4,43
21	3,26	0
22	47,28	0
24	19,50	0

Fonte: Autoria própria.

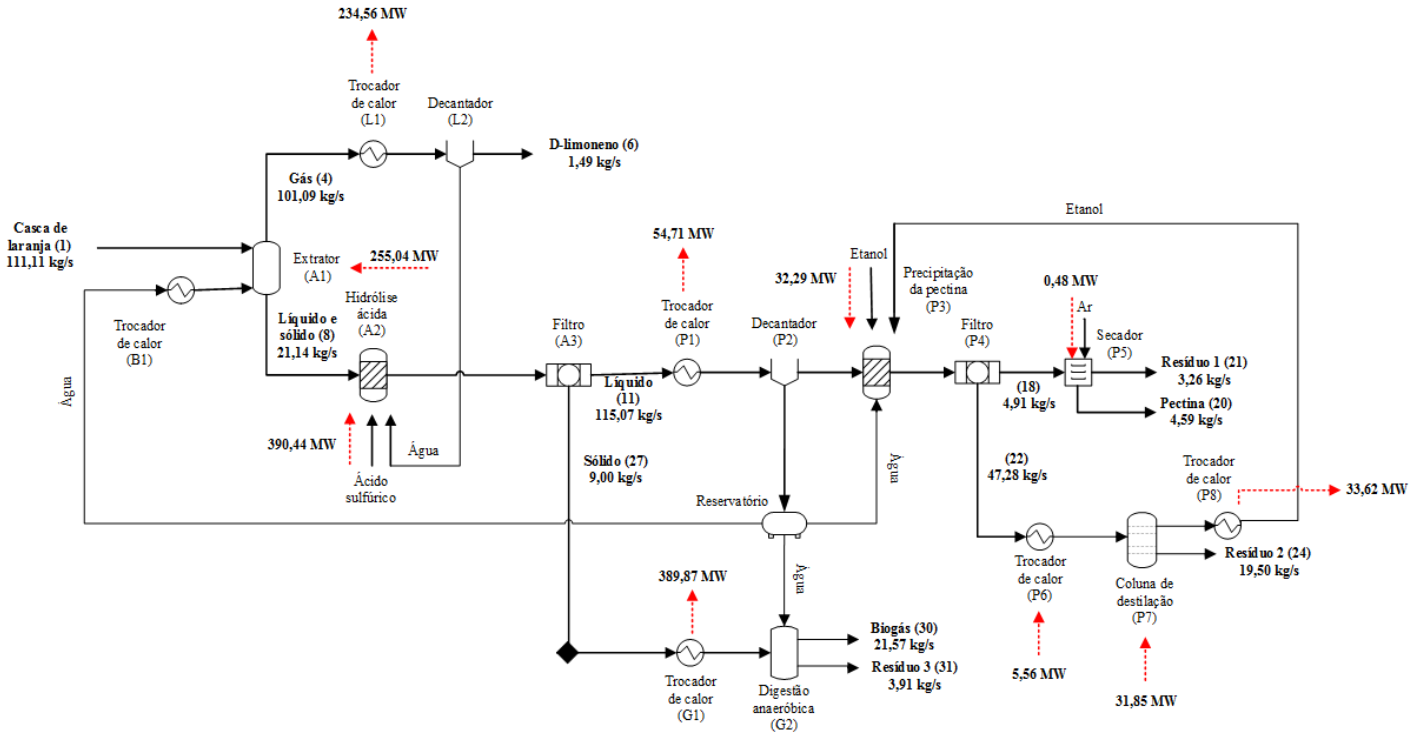
O rendimento de pectina obtido no processo foi de 64,8%. Salazar e Alzate (2011) apresentaram rendimento de 65,0% mesmo utilizando ácido cítrico diluído na

etapa de hidrólise, composto diferente do usado na simulação deste trabalho. A pureza obtida para a pectina foi de 96,5%, valor similar (95,0%) ao apresentado por Pourbafrani et al. (2010). Apesar do processo simulado nesse trabalho ter sido desenvolvido com base em dois trabalhos com etapas de hidrólise e precipitação distintas, os valores referentes ao rendimento e a pureza são comparáveis, o que corrobora para validação do modelo de simulação apresentado.

4.1.3. Biometano

O fluxograma da biorrefinaria contendo as produções de D-limoneno, pectina e biometano (caso A) está disponível na Figura 15. A partir do balanço de energia referente ao processo de produção do biometano é possível constatar que dentre todos os processos simulados, esse é o que demanda menos energia, librando 389,87 MW. O biometano obtido a partir do biogás pode ser utilizado como fonte de energia para o processo, reduzindo a demanda energética da planta.

Figura 15– Principais correntes mássicas e energéticas da produção de biometano.



Fonte: Autoria própria.

O biogás produzido apresentou rendimento de 0,60 L/g sólidos voláteis totais, valor na mesma ordem de grandeza (0,46 L/g sólidos voláteis totais) ao obtido

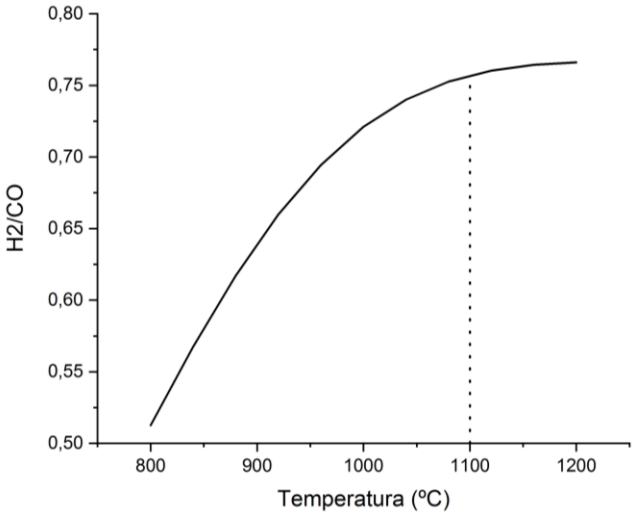
experimentalmente por Zema et al. (2018) em um reator semi-contínuo em escala piloto. Os sólidos voláteis totais se referem aos sólidos voláteis que apresentam possibilidade de serem biotransformados. Os sólidos voláteis totais foram estimados com base na diferença da quantidade de sólidos totais introduzidos no reator e os sólidos fixos remanescentes após o processo de digestão anaeróbia.

As quantidades de metano e dióxido de carbono presentes no biogás são iguais a 46,21% e 45,91% em base molar respectivamente. Na literatura os valores típicos para o teor de metano no biogás são de 50% a 75%, enquanto de dióxido de carbono a faixa varia de 30 a 50%. A composição do biogás obtida na simulação está em concordância com o reportado na literatura para biogás oriundo de biomassa (AL-RUBAYE et al., 2017). No processo de produção do biogás é importante salientar o uso do biometano como potencial fonte de energia para utilização no próprio processo. A partir da vazão mássica do biometano obtido na simulação e do seu poder calorífico, estimou-se que 52,38 MW de energia podem ser gerados.

4.1.4. Energia

Na etapa de gaseificação foi utilizada a análise de sensibilidade disponível no software Aspen Plus. No caso da gaseificação foram avaliados os impactos da temperatura, pressão e vazão de oxigênio na composição do gás de síntese, especificamente na razão H_2/CO. A Figura 16 apresenta a variação da razão de H_2/CO com a temperatura.

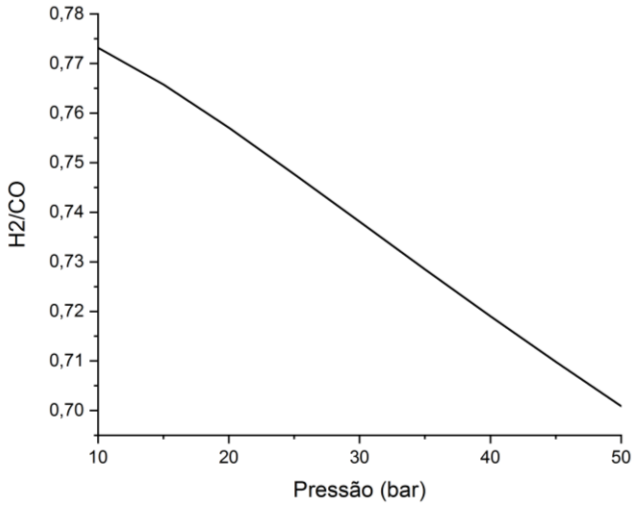
Figura 16– Análise de sensibilidade relativa à variação da temperatura na gaseificação.



Fonte: Autoria própria.

Com base na análise de sensibilidade, pode-se identificar graficamente os parâmetros de entrada que otimizam a composição do gás de síntese. Observa-se na Figura 16 que a partir de 1100 ºC a razão de H_2/CO começa a se estabilizar, não apresentando aumento significativo, por esse motivo a temperatura de 1100 ºC foi escolhida para a etapa de gaseificação. Dávila et al. (2015), Galvagno et al. (2016) e Prestipino et al. (2017) estudaram a gaseificação da casca de laranja descartada na indústria de suco de laranja. Segundo os autores, a temperatura utilizada na etapa de gaseificação não foi superior a 800 ºC, temperatura diferente da usada na simulação proposta (1100 ºC). Embora exista diferença neste parâmetro, é importante ressaltar que o conteúdo introduzido no reator é diferente. Neste trabalho, foi utilizada a casca da laranja após as etapas de extração do D-limoneno e hidrólise dos sólidos com ácido sulfúrico diluído. Na gaseificação, portanto, o resíduo já havia perdido uma quantidade significativa de carbono, situação diferente da estudada pelos outros autores, em que a gaseificação foi feita diretamente com as cascas de laranja.

Figura 17– Análise de sensibilidade relativa à variação da pressão na gaseificação.

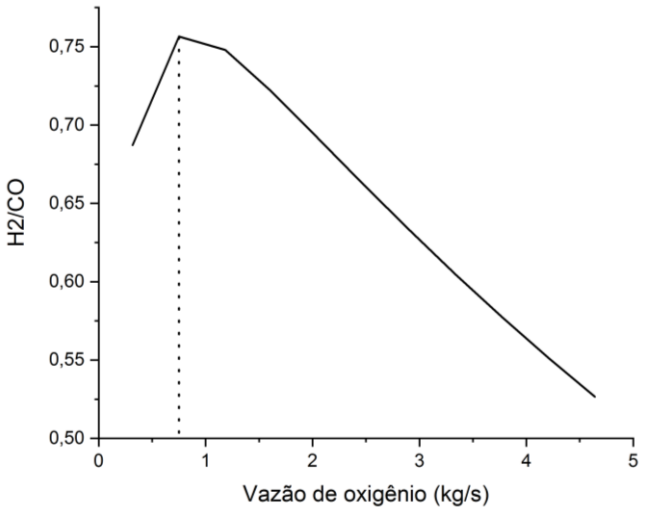


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 pode-se analisar os efeitos da pressão na razão de H_2 e CO, parâmetro escolhido para avaliar a qualidade do gás se síntese gerado. A razão entre os componentes se comporta de forma linear com o aumento da pressão. O valor de 11 bar foi escolhido como ótimo para pressão de operação da gaseificação, uma vez que é a mesma pressão na qual ocorre a etapa seguinte (combustão). A análise de sensibilidade começou em 10 bar devido a necessidade de operar a gaseificação e a

combustão sob altas pressões, em virtude da utilização dos gases de exaustão para geração de energia elétrica pela turbina a gás.

Figura 18 – Análise de sensibilidade relativa à variação da vazão de oxigênio na alimentação da gaseificação.



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 18 pode-se verificar o comportamento da razão de H_2 / CO com base na variação da vazão de alimentação do oxigênio no gaseificador. Observa-se que a razão H_2/CO atingiu o máximo próximo da vazão de 0,75, valor utilizado na simulação. O agente gaseificante usado neste trabalho é diferente do agente de gaseificação usado na literatura de referência. Galvagno et al. (2016) utilizaram ar como agente gaseificador e razão de ar e resíduo igual a 2. Prestipino et al. (2017) também usaram ar, porém a razão de ar e resíduo ótima adotada foi de 1,25. O agente gaseificante usado nesse trabalho foi o oxigênio e a razão ótima de O_2 e casca de laranja empregada foi igual a 0,15. Embora, o custo associado ao uso e aquisição do ar como agente gaseificante seja inferior ao oxigênio, o gás de síntese produzido com o ar apresenta uma maior quantidade de impurezas. Além disso, o uso do oxigênio como agente gaseificador produz um gás de síntese com maior conteúdo energético (SOLARTE-TORO; CHACÓN-PÉREZ; CARDONA-ALZATE, 2018).

A quantidade de agente gaseificador usada na simulação é inferior à utilizada em outros estudos da área (GALVAGNO et al., 2016; PRESTIPINO et al., 2017). Porém, quando comparado com a gaseificação de carvões com alta ou baixa quantidade de cinzas, os valores são similares. Arabkhalaj et al. (2015) usaram ar como agente gaseificador nas proporções de 0,5 e 0,9 para a gaseificação dos carvões de alto e baixo teor de cinzas respectivamente. Observa-se na Figura 18 que à medida que a

quantidade de oxigênio aumenta, a razão H_2/CO diminui, mostrando que quando há maior disponibilidade de O_2, a combustão do resíduo é favorecida em detrimento da gaseificação.

A composição do gás de síntese e do gás proveniente da etapa de combustão encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição do gás de síntese e do gás de combustão

	H_2 (% mol)	**CO (% mol)**	**CH_4 (% mol)**	**CO_2 (% mol)**	**H_20 (% mol)**	**N_2 (% mol)**
Gás de síntese	40,08	52,95	0,85	2,41	3,72	-
Gás de combustão	0,83	0,00	0,00	24,69	19,15	55,33

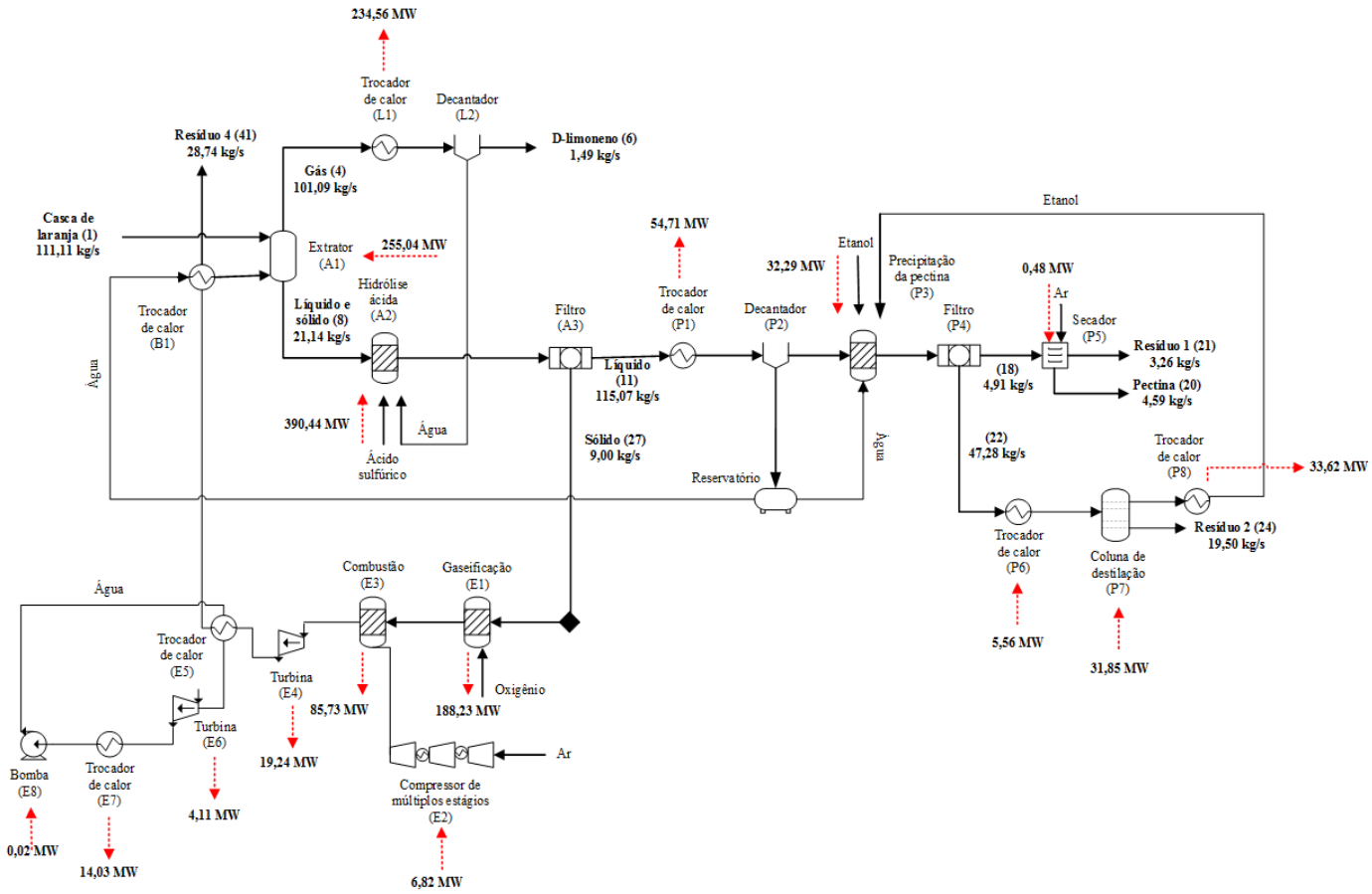
Fonte: Autoria própria.

O gás de síntese obtido na simulação apresentou composição similar ao apresentado por Solarte-Toro et al. (2018). Segundo estes autores, o gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa apresenta menor porcentagem de hidrogênio quando comparado com a de monóxido de carbono, a razão molar entre H_2/CO assume valores típicos entre 0,5 e 0,73 e as porcentagens de CH_4 e CO_2 representam em média 2,5% e 10% da composição do gás respectivamente. A razão H_2/CO obtida foi igual a 0,76, valor próximo ao máximo esperado (0,73) para gases de síntese obtidos a partir de biomassa. O valor de aquecimento do gás de síntese (12,13 MJ/Nm³) também está de acordo com a faixa esperada de 12 a 28 MJ/Nm³ (SOLARTE-TORO; CHACÓN-PÉREZ; CARDONA-ALZATE, 2018).

O fluxograma da biorrefinaria capaz de produzir D-limoneno, pectina e energia (caso B) de forma simultânea encontra-se na Figura 19. A partir das correntes energéticas do processo de produção de energia é possível calcular o calor requerido ou produzido em cada etapa. O gás oriundo da combustão possui 11 bar de pressão, 1126 ºC e HHV igual a 0,15 MJ/kg, sendo utilizado para produção de trabalho de eixo na turbina posterior a combustão. Nessa etapa, foram gerados 19,24 MW de energia. Após o processo, o gás apresentou as seguintes características: 1,74 bar e 631,75 ºC. Devido à alta temperatura da corrente, essa foi destinada a aquecer a água que participa do ciclo combinado. A água é aquecida de 90 para 550 ºC, reduzindo a temperatura do gás para 102,33 ºC. O vapor saturado foi utilizado como insumo na segunda turbina e produziu 4,11 MW de energia elétrica adicional. Darmawan et al.

(2017) utilizaram o licor negro para geração de energia em um ciclo combinado. Segundo os autores foram produzidos 13,9 MW e 4,3 MW nas turbinas a gás e a vapor respectivamente, valores similares aos obtidos nesse trabalho.

Figura 19 – Principais correntes mássicas e energéticas da produção de energia.



Fonte: Autoria própria.

4.2. Avaliação ambiental

A planilha de aspectos e impactos foi a ferramenta utilizada para avaliar os impactos ambientais decorrentes dos processos de reaproveitamento das cascas de laranja e os resultados encontram-se disponíveis na Tabela 18. A principal finalidade da planilha foi examinar as consequências futuras das ações propostas. Nesta avaliação preliminar dos potenciais de impacto dos processos de reaproveitamento das cascas de laranja, obtiveram-se as rotas mais suscetíveis a geração de danos ambientais. Em ordem decrescente de impacto estas rotas são as produções de pectina, energia, biometano e D-limoneno.

A partir da métrica ambiental realizada, a rota menos viável ambientalmente foi a produção de pectina. De uma forma geral, o consumo de utilidades e matérias-primas altera as condições do meio físico e biótico, podendo desencadear contaminações no solo e nos ambientes aquáticos. Entretanto, o aspecto mais crítico está relacionado com a geração de efluente líquido, composto por ácido sulfúrico, celulose, hemicelulose, pectina e D-limoneno que não é tratado. Dávila et al. (2015) apresentaram uma situação similar em que o resíduo líquido formado por etanol, ácido cítrico, celulose, hemicelulose, pectina e cinzas não pode ser reutilizado na etapa de hidrólise, tendo que ser descartado e consequentemente gerando um impacto ambiental maior para o processo (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015).

Embora o impacto para a produção da pectina tenha sido mais alto, foi incorporado ao processo um reciclo de etanol. Dessa forma, há uma redução de 99% do consumo de etanol, minimizando o aspecto e consequentemente o impacto associado ao composto. Outra observação é que na planilha de aspectos e impactos, a etapa de hidrólise é contabilizada apenas para o processo de produção de pectina, sendo que essa é uma operação comum às produções de energia e biometano.

A produção de energia elétrica por meio do ciclo combinado com gaseificação de biomassa integrada (BIGCC) foi a segunda rota com maior probabilidade de gerar impactos ao meio ambiente. A etapa de gaseificação libera grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO), gases que contribuem para o aquecimento global. Segundo Dávila et al. (2015) foi preferível não gerar energia elétrica a partir das cascas de laranja, reduzindo a biorrefinaria à produção integrada de pectina, p-cumeno e hidrogênio (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015). Negro et al. (2017) realizaram a análise do ciclo de vida (ACV) em dez processos de beneficiamento das cascas de laranja, incluindo geração de energia elétrica por processos térmicos. De acordo com os autores, a alta quantidade de energia demandada e a parcela dos gases liberados que contribuem para o aquecimento global impedem a sustentabilidade ambiental destes processos (NEGRO et al., 2017).

Tabela 18 – Tabela de aspectos e impactos para os processos de produção do D-limoneno, pectina, energia e biometano.

Planilha de identificação e avaliação de aspectos e impactos ambientais

Produto	Etapa	Aspecto ambiental	Vazão (kg/s)	Consumo de energia (MW)	Impacto ambiental	Severidade	Abrangência	Frequência	Resultado	Importância do impacto[1]
D-limoneno	Extração	Consumo de energia	-	255	Alteração do meio físico e biótico	2	2	2	8	M
	Hidrólise ácida	Consumo de matérias-primas (ácido sulfúrico, químico perigoso)	5,15	-	Acidificação do meio ambiente	2	2	2	8	M
		Consumo de energia	-	390,4	Alteração do meio físico e biótico	3	2	2	10	C
Pectina	Precipitação	Consumo de matérias-primas (etanol)	0,27	-	Contaminação do solo e/ou ambientes aquáticos	1	2	2	6	M
		Consumo de energia	-	32,3	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
	Secagem	Consumo de ar	2,94	-	Alteração do meio físico e biótico	2	2	2	8	M
		Emissão de gás de efeito estufa	3,26	-	Aquecimento global	2	3	2	10	C
	Aquecimento da corrente	Consumo de energia	-	5,6	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
	Destilação do etanol	Consumo de energia	-	78,6	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
		Geração de efluentes líquidos	19,50	-	Acidificação do meio ambiente	3	2	2	10	C
		Consumo de energia	-	122,9	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
Biometano	Digestão anaeróbia	Emissão de gás de efeito estufa	20,97	-	Aquecimento global	3	3	2	12	C
		Geração de efluentes líquidos	4,51	-	Alteração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas	1	2	2	6	M
	Gaseificação	Consumo de ar	0,99	-	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
Energia	Compressão do ar	Consumo de energia	-	7	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
		Consumo de ar	21,10	-	Alteração do meio físico e biótico	3	2	2	10	C
	Combustão	Emissão de gás de efeito estufa	28,46	-	Aquecimento global	2	3	2	10	C
	Bombeamento da água	Consumo de energia	-	0,02	Alteração do meio físico e biótico	1	2	2	6	M
Ração animal	-	Consumo de energia e ar; emissão de gás de efeito estufa	111,11	-	Alteração do meio físico e biótico; aquecimento global	3	3	2	12	C

A produção de biometano se mostrou ambientalmente mais viável se comparada com a rota de obtenção de energia elétrica, ambas utilizam como insumo os sólidos separados após a hidrólise. No geral, o processo de digestão anaeróbia é preferível ambientalmente se comparado com rotas termoquímicas, devido à menor contribuição para o aquecimento global (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015; POURBAFRANI et al., 2013). Dentre as rotas de beneficiamento da laranja que envolvem mono digestão ou co-digestão anaeróbia a mais viável ambientalmente é a que produz biometano a partir do biogás (NEGRO et al., 2017). O biometano pode ainda ser utilizado como fonte de energia para o processo. Essa alternativa, além de minimizar o consumo de energia da planta, converte o biometano em energia e garante a não emissão do gás na atmosfera, minimizando o seu impacto ambiental relacionado ao efeito estufa (THE OXFORD INSTITUTE FOR ENERGY STUDIES, 2017).

A produção de D-limoneno foi a rota mais viável ambientalmente. Os principais motivos foram o processo enxuto, a ausência de consumo de químicos e a não geração de efluentes. Os aspectos e os respectivos impactos ambientais gerados na fabricação da ração animal foram estimados de forma qualitativa e preliminar, uma vez que não há dados referentes às entradas e saídas do processo. A produção de ração animal consiste de quatro etapas: moagem, prensagem, secagem e peletização (TETRA PAK, 2018).

Na moagem e prensagem há consumo de energia, enquanto na secagem ar é consumido e gás de efeito estufa gerado. Os aspectos existentes são consumo de energia, ar e emissão de gás de efeito estufa, que geram alteração do meio físico, biótico e aquecimento global, respectivamente. A partir da Tabela 18, observa-se que os possíveis impactos ambientais produzidos na rota de ração animal foram maiores que os obtidos na produção de D-limoneno e igual aos gerados na rota de biometano.

4.3 Avaliação econômica

A análise econômica foi feita de forma preliminar a partir da avaliação das estimativas das receitas geradas pelos produtos propostos, considerando os preços de mercado atualmente disponíveis. As receitas obtidas para o D-limoneno, pectina, biometano e energia foram comparados com a provável receita proveniente da venda

de ração animal, rota tradicional de destino das cascas de laranja. Na Tabela 19 encontram-se as receitas de todos os produtos citados.

Tabela 19 – Estimativa da receita alcançada com a venda dos produtos.

Produto	Receita (milhões de US$/ano)
D-limoneno	643.7
Pectina	2776.0
Biometano	27.7
Energia	35.5
Ração animal	106.9

Fonte: Autoria própria.

A primeira etapa do sistema multi-produtos simulado foi a extração com vapor de água, vide Figura 12. A corrente de vapor proveniente do extrator foi destinada para produção de D-limoneno, a de líquido para a de pectina e os sólidos para a geração de biometano ou energia. Nesse trabalho foram propostas duas sugestões de biorrefinarias (casos A e B) para contrapor a rota tradicional de produção de ração animal peletizada (caso base). Independente do cenário a receita gerada foi no mínimo 3320 vezes superior gerada com a venda da ração.

Conforme mostrado na Tabela 19, a receita anual estimada pela venda de ração animal foi de 106,9 milhões de dólares, enquanto os casos A e B, biorrefinarias com produção de biometano ou energia geraram 3225,9 e 3233,2 milhões de dólares, respectivamente. Um dos principais motivos pela diferença da receita estimada entre os dois cenários e o caso base está relacionada ao preço de venda de cada produto. Enquanto, a ração animal é comercializada por 0,11 US$/kg, os preços cotados para o D-limoneno, pectina, biometano e energia elétrica foram de 15 US$/kg, 21 US$/kg, 0,07 US$/kWh e 0,19 US$/kWh, respectivamente (ALIBABA, 2019a, 2019b; BATISTA et al., 2018; CHEMBID, 2019; CUTRALE, 2019; GLOBALPETROPRICES, 2019; MFRURAL, 2019; PHAMARCOMPASS, 2019; ULTRA INTERNATIONAL B.V, 2019).

A pectina foi o produto que gerou a maior receita entre as opções de beneficiamento propostas. Dávila *et al*. (2015) calcularam a margem de lucro total da produção integrada de pectina, p-cumeno, hidrogênio e energia elétrica e concluíram que a rota de produção de pectina além de ser viável tecnicamente é a mais rentável, apresentando a maior margem de lucro.

As rotas de beneficiamento dos sólidos após a extração, geração de biometano ou energia elétrica, foram as que produziram as menores receitas. Dávila et al. (2015) não recomendam a produção de energia elétrica, pois de acordo com os autores a planta de gaseificação aumenta o custo de capital associado inviabilizando economicamente a geração de eletricidade. Lohrasbi et al. (2010) analisaram o custo de capital da produção de etanol, biogás, pectina e D-limoneno e alertam que o custo de investimento em capital fixo para a produção e melhoramento do biometano tem a maior contribuição dentre todas as rotas, podendo atingir 31% do total.

O intuito da viabilidade econômica preliminar foi utilizar o cálculo da receita como indício de que existem outras rotas de beneficiamento das cascas de laranja além das disponíveis na literatura que podem ser mais lucrativas do que produzir ração animal (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2015; LOHRASBI et al., 2010). Lohrasbi et al. (2010) analisaram a viabilidade econômica da produção integrada de etanol, biogás, pectina e D-limoneno a partir da casca de laranja. Enquanto, Dávila et al. (2015) avaliaram viabilidade econômica da biorrefinaria capaz de produzir pectina, p-cumeno, hidrogênio e energia elétrica. As biorrefinarias propostas neste trabalho (casos A e B) são sugestões de produções integradas, servindo para complementar a literatura existente e não impede de que outros arranjos possam ser definidos a partir dos sistemas multi-produtos apresentados.

A Tabela 20 apresenta os resultados das viabilidades ambiental e econômica para o D-limoneno, pectina, biometano, energia elétrica e ração animal.

Tabela 20 – Consequências ambientais e econômicas da produção dos diferentes produtos.

Dimensões	Dimensão			
	Econômica		Ambiental	
	Receita (mi US$/ano)	Ranking	Importância do impacto	Ranking
D-limoneno	643.7	2	8	1
Pectina	2776.0	1	70	5
Biometano	27.7	5	24	3
Energia elétrica	35.5	4	38	4
Ração animal	106.9	3	12[1]	2

[1] Cálculo aproximado

Fonte: Autoria própria.

A partir da Tabela 20 observa-se que nenhuma das rotas de beneficiamento das cascas de laranja conseguem atender o melhor desempenho financeiro e os menores

impactos ambientais simultaneamente. Em termos econômicos, a pectina seguida do D-limoneno são os produtos mais atrativos. A receita obtida pela venda da ração animal foi maior do que a gerada pelo biometano e pela energia elétrica. Entretanto, vale ressaltar que esse cenário corresponde ao uso da vazão total (111,11 kg/s) de casca de laranja para a produção de ração animal, e enquanto o biometano e a energia elétrica são produzidos a partir dos sólidos remanescentes da hidrólise, correspondente a vazão de 9 kg/s. Segundo Negro et al. (2017) a etapa de desidratação das cascas de laranja demanda muita energia, em torno de 1,7 MJ/kg o que encarece o processo, comprometendo a viabilidade econômica da rota (NEGRO et al., 2017).

Em relação à viabilidade ambiental, o D-limoneno foi o produto que gerou menor impacto, seguindo da ração animal, biometano, energia elétrica e pectina. A rota de produção de ração animal aparenta ser mais viável ambientalmente que os outros produtos propostos. Contudo, é importante destacar que na tabela de aspectos e impactos (Tabela 18) foi quantificada apenas a corrente de entrada das cascas de laranja, omitindo o uso da energia elétrica consumida pelo moinho de martelos, prensa hidráulica, secador e peletizadora. Além disso, não foi quantificada a quantidade de ar consumido e gás eliminado na etapa de secagem. Dessa forma, é razoável acreditar que a ração animal possa gerar mais impacto ambiental que outras rotas de beneficiamento, como por exemplo a produção de biometano.

A literatura reporta que sob a ótica de comercialização a ração apresenta desafios quanto ao seu uso na alimentação animal. O problema principal é o amargor característico da ração que torna o substrato pouco atraente para os ruminantes. Além disso, o baixo teor de proteínas presentes na ração requer o acréscimo de proteína na dieta para suprir a carência nutricional (CAPARRA et al., 2007; FEEDIPEDIA, 2019).

4. CONCLUSÕES

Com base no trabalho desenvolvido, as seguintes conclusões gerais podem ser indicadas:

- Os projetos conceituais das biorrefinarias de casca de laranja permitiram identificar as operações presentes nas rotas de beneficiamento e os balanços de massa e de energia referentes aos processos.
- A partir de 111,11 kg/s de casca de laranja podem ser produzidos 1,49 kg/s de D-limoneno, 4,59 kg/s de pectina, 52,38 MW de energia a partir do biometano e 23,35 MW de energia do ciclo combinado.
- Os rendimentos e as purezas dos químicos produzidos estão de acordo com a literatura, corroborando para a validação do modelo de simulação desenvolvido.
- Na gaseificação foi produzido um gás de síntese com composição química similar aos apresentados por outras biomassas.
- A quantidade de energia gerada no ciclo combinado com gaseificação de biomassa integrada (BIGCC) mostrou que é possível obter 0,21 MW por kg de casca de laranja.
- No processo de digestão anaeróbia foi produzido biogás com 46,21% de metano e 45,91% de dióxido de carbono. A partir do biometano é possível gerar 0,47 MW por kg de casca de laranja.
- Segundo a planilha de aspectos e impactos, os processos de reaproveitamento com maiores impactos ambientais foram as produções de pectina, energia, ração animal, biometano e D-limoneno, respectivamente.
- Em relação à viabilidade econômica os produtos que geram as maiores receitas foram a pectina, D-limoneno, ração animal, energia e biometano, respectivamente.
- Nenhuma das rotas de beneficiamento das cascas de laranja conseguiu atender o melhor desempenho financeiro e o menor impacto ambiental simultaneamente.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Explorar outras possibilidades de biorrefinarias que contemplem a produção de D-limoneno, visto que o produto é rentável e produz pouco impacto ambiental. Algumas sugestões de estruturas integradas são: 1) D-limoneno, pectina e ração animal; 2) D-limoneno e ração animal.
- Aprofundar a discussão de viabilidade ambiental por meio do uso de métricas ambientais quantitativas robustas, por exemplo ACV.
- Quantificar o custo de produção a partir dos custos de capital e operacional. Além disso, sugere-se que outras métricas econômicas comuns como preço mínimo de venda e valor presente líquido sejam analisadas.
- Otimizar e fazer a integração energética de uma ou mais rotas de beneficiamento das cascas de laranja sugeridas neste trabalho.
- Devido às incertezas inerentes aos parâmetros utilizados na simulação computacional e a dificuldade em se predizer os preços dos produtos no período do projeto, sugere-se que o risco seja quantificado por meio de análises de sensibilidade e de diferentes cenários de preços e parâmetros de custo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-RUBAYE, H. et al. Process Simulation of Two-Stage Anaerobic Digestion for Methane Production. **Biofuels**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2017.

ALIBABA, G. T. S. H. **D-limoneno**. Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/g/orange-d-limonene.html?src=sem_ggl&cmpgn=236969195&adgrp=19537176635&fditm=&tgt=dsa-19959388920&locintrst=&locphyscl=1001773&mtchtyp=b&ntwrk=g&device=c&dvcmdl=&creative=160710790250&plcmnt=&plcmntcat=&p1=&p2=&aceid=&positi>. Acesso em: 29 jul. 2019a.

ALIBABA, G. T. S. H. **Pectin**. Disponível em: <https://www.alibaba.com/showroom/pectin+price+1kg.html?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=pectin+price+1kg&isGalleryList=G>. Acesso em: 29 jul. 2019b.

ANDIAPPAN, V. et al. Synthesis of Sustainable Integrated Biorefinery via Reaction Pathway Synthesis: Economic, Incremental Enviromental Burden and Energy Assessment with Multiobjective Optimization. **AICHE Journal**, v. 61, n. 3, p. 857–866, 2015.

ARABKHALAJ, A.; GHASSEMI, H.; MARKADEH, R. S. Thermodynamic evaluation of integrated gasification combined cycle: Comparison between high-ash and low- ash coals. **International journal of energy research**, 2016.

AXELSSON, L. et al. Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.

AZAPAGIC, A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. **Trends in Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 1–4, 2014.

BARNES, D. et al. Combined sustainable biomass feedstock combustion, CO2/EOR, and saline reservoir geological carbon sequestration in Northern Lower Michigan, USA: Towards negative CO2 emissions. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2955–2962, 2011.

BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806–815, 2014.

BATISTA, G. et al. Biogás De Resíduos Agroindustriais : Panorama E Perspectivas Biogas From Agroindustrial Wastes : Panorama and Perspectives. **Departamento do Complexo Agroalimentar e de Biocombustíveis da Área de Indústria e Serviços do BNDES**, v. 47, p. 221–276, 2018.

BERNICAL, Q. et al. Sustainability assessment of an integrated high temperature steam electrolysis-enhanced biomass to liquid fuel process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 22, p. 7189–7195, 2013.

BIDDY, M. J. et al. The Techno-Economic Basis for Coproduct Manufacturing to

Enable Hydrocarbon Fuel Production from Lignocellulosic Biomass. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 6, p. 3196–3211, 2016.

BOUKROUFA, M. et al. Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 72–79, 2015.

CAMBERO, C.; SOWLATI, T. Assessment and optimization of forest biomass supply chains from economic, social and environmental perspectives - A review of literature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 62–73, 2014.

CAPARRA, P. et al. Solar-dried citrus pulp as an alternative energy source in lamb diets: Effects on growth and carcass and meat quality. **Small Ruminant Research**, v. 68, n. 3, p. 303–311, 2007.

OROZCO, D. et al. Process development and simulation of pectin extraction from orange peels. **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 86–98, 2015.

CHEALI, P. et al. Upgrading of lignocellulosic biorefinery to value-added chemicals: Sustainability and economics of bioethanol-derivatives. **Biomass and Bioenergy**, v. 75, p. 282–300, 2015.

CHEMBID. **Pectin**. Disponível em: <https://www.chembid.com/en/results/3/?q=pectin&filterCurrency=usd>. Acesso em: 29 jul. 2019.

CITROSUCO. **Estrutura consistente, global e estratégica, que proporciona agilidade, eficiência e qualidade em toda a cadeia de valor**. Disponível em: <http://www.citrosuco.com.br/cadeia-de-valor/fabrica.html>. Acesso em: 22 out. 2018.

CITRUSBR, A. N. DOS E. DE S. C. **Produtos e Subprodutos**. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/?ins=19>. Acesso em: 28 set. 2018.

CNA, C. DA A. E P. DO B. **Exportações de suco de laranja sobem 23% em julho**. Disponível em: <https://www.cnabrasil.org.br/noticias/exportacoes-de-suco-de-laranja-sobem-23-em-julho>. Acesso em: 24 set. 2018.

COLEMAN, A. M. et al. An integrated assessment of location-dependent scaling for microalgae biofuel production facilities. **Algal Research**, v. 5, n. 1, p. 79–94, 2014.

CORRELL, D.; SUZUKI, Y.; MARTENS, B. J. Logistical supply chain design for bioeconomy applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 66, p. 60–69, 2014.

CRISTINA, S.; SALAMI, S. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná Avaliação Dos Aspectos E Impactos Ambientais Dos Laboratórios Da Universidade Tecnológica Federal Do Paraná , Câmpus Campo Mourão , Como Ferramenta Para a Elaboração De Um Modelo De Sistema De Gestão Paraná , Câm. p. 1–90, 2013.

CUCEK, L. et al. Multi-period synthesis of optimally integrated biomass and bioenergy supply network. **Computers and Chemical Engineering**, v. 66, p. 57–70, 2014.

CUTRALE. **Produtos**. Disponível em: <http://www.cutrale.com.br/produtos.xhtml>. Acesso em: 22 out. 2018.

CUTRALE. **Produtos: Farelo**. Disponível em: <https://www.cutrale.com.br/farelo.xhtml>. Acesso em: 29 jul. 2019.

DARMAWAN, A. et al. Enhanced Process Integration of Entrained Flow Gasification and Combined Cycle: Modeling and Simulation Using Aspen Plus. **Energy Procedia**, v. 105, p. 303–308, 2017.

DÁVILA, J. A.; ROSENBERG, M.; CARDONA, C. A. Techno-economic and Environmental Assessment of p-Cymene and Pectin Production from Orange Peel. Waste and Biomass Val. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, n. 2, p. 253–261, 2015.

ERANKI, P. L. et al. The watershed-scale optimized and rearranged landscape design (WORLD) model and local biomass processing depots for sustainable biofuel production: Integrated life cycle assessments Pragnya. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2014.

FEEDIPEDIA, A. FEED RESOURCES INFORMATION SYSTEM. **Orange peel**. Disponível em: <https://www.feedipedia.org/search/node/orange peel>. Acesso em: 8 ago. 2019.

FIELD, J. L. et al. Distributed biochar and bioenergy coproduction: A regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 177–191, 2013.

GALVAGNO, A. et al. Analysis of an Integrated Agro-waste Gasification and 120 kW SOFC CHP System: Modeling and Experimental Investigation. **Energy Procedia**, v. 101, n. September, p. 528–535, 2016.

GEBRESLASSIE, B. H. et al. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking. **Computers and Chemical Engineering**, v. 50, p. 71–91, 2013.

GLOBALPETROPRICES. **Brazil Electricity prices**. Disponível em: <https://www.globalpetrolprices.com/Brazil/electricity_prices/>. Acesso em: 29 jul. 2019.

GONG, J.; YOU, F. Optimal design and synthesis of algal biorefinery processes for biological carbon sequestration and utilization with zero direct greenhouse gas emissions: MINLP model and global optimization algorithm. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1563–1579, 2014.

GOTA DOCE CITRUS. **Produtos**. Disponível em: <http://gotadoce.com/produtos/produtos/>. Acesso em: 22 out. 2018.

JOHN, I.; MUTHUKUMAR, K.; ARUNAGIRI, A. A review on the potential of citrus waste for D-Limonene, pectin, and bioethanol production. **International Journal of Green Energy**, v. 14, n. 7, p. 599–612, 2017.

KALINCI, Y.; HEPBASLI, A.; DINCER, I. Performance assessment of hydrogen production from a solar-assisted biomass gasification system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6120–6129, 2013.

KANTAS, A. B.; COBULOGLU, H. I.; BÜYÜKTAHTAKN, I. E. Multi-source capacitated lot-sizing for economically viable and clean biofuel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 94, p. 116–129, 2015.

KARSCHIN, I.; GELDERMANN, J. Efficient cogeneration and district heating systems in bioenergy villages: An optimization approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 305–314, 2015.

LASER, M. et al. Comparative analysis of effi ciency, environmental impact, and process economics for mature biomass refi ning scenarios Mark. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2014.

LEITAO, V. F. et al. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65–76, 2010.

LOHRASBI, M. et al. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7382–7388, 2010.

LÓPEZ, D. M. et al. Computer-Aided Economic Evaluation of Pectin Extraction from Cocoa Pod Husk (Theobroma cacao L.). **Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient**, v. 10, n. July, p. 131–138, 2017.

LÓPEZ, J. Á. S.; LI, Q.; THOMPSON, I. P. Biorefinery of waste orange peel. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 63–69, 2010.

MAMMA, D.; KOURTOGLOU, E.; CHRISTAKOPOULOS, P. Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2373–2383, 2008.

MAPA, M. DA A. P. E A. **Agropecuária puxa o PIB de 2017**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/agropecuaria-puxa-o-pib-de-2017>. Acesso em: 11 maio. 2018.

MARÍN, F. R. et al. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems. **Food Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 319–324, 2002.

MARÍN, F. R. et al. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. **Food Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 736–741, 2007.

MARTOS, M. V. et al. Chemical composition of mandarin (c. reticulata l.), grapefruit (c. paradisi l.), lemon (c. limon l.) and orange (c. sinensis l.) essential oils. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 12, n. 2, p. 236–243, 2009.

MFRURAL. **Alimentos para Nutrição Animal: Polpa Cítrica**. Disponível em: <https://www.mfrural.com.br/produtos.aspx?categoria2=182&nmoca=alimentos-para-nutricao-animal-polpa-citrica>. Acesso em: 29 jul. 2019.

MURALI, R.; KARTHIKEYAN, A.; SARAVANAN, R. Protective Effects of d-Limonene on Lipid Peroxidation and Antioxidant Enzymes in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. **Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology**, v. 112, n. 3, p. 175–181, 2013.

NEGRO, V. et al. Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 806–815, 2016.

NEGRO, V. et al. Life cycle assessment of orange peel waste management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, n. June, p. 148–158, 2017.

NG, L. Y. et al. Novel methodology for the synthesis of optimal biochemicals in integrated biorefineries via inverse design techniques. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 21, p. 5722–5735, 2015.

OJEDA, K. et al. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production-Part 1. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 3, p. 270–279, 2011.

OLIVEIRA, J. M. DOS S. M.; SILVA, R. G. Aspectos E Impactos Ambientais De Um Laboratório De Biologia. **Holos**, v. 8, p. 368, 2016.

PARADA, M. P.; OSSEWEIJER, P.; DUQUE, J. A. P. Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 105–123, 2017.

PFALTZGRAFF, L. A. The study & development of an integrated & additive-free waste orange peel biorefinery. n. September, p. 60–86, 2014.

PHAMARCOMPASS. **Pectin**. Disponível em: <https://www.pharmacompass.com/price/pectin>. Acesso em: 29 jul. 2019.

POTRICH, A. L.; TEIXEIRA, C. E.; FINOTTI, A. R. Avaliação de impactos ambientais como ferramenta de gestão ambiental aplicada aos resíduos sólidos do setor de pintura de uma indústria automotiva. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 3, p. 162–175, 2007.

POURBAFRANI, M. et al. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4246–4250, 2010.

POURBAFRANI, M. et al. Life cycle greenhouse gas impacts of ethanol, biomethane and limonene production from citrus waste. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 1, 2013.

PRESTIPINO, M. et al. Hydrogen rich syngas production by air-steam gasification of citrus peel residues from citrus juice manufacturing: Experimental and simulation activities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 43, p. 26816–26827, 2017.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p.

2841–2851, 2010.

PUTNIK, P. et al. Innovative “green” and novel strategies for the extraction of bioactive added value compounds from citruswastes - A review. **Molecules**, v. 22, n. 5, 2017.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 606–614, 2012.

RIZWAN, M.; LEE, J. H.; GANI, R. Optimal design of microalgae-based biorefinery: Economics, opportunities and challenges. **Applied Energy**, v. 150, p. 69–79, 2015.

RUIZ-MERCADO, G. J.; SMITH, R. L.; GONZALEZ, M. A. Sustainability indicators for chemical processes: I. Taxonomy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 5, p. 2309–2328, 2012.

RUIZ, B.; FLOTATS, X. Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2063–2079, 2014.

SACRAMENTO-RIVERO, J. C. A methodology for evaluating the sustainability of biorefi neries: framework and indicators. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2014.

SALAZAR, I. C.; ALZATE, C. C. Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de la cáscara de naranja. **Ingeniería y Ciencia - ing.cienc.**, v. 7, n. 13, p. 65–86, 2011.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos**. 3ª ed. São Paulo: 2006, 2006.

SATARI, B.; KARIMI, K. Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 129, n. November 2017, p. 153–167, 2018.

SEIFFERT, M. E. B. Environmental impact evaluation using a cooperative model for implementing EMS (ISO 14001) in small and medium-sized enterprises. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 14, p. 1447–1461, 2008.

SHARMA, K. et al. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. **Nutrition**, v. 34, p. 29–46, 2017.

SOLARTE-TORO, J. C.; CHACÓN-PÉREZ, Y.; CARDONA-ALZATE, C. A. Evaluation of biogas and syngas as energy vectors for heat and power generation using lignocellulosic biomass as raw material. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 33, p. 52–62, 2018.

SUCORRICO. **Fluxograma do Processo**. Disponível em: <http://www.sucorrico.com/pt/fluxograma-do-processo/>. Acesso em: 22 out. 2018a.

SUCORRICO. **Produtos**. Disponível em: <http://www.sucorrico.com/pt/produtos/>. Acesso em: 22 out. 2018b.

TAN, E. C. et al. Conceptual process design and economics for the production of high-octane gasoline blendstock via indirect liquefaction of biomass through methanol/dimethyl ether intermediates. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2014.

TAN, X. C. et al. Monoterpenes: Novel insights into their biological effects and roles on glucose uptake and lipid metabolism in 3T3-L1 adipocytes. **Food Chemistry**, v. 196, p. 242–250, 2016.

TETRA PAK. **Orange Book**. Disponível em: <https://orangebook.tetrapak.com/chapter/fruit-processing>. Acesso em: 22 out. 2018.

THE OXFORD INSTITUTE FOR ENERGY STUDIES. Biogas Contribution decarbonising gas markets. n. June 2017, 2017.

TONG, K. et al. Optimal design of advanced drop-in hydrocarbon biofuel supply chain integrating with existing petroleum refineries under uncertainty. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 108–120, 2014.

ULTRA INTERNATIONAL B.V, E. O. **Product: Orange Oil CP**. Disponível em: <http://ultranl.com/products/orange-oil-brazil/>. Acesso em: 29 jul. 2019.

USDA, U. S. D. OF A. **Citrus: World Markets and Trade**. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>. Acesso em: 24 set. 2018.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Physical Property Database for Biofuels Components. p. 1–32, 1996.

ZEMA, D. A. et al. Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: An environmentally sound way of citrus waste management in agro-ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 401–408, 2018.

ZHANG, Q. et al. Sustainable Process Design and Synthesis of Hydrocarbon Biorefinery through Fast Pyrolysis and Hydroprocessing. **AICHE Journal**, v. 61, n. 3, p. 857–866, 2015.

7. APÊNDICE A – CORRENTES DOS PROCESSOS

Tabela 21 – Correntes mássicas dos processos

Número da corrente	1	2	3	4	5	6	7 e 9	8
Vazão mássica (kg/hr)	400000	40000	40000	363891	363891	5358	370546	76109
Fração mássica								
Limoneno	0.015006	0	0	0.013907	0.013907	0.944568	0	0.012373
B-pinene	7.17E-05	0	0	7.41E-05	7.41E-05	0.005035	0.00E+00	2.25E-05
A-pinene	5.36E-05	0	0	5.70E-05	5.70E-05	0.003872	0.00E+00	9.23E-06
Terpinol	3.55E-05	0	0	3.16E-08	3.16E-08	2.15E-06	0	1.86E-04
G-terpin	4.48E-06	0	0	4.23E-06	4.23E-06	0.000287	0.00E+00	3.32E-06
Octanal	8.48E-05	0	0	9.32E-05	9.32E-05	0.006333	0.00E+00	3.00E-08
Decanal	3.07E-05	0	0	3.37E-05	3.37E-05	0.002288	0.00E+00	3.41E-07
Dodecanal	4.11E-06	0	0	1.10E-11	1.10E-11	7.45E-10	0.00E+00	2.16E-05
Undecanal	3.74E-06	0	0	3.76E-10	3.76E-10	2.55E-08	0.00E+00	1.97E-05
Nonanol	4.86E-06	0	0	5.34E-06	5.34E-06	0.000363	0.00E+00	2.83E-08
Octanol	8.59E-06	0	0	9.43E-06	9.43E-06	0.000641	0.00E+00	5.94E-08
Nonanal	3.36E-06	0	0	3.69E-06	3.69E-06	0.000251	0.00E+00	1.96E-08
Água	0.799415	1	1	0.985812	0.985812	0.03636	0.95	0.013641
Lignina	0.006072	0	0	0	0	0	0	0.031914
Pectina sólida	0.061524	0	0	0	0	0	0	0.323347
Hemicelulose	0.032983	0	0	0	0	0	0	0.173346
Celulose	0.060984	0	0	0	0	0	0	0.320508
Cinzas	0.023709	0	0	0	0	0	0	0.124607
Glicose	0	0	0	0	0	0	0	0
Pectina líquida	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0.05	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxigênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrogênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Metano	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido acético	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura (K)	298.15	298.15	363.15	373.2914	353.15	353.15	298.15	298.1726
Pressão (atm)	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	1	0.9869
Fração de vapor	0	0	0	1	0	0	0	0
Fração de líquido	0.9708	1	1	0	1	1	1	0.1078
Fração de sólido	0.0292	0	0	0	0	0	0	0.8922

Número da corrente	10	11	12	13	14	15	16 e 17	18
Vazão mássica (kg/hr)	446656	414242	414242	62627	351614	187882	125255	17665
Fração mássica								
Limoneno	0.002108	0.002273	0.002273	0.015037	0	0.005012	0	0.000533
B-pinene	3.84E-06	4.14E-06	4.14E-06	2.74E-05	0	9.12E-06	0	9.70E-07
A-pinene	1.57E-06	1.70E-06	1.70E-06	1.12E-05	0	3.74E-06	0	3.98E-07
Terpinol	3.18E-05	3.43E-05	3.43E-05	0.000227	0	7.55E-05	0	8.03E-06
G-terpin	5.66E-07	6.10E-07	6.10E-07	4.04E-06	0	1.35E-06	0	1.43E-07
Octanal	5.11E-09	5.51E-09	5.51E-09	3.65E-08	0	1.22E-08	0	1.29E-09
Decanal	5.81E-08	6.27E-08	6.27E-08	4.15E-07	0	1.38E-07	0	1.47E-08
Dodecanal	3.68E-06	3.97E-06	3.97E-06	2.63E-05	0	8.75E-06	0	9.31E-07
Undecanal	3.35E-06	3.61E-06	3.61E-06	2.39E-05	0	7.96E-06	0	8.47E-07
Nonanol	4.83E-09	5.21E-09	5.21E-09	3.44E-08	0	1.15E-08	0	1.22E-09
Octanol	1.01E-08	1.09E-08	1.09E-08	7.22E-08	0	2.41E-08	0	2.56E-09
Nonanal	3.34E-09	3.60E-09	3.60E-09	2.38E-08	0	7.94E-09	0	8.44E-10
Água	0.787466	0.849084	0.849084	0.001783	1	0.200594	0.3	0.021334
Lignina	0.005438	0	0	0	0	0	0	0
Pectina sólida	0.009091	0	0	0	0	0.084873	0	0.902671
Hemicelulose	0.009015	0	0	0	0	0	0	0
Celulose	0.027793	0	0	0	0	0	0	0
Cinzas	0.021233	0	0	0	0	0	0	0
Glicose	0.050324	0.054262	0.054262	0.358909	0	0.119636	0	0.012724
Pectina líquida	0.046007	0.049607	0.049607	0.328117	0	0.024499	0	0.002606
Ácido sulfúrico	0.04148	0.044726	0.044726	0.295834	0	0.098611	0	0.010488
Etanol	0	0	0	0	0	0.466667	0.7	0.049633
Oxigênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrogênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Metano	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido acético	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura (K)	423.15	423.15	308.15	308.15	308.15	303.15	293.15	303.15
Pressão (atm)	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869
Fração de vapor	0	0	0	0	0	0	0	0
Fração de líquido	0.9849	1	1	1	1	0.9814	1	0.3457
Fração de sólido	0.0151	0	0	0	0	0.0186	0	0.6543

Número da corrente	19	20	21	22	23	24	25	26
Vazão mássica (kg/hr)	30	17658	38	170217	170217	70216	100000	100000
Fração mássica								
Limoneno	0	0.000533	3.92E-05	0.005477	0.005477	0.013277	2.06E-07	2.06E-07
B-pinene	0	9.70E-07	1.17E-07	9.97E-06	9.97E-06	2.42E-05	1.34E-09	1.34E-09
A-pinene	0	3.98E-07	7.01E-08	4.09E-06	4.09E-06	9.91E-06	1.50E-09	1.50E-09
Terpinol	0	8.04E-06	3.33E-08	8.26E-05	8.26E-05	0.0002	3.00E-12	3.00E-12
G-terpin	0	1.43E-07	1.07E-08	1.47E-06	1.47E-06	3.56E-06	6.08E-11	6.08E-11
Octanal	0	1.29E-09	6.28E-10	1.33E-08	1.33E-08	2.71E-11	2.26E-08	2.26E-08
Decanal	0	1.47E-08	9.41E-11	1.51E-07	1.51E-07	3.66E-07	1.96E-12	1.96E-12
Dodecanal	0	9.31E-07	8.01E-10	9.57E-06	9.57E-06	2.32E-05	6.89E-15	6.89E-15
Undecanal	0	8.47E-07	1.97E-09	8.70E-06	8.70E-06	2.11E-05	7.35E-14	7.35E-14
Nonanol	0	1.22E-09	9.59E-12	1.25E-08	1.25E-08	3.04E-08	3.83E-13	3.83E-13
Octanol	0	2.56E-09	5.18E-11	2.63E-08	2.63E-08	6.37E-08	4.64E-12	4.64E-12
Nonanal	0	8.45E-10	6.63E-12	8.67E-09	8.67E-09	2.10E-08	2.65E-13	2.65E-13
Água	0	0.021263	0.037882	0.219198	0.219198	0.341857	0.133071	0.133071
Lignina	0	0	0	0	0	0	0	0
Pectina sólida	0	0.903059	0	0	0	0	0	0
Hemicelulose	0	0	0	0	0	0	0	0
Celulose	0	0	0	0	0	0	0	0
Cinzas	0	0	0	0	0	0	0	0
Glicose	0	0.012729	4.39E-13	0.130732	0.130732	0.316914	8.53E-29	8.53E-29
Pectina líquida	0	0.002607	1.86E-11	0.026772	0.026772	0.064898	1.50E-23	1.50E-23
Ácido sulfúrico	0	0.010492	7.38E-08	0.107757	0.107757	0.261219	3.59E-16	3.59E-16
Etanol	0	0.049232	0.198206	0.509947	0.509947	0.001553	0.866929	0.866929
Oxigênio	0.328653	2.69E-05	0.249616	0	0	0	0	0
Nitrogênio	0.671347	4.57E-05	0.514258	0	0	0	0	0
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Metano	0	0	0	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbono	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido acético	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura (K)	318.15	318.15	318.15	303.15	343.15	378.9403	351.7342	298.15
Pressão (atm)	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869	0.9869
Fração de vapor	1	0	1	0	0	0	1	0
Fração de líquido	0	0.3447	0	1	1	1	0	1
Fração de sólido	0	0.6553	0	0	0	0	0	0

Número da corrente	27	28	29	30	31	32	33	34
Vazão mássica (kg/hr)	32414	22930	68790	21687	70033	3570	26500	75945
Fração mássica								
Limoneno	0	0	0	0	0	0	0	0
B-pinene	0	0	0	0	0	0	0	0
A-pinene	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinol	0	0	0	0	0	0	0	0
G-terpin	0	0	0	0	0	0	0	0
Octanal	0	0	0	0	0	0	0	0
Decanal	0	0	0	0	0	0	0	0
Dodecanal	0	0	0	0	0	0	0	0
Undecanal	0	0	0	0	0	0	0	0
Nonanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Octanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Nonanal	0	0	0	0	0	0	0	0
Água	0	0	1	0.04887	0.963789	0	0.004038	0
Lignina	0.074936	0.105929	0	0	0	0	0	0
Pectina sólida	0.125274	0.177087	0	0	0	0	0	0
Hemicelulose	0.124224	0.175602	0	0	5.82E-06	0	0	0
Celulose	0.382983	0.541382	0	0	0	0	0	0
Cinzas	0.292584	0	0	0	0	0	0	0
Glicose	0	0	0	0	0	0	0	0
Pectina líquida	0	0	0	0	0	0	0	0
Ácido sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Oxigênio	0	0	0	1.32E-06	2.30E-09	0.3	0	0.3
Nitrogênio	0	0	0	0	0	0.7	0.094301	0.7
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0.807204	0
Dióxido de carbono	0	0	0	0.695838	0.01205	0	0.007087	0
Metano	0	0	0	0.25529	0.000922	0	0.047665	0
Hidrogênio	0	0	0	8.02E-07	9.01E-11	0	0.039704	0
Carbono	0	0	0	4.50E-64	0.023234	0	0	0
Ácido acético	0	0	0	4.57E-13	1.44E-11	0	0	0
Temperatura (K)	150	25	25	42	42	298.15	1373.15	298
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	4.934616	19.73847	0.986923
Fração de vapor	0	0	0	1	0	1	1	1
Fração de líquido	0	0	1	0	0.999999	0	0	0
Fração de sólido	1	1	0	0	5.79E-07	0	0	0

Número da corrente	35	36	37	38	39	40	41
Vazão mássica (kg/hr)	102445	102445	20330	20330	20330	20330	102445
Fração mássica							
Limoneno	0	0	0	0	0	0	0
B-pinene	0	0	0	0	0	0	0
A-pinene	0	0	0	0	0	0	0
Terpinol	0	0	0	0	0	0	0
G-terpin	0	0	0	0	0	0	0
Octanal	0	0	0	0	0	0	0
Decanal	0	0	0	0	0	0	0
Dodecanal	0	0	0	0	0	0	0
Undecanal	0	0	0	0	0	0	0
Nonanol	0	0	0	0	0	0	0
Octanol	0	0	0	0	0	0	0
Nonanal	0	0	0	0	0	0	0
Água	0.089476	0.089476	1	1	1	1	0.089476
Lignina	0	0	0	0	0	0	0
Pectina sólida	0	0	0	0	0	0	0
Hemicelulose	0	0	0	0	0	0	0
Celulose	0	0	0	0	0	0	0
Cinzas	0	0	0	0	0	0	0
Glicose	0	0	0	0	0	0	0
Pectina líquida	0	0	0	0	0	0	0
Ácido sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0
Etanol	0	0	0	0	0	0	0
Oxigênio	0	0	0	0	0	0	0
Nitrogênio	0.543319	0.543319	0	0	0	0	0.543319
Monóxido de carbono	0	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	0.36373	0.36373	0	0	0	0	0.36373
Metano	5.44E-07	5.44E-07	0	0	0	0	5.44E-07
Hidrogênio	0.003474	0.003474	0	0	0	0	0.003474
Carbono	0	0	0	0	0	0	0
Ácido acético	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura (K)	1400	897.9759	823.15	467.2821	363.15	363.9777	374.8329
Pressão (atm)	19.73847	1.717246	32.56847	1.973847	1.973847	32.56847	1.717246
Fração de vapor	1	1	1	1	0	0	1
Fração de líquido	0	0	0	0	1	1	0
Fração de sólido	0	0	0	0	0	0	0