UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCELO HOLANDA VASCONCELOS

**Desenvolvimento e análise econômica de modelos de biorrefinaria integrada
1G2G empregando pré-tratamento ácido diluído**

LORENA – SP

2017

MARCELO HOLANDA VASCONCELOS

**Desenvolvimento e análise econômica de modelos de biorrefinaria integrada
1G2G empregando pré-tratamento ácido diluído**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de concentração de Conversão de Biomassa

Orientador: Prof. Dr. Júlio César dos Santos

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

2017

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vasconcelos, Marcelo Holanda

Desenvolvimento e análise econômica de modelos de
biorrefinaria integrada 1G2G empregando pré
tratamento ácido diluído / Marcelo Holanda
Vasconcelos; orientador Julio Cesar dos Santos - ed.
reimp., corr. - Lorena, 2017.
97 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Julio Cesar dos Santos

1. Biorrefinaria. 2. Biocombustíveis. 3. Cana-de
açúcar. 4. Simulação de bioprocessos. 5. Análise
econômica.. I. Título. II. Santos, Julio Cesar dos,
orient.

AGRADECIMENTOS

GRATIDÃO! Não há outra forma para começar os meus agradecimentos. Sou/serei sempre grato a todos que, direto e indiretamente, me incentivaram e contribuíram para que eu chegasse até presente momento.

Primeiramente, agradeço a Deus, por me iluminar, dar forças, e acompanhar em todos os meus passos;

Aos meus pais, Marco e Esmeralda, aos meus irmãos Fernando, Guilherme e Marquinho, por estarem presentes em minha vida, por todos os conselhos e incentivos, me ajudando a superar cada desafio que surge;

A todos os meus tios e tias, em especial às minhas tias Dudu, Sinha, Arilma, Cida, Marilda, Sônia, Bianca e Marisa e aos meus tios Ronaldo e John, que estiveram comigo, ajudando e apoiando incondicionalmente, as minhas decisões;

Às minhas eternas e adorada avós: Terezinha (*in memoriam*) e Maria Eterna, que compartilharam suas experiências comigo e me deram todo carinho existente nesta terra;

A toda minha família Holanda e Vasconcelos. Também agradeço às minhas famílias de coração, Lazzaretti, Leal e Ribeiro. O carinho, companheirismos e apoio de todos foram fundamentais.

A dois amigos muito especiais, Vicente e Roberto, que mesmo distante sempre acreditaram em mim, e me deram valiosos conselhos para que eu pudesse seguir adiante com meus sonhos;

Ao meu orientador Júlio, pelos ensinamentos, paciência, excelente orientação e disponibilidade constante. Sua orientação pôde me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, na qual tive a oportunidade de compartilhar de suas experiências e sabedoria durante minha jornada. Ressalto que você deveria ser exemplo para muitos, atual/futuro, orientadores.

À Marina, Valdeir e André Ferraz, pela amizade, orientações e importante ajuda neste trabalho.

A todos meus amigos, pelas sinceras amizades, apoio e contribuição para que eu chegasse até este momento. Em especial, aos que estão distantes, Andréia, Fernando França, Bruna, Brenda (Gordinha), Jacke, Thiago, Déborah, Juliana, Carla, Lucas, Brenda Clara; e aos que estiveram presentes, Gislene, Talita, Paulo, Juliana P., Bruno, Lucas R., Fernanda, Cecília Leal, Cleide e família, Lena e família, Cláudio e família.

Ao Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE/CNPEN), em nome da Tássia, Marcos e Charles, pela parceria/contribuição concedida, tornando possível a realização deste trabalho;

À Universidade de São Paulo (USP), à Escola de Engenharia de Lorena (EEL), a todos o Departamento de Biotecnologia (DEBIQ) e ao grupo de pesquisa LBBSim que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, possibilitando a oportunidade de concretizar mais um sonho;

Ao CNPQ e FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos vocês, **MUITO OBRIGADO!!!**

Ter desafios é o que faz a vida ser interessante, e superá-los é o que faz a vida ter sentido.

(Joshua J. Marine)

Jesus Cristo é o mesmo ontem, hoje e eternamente.

(Hebreus 13:8)

RESUMO

VASCONCELOS, M. H. **Desenvolvimento e análise econômica de modelos de biorrefinaria integrada 1G2G empregando pré-tratamento ácido diluído**. 2017. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

O etanol é um dos biocombustíveis oriundos de fontes renováveis mais promissor e ambientalmente amigável. Visando-se ao atendimento de uma demanda crescente por este álcool, o aproveitamento integral dos materiais lignocelulósicos é uma alternativa interessante e, desta forma, trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos visando-se à viabilização de biorrefinarias de produção integrada de etanol 1G e 2G. O presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver e analisar economicamente modelos de biorrefinaria integrada 1G2G que empregam pré-tratamento ácido diluído, avaliando-se o impacto econômico do destino da hemicelulose para produção de etanol. Para isso, foram definidos cenários que incluíssem todas as etapas do processo de produção de etanol 1G e 2G, sendo avaliados dois teores de sólidos no reator de pré-tratamento (5% e 10%) e, para cada caso, três relações tempo e conversão da hidrólise enzimática, sendo estas de 45%, 51% e 55% para tempos de reação de 24h, 48h e 72h, respectivamente. Para cada condição, considerou-se a fermentação de pentose (C5) ou seu envio para tratamento de efluentes, constituindo-se, assim, 12 cenários. Foram realizadas as simulações destes cenários auxiliadas pelo pacote computacional Aspen Plus[®], obtendo-se os dados de balanço de massa e energia, permitindo assim a realização da análise de viabilidade econômica empregando a plataforma Biorrefinaria Virtual de Cana - BVC. Foi possível observar que a produção de etanol 2G empregando pré-tratamento ácido diluído foi responsável por um aumento na produção de etanol de até 35%. Avaliando-se os cenários, observou-se que quando o reator de pré-tratamento foi operado com maior teor de sólidos, menor consumo de energia térmica foi necessário, requerendo menor quantidade de bagaço na caldeira e aumentando o rendimento final de etanol. Com relação ao custo de investimento, este correspondeu a R\$799,2 milhões para a biorrefinaria 1G, enquanto que os cenários integrados 1G2G apresentaram valores cerca de 40% superiores. Dentre as áreas mais expressivas no custo de investimento, estão a de pré-tratamento e geração e distribuição de vapor. No que concerne ao custo de produção de etanol, os cenários que apresentaram menor valor para etanol 2G corresponderam ao uso de 10% de sólidos no reator de pré-tratamento com fermentação de C5. As áreas mais expressivas para esse custo foram os custos com insumos e capital. Todavia, os cenários com 5% de sólidos no reator de pré-tratamento e sem fermentação de C5 resultaram em menor custo de produção global de etanol (1G2G), sendo o custo com cana, insumos e capital os mais expressivos. Com base na taxa interna de retorno, esta se apresentou abaixo da taxa mínima de atratividade para todos os cenários, ocasionando um valor presente líquido negativo, inferindo-se que, nas condições avaliadas, a metodologia empregada nos cenários está inviável do ponto de vista de um investidor. No entanto, a análise econômica auxiliou a identificação dos gargalos tecnológicos do processo de produção integrada de etanol 1G2G quando estes empregam pré-tratamento ácido diluído, favorecendo a definição de metas operacionais a serem solucionadas em trabalhos de pesquisa.

Palavras-chave: Biorrefinaria. Biocombustíveis. Cana-de-açúcar. Simulação de bioprocessos. Análise Econômica.

ABSTRACT

VASCONCELOS, M. H. **Development and economic analysis of 1G2G integrated biorefinery models using dilute acid pretreatment**. 2017. 97 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Ethanol is one of the most promising and environmentally friendly biofuels obtained from renewable energy sources. Aiming at meeting a growing demand for this fuel, the integral use of lignocellulosic materials is an interesting alternative and, in this way, research works have been performed to make viable biorefineries for integrated production of 1G and 2G ethanol. The present work had as main objective to develop and to analyze economically models of 1G2G integrated biorefineries using dilute acid pretreatment, evaluating the economic impact of using hemicellulose for ethanol production. Alternative scenarios were defined including all steps of the 1G and 2G ethanol production process. Two different solids contents were evaluated in the pre-treatment reactor (5% and 10%) and, for each case, three values of time and conversion for the enzymatic hydrolysis step were considered, namely 45%, 51% and 55% for reaction times of 24h, 48h and 72h, respectively. For each condition, the fermentation of pentose (C5) or its sending for effluents treatment was supposed, constituting, thus, 12 scenarios. Simulations of these scenarios were carried out using the software Aspen Plus®, generating mass and energy balance data, thus allowing carrying out economic viability analysis using the Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB) platform. Production of 2G ethanol using dilute acid pretreatment was responsible for an increase in ethanol production of up to 35%. When the pretreatment reactor was operated with higher solids content, lower thermal energy consumption was necessary, requiring less bagasse in the boiler and thus increasing the final ethanol yield. Regarding to investment cost, it was of R\$ 799.2 million for 1G biorefinery, compared to a value 40% higher observed for integrated 1G2G scenarios. Among the most significant areas of investment cost are the pre-treatment and the generation and distribution of steam. With relation to the cost of ethanol production, scenarios that presented the lowest value for 2G ethanol corresponded to the use of 10% solids in the pre-treatment reactor associated to C5 fermentation. The most significant areas for this cost were the input and capital costs. However, the scenarios with 5% solids in the pre-treatment reactor without C5 fermentation resulted in a lower global ethanol production cost (1G2G), with sugarcane, chemical inputs and capital cost representing the most significant fraction. Based on the internal rate of return, this was lower than the minimum attractiveness rate of return for all scenarios, resulting in a negative net present value, allowing inferring that, under the evaluated conditions, the methodology used in the scenarios would be unviable from an investor viewpoint. However, the economic analysis helped to identify technological bottlenecks of the integrated 1G2G ethanol production process using dilute acid pretreatment, favoring the definition of operational goals to be solved in research works.

Keywords: Biorefinery. Biofuels. Sugarcane. Bioprocesses simulation. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Importações brasileiras de etanol no período de 2007-2017*.....	21
Figura 2 - Principais etapas de produção de etanol anidro e açúcar em modelo de Usina Anexa.....	22
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura do material lignocelulósico	26
Figura 4 – Representação esquemática dos principais inibidores gerados a partir dos componentes e produtos de hidrólise da biomassa	29
Figura 5 - Efeito geral do pH na solubilização de hemicelulose e lignina de parede celular de biomassa submetidos a pré-tratamento	30
Figura 6 – Representação da atuação sinérgica das enzimas para degradar celulose	32
Figura 7 - Diferentes configurações para as etapas biológicas empregadas na produção de etanol 2G	34
Figura 8 – Possíveis produtos obtidos a partir da hemicelulose	37
Figura 9 - Representação esquemática da plataforma BVC	40
Figura 10 - Representação em diagrama de blocos do fluxo do processo de produção integrada de etanol 1G2G: a) com fermentação de pentoses b) sem fermentação de pentoses. Etapas da usina 1G (blocos brancos), etapas adicionais relativas ao processo 2G (blocos cinza) e etapa de tratamento de efluentes (bloco azul).	45
Figura 11 – Fluxograma das hierarquias que compõe a simulação do processo integrado de produção de etanol 1G2G	47
Figura 12 – Fluxograma simulado na hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, além das etapas de neutralização, concentração e fermentação do licor C5, para os cenários nos quais as pentoses são fermentadas.....	62
Figura 13 – Fluxograma simulado na hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática e suas respectivas filtrações, para os cenários nos quais as pentoses não são fermentadas, mas encaminhadas para efluente	63
Figura 14 – Energia (MW) consumida pelo reator de pré-tratamento (PT-RCT) para aquecimento a 150° C. Valores médios para os cenários que empregaram 5% e 10% de teor de sólidos.	67

Figura 15 – Custos de investimento industrial total (1G2G) e por setor (1G e 2G) estimados para cada cenário avaliado.....	71
Figura 16 – Custos de investimento por área estimado para cada cenário avaliado ..	75
Figura 17 – Custo total de produção de etanol 1G2G e 2G em cada cenário.....	77
Figura 18 – Distribuição dos custos de produção por área para etanol 2G em cada cenário	77
Figura 19 – Variação do preço médio anual de venda da amônia gás entre 2012 e 2016	78
Figura 20 – Distribuição dos custos de produção por área para etanol 1G2G em cada cenário	80
Figura 21 - Taxa interna de retorno (TIR) e valor presente líquido (VPL) para cada cenário	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Importações brasileiras de etanol por país no ano de 2017 (Jan-Mar)	21
Tabela 2 - Quadro comparativo dos métodos de destilação e desidratação de etanol.	24
Tabela 3 – Definição das condições específicas de cada cenário com relação ao teor de sólidos no pré-tratamento, à conversão de celulose na etapa de hidrólise enzimática e à fermentação do licor C5	46
Tabela 4 - Componentes definidos no simulador Aspen Plus [®] para o processo integrado de etanol 1G2G	49
Tabela 5 – Composição da cana-de-açúcar e vazões mássicas adotadas nas simulações dos cenários.....	51
Tabela 6 – Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de pré-tratamento e filtração na produção de etanol 2G	55
Tabela 7 - Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de hidrólise enzimática e filtração correspondente na produção de etanol 2G	57
Tabela 8 – Principais parâmetros financeiros para avaliação econômica.....	59
Tabela 9 – Vazão de água e bagaço alimentados no reator de pré-tratamento e energia consumida para seu aquecimento até 150° C	66
Tabela 10 – Produtos da biorrefinaria para cada cenário.....	68
Tabela 11 – Investimentos estimados para cada etapa de produção de etanol 2G em cada cenário avaliado	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G	Primeira geração
1G2G	Integrado primeira e segunda geração
2G	Segunda geração
ASD	Ácido diluído
BVC	Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar
C12	Sacarose
C5	Pentose
C6	Glicose
CAPEX	<i>Capital expenditure</i> (Custo de capital)
CHP	Cogeração de vapor e eletricidade
EH	Hidrólise Enzimática
EV	Explosão a vapor
LHW	<i>Liquid Hot Water</i> (Hidrotérmico)
MESP	Mínimo preço de venda do etanol
NRTL	<i>Non-random two-liquid model</i>
OPEX	<i>Operational expenditure</i> (Custo operacional)
PT	Pré-tratamento
RCT	Reator
S/L	Sólido/Líquido
TC	Tonelada métrica de colmo de cana-de-açúcar
TIR	Taxa interna de retorno
TMA	Taxa mínima de atratividade
VPL	Valor presente líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Sustentabilidade e o desenvolvimento da bioeconomia para redução de impactos ambientais	18
2.2	Etanol como combustível alternativo	19
2.3	Etanol de primeira geração (1G)	21
2.4	Etanol de segunda geração (2G).....	25
2.4.1	Bagaço de cana-de-açúcar e seu uso como matéria-prima na obtenção de produtos de interesse	25
2.4.2	Etapas do processo de produção de etanol lignocelulósico.....	27
2.4.2.1	Pré-tratamento	27
2.4.2.2	Pré-tratamento ácido.....	28
2.4.2.3	Etapas biológicas: hidrólise enzimática e fermentação	32
2.5	Biorrefinarias e o aproveitamento dos constituintes do material lignocelulósicos para produção de produtos sustentáveis	34
2.6	Simulação e uso de ferramentas computacionais no desenvolvimento e na avaliação de viabilidade econômica de modelos de biorrefinaria	37
3	OBJETIVOS.....	43
4	METODOLOGIA.....	44
4.1	Definição dos cenários	44
4.2	Síntese e simulação dos fluxogramas de processo da biorrefinaria integrada 1G2G	46
4.3	Especificações de componentes no simulador Aspen Plus®	48
4.4	Composição da matéria-prima: cana-de-açúcar	50
4.5	Pacote Termodinâmico	51
4.6	Síntese e Simulação da hierarquia 2G	52
4.6.1	Pré-tratamento e neutralização do licor C5	53
4.6.2	Hidrólise Enzimática	55

4.7	Avaliação de viabilidade econômica.....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	Síntese e simulação dos cenários e produtos obtidos.....	61
5.1.1	Síntese da hierarquia 2G e integração em uma simulação 1G2G	61
5.1.2	Aproveitamento de energia térmica na etapa de pré-tratamento.....	64
5.2	Produção de etanol e eletricidade nos cenários avaliados.....	67
5.3	Análise de viabilidade econômica dos cenários propostos	70
6	CONCLUSÕES.....	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

Diversos estudos e acordos mundiais ligados ao impacto climático e aquecimento global têm sido feitos nas últimas décadas, considerando-se a necessidade de redução na geração dos Gases de Efeito Estufa – GEE de origem antropogênica visando-se à mitigação dos impactos destes no clima mundial, em especial reduzindo problemas como o aumento de temperatura média global. Um dos maiores contribuintes de emissão dos GEE são os combustíveis fósseis, tornando fundamental sua substituição na matriz energética por fontes alternativas e renováveis.

Os biocombustíveis, em especial o etanol, têm se destacado como alternativas com grande potencial econômico e ambiental para esta substituição. Apresenta diversas vantagens, sendo considerado um combustível renovável e limpo. O Brasil é um grande produtor de etanol, no entanto, sua demanda é crescente e, assim, sua produção necessita ser aumentada nos próximos anos.

No Brasil, o etanol de primeira geração (1G) é produzido a partir da cana-de-açúcar, gramínea amplamente disponível no país, sendo seu cultivo e utilização inseridos no contexto histórico e cultural nacional. O processo de produção de etanol 1G já está bem consolidado, com tecnologias bem estabelecidas e baixos custos. Embora ainda haja possibilidade de aperfeiçoamento, elevando o rendimento e reduzindo ainda mais os custos do processo, uma alternativa interessante para aumentar a produção de etanol corresponde ao uso de materiais lignocelulósicos como matéria-prima.

O bagaço de cana-de-açúcar é uma biomassa vegetal abundante no Brasil, sendo subproduto da moagem da planta obtido nas indústrias sucroalcooleiras. Constitui-se, principalmente por três frações - celulose, hemicelulose e lignina, sendo que juntas, estas se constituem em uma estrutura resistente e de difícil acesso a agentes químicos e/ou biológicos.

Tendo como escopo o aproveitamento da biomassa na produção sustentável de produtos de interesse, as biorrefinarias estão entre os alvos principais das pesquisas científicas ligadas ao desenvolvimento de rotas tecnológicas. As biorrefinarias devem ser desenvolvidas de modo a favorecer a utilização integral de suas frações constituintes do material lignocelulósico, as quais podem ser usadas diretamente na geração de energia ou servirem de matéria-prima para processos

químicos, enzimáticos ou fermentativos. Para este fim, há a necessidade da desconstrução dessa estrutura recalcitrante lignocelulósica. A tecnologia em desenvolvimento que tem sido direcionada para este fim corresponde a uma etapa preliminar de pré-tratamento, cuja função é desestruturar a biomassa, aumentando sua porosidade, o que favorece a acessibilidade de enzimas aos polissacarídeos em uma etapa de hidrólise enzimática subsequente. Dependendo do tipo de pré-tratamento empregado, grande parte da hemicelulose pode ser hidrolisada já nesta etapa ou permanecer no material pré-tratado, podendo ser hidrolisada enzimaticamente junto com a celulose.

Em modelos atuais de biorrefinarias de etanol celulósico, a glicose, obtida pela sacarificação da celulose, tem sido direcionada à produção de etanol. As demais frações do material, no entanto, devem ser aproveitadas para favorecer a viabilidade econômica da indústria. A lignina, por possuir um elevado poder calorífico, tem sido empregada na produção de vapor e eletricidade. Já com relação à fração hemicelulósica, esta tem sido avaliada como possuindo grande potencial para produção de etanol, visando a aumentar ainda mais o rendimento final de produção da biorrefinaria.

Concepções de biorrefinarias que integram os processos de produção de etanol 1G e 2G possuem maior capacidade de produção deste combustível, além de apresentar melhores desempenhos econômicos e ambientais em relação às instalações individuais. No entanto, a tecnologia de produção de etanol 2G ainda necessita de aperfeiçoamento, principalmente com relação à etapa de pré-tratamento. Assim, mais estudos ligados à produção de etanol 2G ainda são necessários, pois esta tecnologia não está bem consolidada, apresentado gargalos importantes no processo. Para melhoria na etapa de pré-tratamento, uma alternativa incluiria a avaliação de maior carregamento de sólidos no reator. Com relação à hidrólise enzimática, melhores conversões podem requerer longos períodos de reação, havendo necessidade de avaliar o impacto econômico de maiores tempos de hidrólise em um processo industrial.

Neste contexto, novas propostas de modelos de biorrefinarias são fundamentais e, para isto, os estudos de viabilidade econômica devem ser realizados considerando-se o processo como um todo. Neste caso, ferramentas e plataformas de simulação computacional têm se mostrado úteis, permitindo avaliar o impacto das variáveis envolvidas na viabilidade industrial de uma biorrefinaria e possibilitando investigar operações integradas em escala de produção industrial, sem necessidade de

extensiva experimentação. A análise econômica dos modelos de biorrefinarias permite identificar os gargalos tecnológicos do processo de produção de etanol, tanto em usinas isoladas 1G ou 2G, quanto em sistemas integrados (1G2G), além de possibilitar a avaliação da viabilidade da tecnologia empregada por meio de indicadores econômicos.

Diante disso, objetivou-se com este trabalho desenvolver e analisar economicamente modelos de biorrefinaria integrada 1G2G que empregam pré-tratamento ácido diluído, além de avaliar o impacto econômico do uso da hemicelulose para produção de etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sustentabilidade e o desenvolvimento da bioeconomia para redução de impactos ambientais

A bioeconomia centra-se no conjunto de atividades econômicas que relacionam a utilização de matérias-primas renováveis com a pesquisa, o desenvolvimento e inovação de processos industriais para produção de alimentos, bioprodutos e bioenergia. Ou seja, refere-se à exploração sustentável dos recursos biológicos renováveis para a produção de bens e serviços (CRISTÓBAL et al., 2016). O mercado associado à bioeconomia é crescente e destina-se a oferecer soluções coerentes, eficazes e concretas para os grandes desafios das áreas sociais, econômicas e ambientais, além de ter um papel muito importante, especificamente, na economia de baixo carbono. Vale ressaltar que a transição de uma economia que utiliza fontes não renováveis para uma bioeconomia exige esforços concentrados das instituições de pesquisas, governos e setores industriais a fim de estimular estratégias políticas para seu desenvolvimento (McCORMICK; KAUTTO, 2013; SCARLAT et al., 2015).

Com intuito de cooperar para uma economia verde, foi demonstrado, por estudos e acordos mundiais ligados ao impacto climático e aquecimento global, que o planeta necessita de uma redução na geração dos gases de efeito estufa (GEE). Pelos estudos de previsão de alterações climáticas, mesmo com medidas para redução dos GEE, a temperatura média global deve sofrer um aumento de, aproximadamente, 2-3 °C até o fim deste século. Caso essas medidas não sejam efetivadas, um impacto climático mais intenso será observado (IPCC, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2017).

Para que tais medidas na redução do impacto climático sejam efetivamente cumpridas, foi estabelecido em dezembro de 2015 um novo acordo mundial, denominado “Acordo de Paris”, com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança climática e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes destas mudanças. Este acordo tem como alvo a redução das emissões de GEE no contexto do desenvolvimento sustentável e favorecimento da bioeconomia (EUROPEAN COMMISSION, 2017; LIObIKIENĖ; BUTKUS, 2017). Particularmente, o Brasil se comprometeu a reduzir as emissões dos GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005, até o ano de 2025, e uma redução subsequente de 43%, também abaixo dos níveis de 2005, até 2030 (BRASIL, 2017e). Entretanto, para que

se atinjam os objetivos do Acordo de Paris e que sejam combatidas as mudanças climáticas, medidas e atitudes para um desenvolvimento sustentável devem se tornar uma urgência e inseridas de forma definitiva na agenda da sociedade.

De fato, a queima dos combustíveis fósseis implica diretamente em um aumento da emissão de GEE, incluindo, em especial, o CO₂. A sua substituição por uma fonte alternativa e renovável se faz necessária para redução destas emissões de gases poluentes, além de colaborar para o desenvolvimento de uma economia sustentável e, consequentemente, uma matriz energética mais limpa. Cristóbal et al. (2016) reportaram que, para ocorrer uma mudança progressiva da atual base de combustíveis fósseis, três desafios estão inteiramente relacionados: a gestão sustentável dos recursos naturais, a redução da dependência dos recursos não-renováveis e as respostas às alterações climáticas (“mitigação” e “adaptação”).

Diante desta conjuntura, o uso da bioenergia tem se mostrado promissor para contribuir com a redução das emissões dos GEE e no aumento da segurança energética. Com uma maior parcela da bioenergia no sistema energético, maior será a possibilidade de mitigação das alterações climáticas (HAGBERG; PETTERSSON; AHLGRENA, 2016; MENEZES; MAIA; CARVALHO, 2017). O desenvolvimento de biorrefinarias integradas com coprodução eficiente de energia elétrica (bioeletricidade) e biocombustível, ou até outros coprodutos, pode ter grande contribuição para a redução da emissão dos GEE, principalmente por empregarem como matéria-prima recursos renováveis. Deve-se considerar também que o uso de recursos renováveis, como a biomassa vegetal, para produção de biocombustíveis resulta, sob o ponto de vista de sua queima, em emissão líquida nula de carbono, uma vez que a matéria-prima a partir da qual o combustível foi produzido recaptura o CO₂ emitido em sua queima no ciclo seguinte, durante a fotossíntese (BNDES, 2008; CGEE, 2009; WATANABE, 2009). Por esses motivos, o uso de biocombustíveis como o etanol traz vantagens em diferentes aspectos. Entre as suas grandes qualidades, está o fato de ser renovável e limpo.

2.2. Etanol como combustível alternativo

Entre as fontes alternativas de combustível, destaque pode ser dado ao etanol, álcool que pode ser obtido por síntese química e por via fermentativa. A produção por síntese química é feita a partir de hidrocarbonetos insaturados como eteno e etino, além de gases de petróleo ou hulha; porém, este processo somente possui

significado econômico em países com grandes reservas petrolíferas e indústrias petroquímicas avançadas, tendo sua representatividade, em escala mundial, inferior a 5% da produção de etanol (MACHADO; ABREU, 2006; MACHADO, 2013). Obviamente, a síntese química do etanol não se faz relevante no cenário atual, quando se busca combustível alternativo e limpo, oriundo de fonte renovável.

De fato, a via fermentativa é o método mais utilizado para produção de etanol no Brasil e na maior parte dos países. O etanol produzido por fermentação é amplamente reconhecido como um combustível alternativo para veículos de transporte, com elevado potencial econômico e ambiental (BRETHAUER; WYMAN, 2010; ARCHER; SZKLO, 2016). A busca de utilização deste potencial tem se tornado cada vez mais importante considerando-se a urgência na substituição dos combustíveis fósseis por fontes alternativas de energia, especialmente quando se observam fatos como os relacionados à elevação do teor dos GEE na atmosfera, sendo que o entendimento sobre as consequências danosas devidas às mudanças climáticas decorrentes tem se tornado mais claro e consensual na comunidade científica (CHEN; ZHANG, 2015; MENEZES; MAIA; CARVALHO, 2017).

Atualmente, e analisando perspectivas futuras, o Brasil demanda um aumento na produção do etanol. Isto é indicado, por exemplo, pelo fato do país ter registrado aumento nas importações de etanol, sendo que, somente no primeiro trimestre do ano de 2017, mais de 720 milhões de litros deste álcool foram importados dos Estados Unidos (Tabela 1 e Figura 1) (BRASIL, 2017a). Este aumento na importação tem ocorrido para preenchimento das lacunas deixadas pelo declínio da produção interna, uma vez que os produtores redirecionaram maiores volumes de cana para produção de açúcar. Sendo assim, para que não haja um limite de oferta, é necessário o investimento no desenvolvimento de tecnologias alternativas e o emprego de outras matérias-primas renováveis para alavancar a produção de etanol, sem interferir na produção agrícola.

Com relação ao emprego de diferentes tipos de matérias-primas para produção de etanol, estas os classificam em gerações, que incluem a primeira geração (1G) e a segunda geração (2G).

Tabela 1 - Importações brasileiras de etanol por país no ano de 2017 (Jan-Mar)

MESES	JAN	FEV	MAR	TOTAL (m ³)
PAÍSES				
África do Sul	116	456	-	572
Alemanha	2	2	5	9
Espanha	0,6	0,3	-	0,9
Estados Unidos	172.033	256.901	291.205	720.439
França	0,1	0,4	1	2
México	-	1	-	1
Polônia	24	-	25	49
Importações Brasileiras	172.476	257.361	291.236	721.073

Fonte: Baseado nos dados de BRASIL (2017a).

Figura 1 - Importações brasileiras de etanol no período de 2007-2017*

*os valores de importações de 2017 referem-se ao período Jan-Mar.

Fonte: Baseado nos dados de BRASIL (2017b).

2.3. Etanol de primeira geração (1G)

O etanol de primeira geração é oriundo de matérias-primas sacarinas, como é o caso da cana-de-açúcar no Brasil, ou amiláceas, como é o caso do milho nos Estados Unidos (MACHADO, 2013). Já é produzido por tecnologias bem estabelecidas, com baixos custos, embora haja possibilidades de aperfeiçoamento do processo, elevando o rendimento e reduzindo ainda mais os custos de produção (MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012; MACHADO, 2013). No Brasil,

existem três principais tipos de instalações industriais produtoras de açúcar e/ou etanol a partir da cana-de-açúcar: usinas produtoras de açúcar, destilarias autônomas com produção apenas de etanol e usinas integradas (anexas) com a produção conjunta de açúcar e etanol. A Figura 2 apresenta um esquema do processo de etanol das usinas anexas.

Figura 2 - Principais etapas de produção de etanol anidro e açúcar em modelo de Usina Anexa

Fonte: Adaptado de Albarelli (2013).

Albarelli (2013) descreve com detalhes o processo de produção do etanol 1G. A autora elenca que o processo se inicia pela chegada da cana à usina, a qual passa por uma etapa de limpeza, podendo ser realizada utilizando água ou a seco. A cana picada é enviada, na maioria das usinas, para moendas nas quais ocorre a extração do

caldo. Nesta fase o caldo é separado do bagaço. O caldo extraído é enviado aos processos de produção de açúcar e etanol enquanto parte do bagaço é queimado no sistema de cogeração, operando com um ciclo a vapor. O caldo será tratado (clarificado) para remoção de impurezas solúveis e insolúveis. Esse caldo será então concentrado por meio de evaporadores, obtendo-se o xarope, o qual passará pelas etapas de cozimento, cristalização e secagem para obtenção do açúcar. O melaço formado na produção de açúcar é misturado com parte do xarope e caldo clarificado, constituindo o mosto. Após a fermentação deste, e sua transformação em vinho, as leveduras são separadas e a corrente hidroalcoólica é encaminhada para a etapa de destilação. Nesta etapa, ocorre a purificação do etanol obtendo etanol hidratado. Este é então encaminhado para a etapa de desidratação, obtendo-se o etanol anidro (ALBARELLI, 2013; MATUGI, 2013).

Diferentes tecnologias estão disponíveis no mercado para realizar a desidratação do etanol, como a destilação extrativa utilizando monoetilenoglicol (MEG) e tecnologias como a adsorção em peneira molecular (ALBARELLI, 2013). Sobre os tipos processos de desidratação e destilação é apresentado um quadro comparativo das tecnologias disponíveis para produção de etanol, elencando os princípios, vantagens e desvantagens de cada método na Tabela 2. Informações detalhadas sobre os principais métodos de destilação e desidratação de etanol encontrados na indústria ou com potencial de aplicação industrial são apresentados por Dias (2008) e Matugi (2013).

Apesar da produção de etanol 1G ser um processo consolidado atualmente, com baixos custos, há a necessidade de aumentar a produção deste álcool no país para atendimento da demanda de mercado interno e de exportação, conforme já mencionado. Reitera-se que uma alternativa para elevar significativamente a disponibilidade deste biocombustível no mercado seria o investimento em tecnologia de produção de etanol de segunda geração (2G), pois além de aumentar a quantidade de álcool produzido sem expansão da área agrícola plantada, há vantagens ambientais e econômicas associadas (PACHECO, 2011). Além disso, a integração dos dois processos, ou seja, usinas que integram as tecnologias de processos de etanol 1G com etanol 2G, apresenta grande potencial, tendo sido demonstrada como economicamente e ambientalmente mais favoráveis quando comparada ao uso das tecnologias de forma individual (JUNQUEIRA et al., 2017).

Tabela 2 - Quadro comparativo dos métodos de destilação e desidratação de etanol

Processo	Princípio	Vantagem	Desvantagem
Desidratação Química	Reação com CaO. Formação de componente insolúvel em etanol, seguido de destilação ou decantação.	Baixo custo do agente químico. Possibilidade de recuperação do aditivo.	Processo batelada (recuperação: 97-98%). Alto requerimento de energia.
Destilação a vácuo	Variação de pressão. Duas colunas (a segunda com pressão menor que 11,5 kPa).	Utilização das colunas de destilação já instaladas. Redução do número de trocadores de calor.	Grande número de bandejas. Alta razão de refluxo. Grande diâmetro da coluna. Grande quantidade de vapor.
Destilação azeotrópica	Alteração da volatilidade relativa. Desidratação por ciclohexano, n-heptano	Possibilidade de recuperação do aditivo. Uso da infraestrutura já existente.	Aditivos de origem fóssil e tóxico. Alto consumo de energia
Destilação extrativa	Alteração da volatilidade relativa. Componente adicionado é menos volátil.	Menor consumo de energia comparada à destilação azeotrópica.	Depende do terceiro componente adicionado.
Separação por membranas (hiper-filtração, pervaporação, permeação de vapor)	Seletividade por tamanho molecular	Não apresenta contaminação por solvente. Requer menor consumo energético	Presença de sólidos no vinho pode inviabilizar a etapa de concentração. Fluxo limitado.
Desidratação com peneira molecular	Desidratação por adsorção. Uso de zeólitos como elemento desidratante.	Agente desidratante ecológico. Sem contaminação por solventes. Produção de álcool anidro de alta qualidade.	Elevado custo de investimento e das zeólitas. Fraca resistência mecânica. Necessidade de regeneração do leito.

Fonte: Adaptado de Matugi (2013) e Dias (2008).

2.4. Etanol de segunda geração (2G)

O etanol de segunda geração corresponde ao produzido a partir de materiais lignocelulósicos, como madeira ou resíduos e subprodutos agrícolas e florestais. Sua produção ainda enfrenta vários gargalos que limitam o funcionamento em larga escala, principalmente relacionados ao custo do processo. Plataformas que incluem pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação são vias promissoras para a produção deste biocombustível (MATHEW et al., 2016). Esta seção abordará sobre os materiais lignocelulósicos, em especial o bagaço de cana-de-açúcar, e as macroetapas que integram o processo de produção do etanol 2G.

2.4.1. Bagaço de cana-de-açúcar e seu uso como matéria-prima na obtenção de produtos de interesse

O bagaço de cana-de-açúcar, biomassa vegetal abundante no Brasil, é um subproduto da moagem da planta obtido nas indústrias sucroalcooleiras, as quais estão inseridas no contexto histórico e cultural nacional (SUN; CHENG, 2002). De acordo com os dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2017c), o Brasil estima produzir cerca de 647,63 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2017/2018. Seguindo a proporção de Procknor (2000), que indica que aproximadamente 26,7% do peso de cana-de-açúcar se torna bagaço (massa úmida), a produção do resíduo corresponderá em aproximadamente 173 milhões de toneladas no país.

Nos modelos industriais atuais, a maior parte do bagaço de cana-de-açúcar é empregada como fonte energética em substituição à queima do óleo para geração de energia elétrica, representando uma opção com menor impacto ambiental, além de resultar em autossuficiência energética das usinas produtoras (CONAB, 2011; DIAS et al., 2013b). Mesmo utilizando o bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia, há ainda um excedente deste material que não é utilizado pelas usinas, resultando em problemas de estocagem e poluição ambiental (SILVA et al., 2010; MARIANO et al., 2013). Há também seu uso não energético, como o emprego da matéria-prima nas indústrias de papel e papelão, fabricação de aglomerados, forragem para agricultura e enzimas, dentre outras (PANDEY et al., 2000; LOH et al., 2013). Além disso, pesquisas recentes têm buscado utilizar o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para obtenção de diversos produtos de interesse, a fim de

aumentar o rendimento econômico da indústria, conforme demonstraram os autores Arpan et al. (2016), Oliveira et al. (2016), Terán-Hilares et al. (2017) e Arruda et al. (2017). No entanto, há uma limitação para que se faça o aproveitamento integral da biomassa vegetal devido às características específicas ligadas a sua composição.

Os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por duas frações polissacarídicas – celulose, um homopolissacarídeo de cadeia linear constituído por unidades de glicose e tendo como unidade repetitiva a celobiose (dímero de glicose); e hemicelulose, heteropolissacarídeo de baixa massa molar, constituído por vários açúcares, tanto pentoses como hexoses, além de ácidos urônicos e outros compostos - e uma fração polifenólica - a lignina, além de outros compostos e minerais (RUBIN, 2008). As frações constituintes do material apresentam-se em uma estrutura fechada, a qual compõe a parede celular do vegetal (Figura 3).

Sobre a parede celular vegetal e seus componentes maiores detalhes podem ser encontrados nos trabalhos de Sun e Cheng (2002), Rubin (2008), Kootstra et al. (2009) e Rosa e Garcia (2009).

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura do material lignocelulósico

Fonte: Adaptado de Rubin (2008).

2.4.2. Etapas do processo de produção de etanol lignocelulósico

2.4.2.1. Pré-tratamento

A primeira macroetapa de um bioprocesso de produção de etanol 2G é o pré-tratamento. Esta etapa é primordial no processo, pois a biomassa lignocelulósica, independentemente do tipo ou origem, possui uma recalcitrância à ação de enzimas hidrolíticas, as quais têm sido empregadas para obtenção de carboidratos monoméricos a partir dos polissacarídeos presentes no material (YANG; WYMAN, 2008). De fato, a estrutura complexa e fechada da matriz lignocelulósica leva à necessidade de um processamento preliminar para diminuir o efeito das barreiras físicas e químicas que dificultam e, consequentemente, diminuem o rendimento da etapa subsequente de hidrólise enzimática (SILVA et al., 2011; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Por isso, estudos têm mostrado que o pré-tratamento é a fase com maior significância e determinante no processo de obtenção do etanol a partir de lignocelulósico, além de influenciar diretamente na viabilidade econômica do processo (BARAL; SHAH, 2017; SMULLEN et al., 2017).

O objetivo do pré-tratamento é, portanto, facilitar a acessibilidade das enzimas às frações de carboidratos, particularmente à celulose, para favorecer a maximização da hidrólise da macromolécula a açúcares fermentescíveis. Para que isso seja alcançado, o pré-tratamento provoca alterações na estrutura da parede celular da biomassa, aumentando a área de superfície e, consequentemente, a porosidade da biomassa (YANG; WYMAN, 2008). Neste sentido, têm sido empregados e investigados ao longo dos anos, diversos métodos de pré-tratamento que possuem diferentes mecanismos para alterar a estrutura do material lignocelulósico. Entre estes, incluem-se os métodos físicos (moagem e trituração), químicos (ácidos, alcalinos e solventes), físico-químicos (explosão a vapor, hidrotérmico e explosão com amônia diluída – AFEX) e biológicos (fungos decompositores), além de diversas combinações entre estes (TALEBNIA; KARAKASHEV; ANGELIDAKI, 2010; MACHADO; FERRAZ, 2017; ZABED et al., 2017). Dependendo do tipo de pré-tratamento empregado, a fração hemicelulósica pode ser hidrolisada já nesta etapa, resultando em um hidrolisado rico em pentoses e que pode ser empregado para a produção de etanol ou outros compostos (SANTOS, 2015). Em outros casos, a fração hemicelulósica pode permanecer no sólido pré-tratado, podendo ser enzimaticamente hidrolisada na etapa

subsequente, uma vez que as preparações enzimáticas comerciais possuem enzimas como xilanases (TERÁN-HILARES et al., 2016).

Embora existam vários métodos de pré-tratamento, não há um universal tecnicamente e economicamente viável. Para a escolha de um pré-tratamento ideal, é necessário que a operação, além de cumprir com eficiência seu objetivo, tenha outras características desejáveis, tais como: baixo custo de capital e operacional, baixa degradação de açúcares, baixa ou nula formação de inibidores (compostos tóxicos), uso limitado de reagentes químicos e baixa demanda de energia/água, bem como evitar a produção de resíduos e corrosão dos equipamentos (MOSIER et al., 2005; BARAL; SHAH, 2017).

Para o presente trabalho, ênfase será dada ao pré-tratamento químico com uso de soluções ácidas, considerando-se sua atuação eficiente na remoção da fração hemicelulósica, sendo assim apropriado para os cenários de processo a serem avaliados.

2.4.2.2. Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento com ácidos pode ser feito empregando solução concentrada ou diluída. Incluem como reagentes os ácidos orgânicos e inorgânicos, tais como ácido oxálico - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (SANTOS et al., 2016), ácido clorídrico - HCl (HERNANDEZ-SALAS et al., 2009), ácido sulfúrico - H_2SO_4 (MATHEW et al., 2016), ácido fosfórico - H_3PO_4 (VASCONCELOS et al., 2013), ácido nítrico - HNO_3 (SKIBA et al., 2016), além de outros.

O uso de ácidos, inicialmente, tinha como objetivo proceder diretamente à hidrólise da celulose e, então, requeria o uso de ácidos em altas concentrações e/ou condições extremas de temperatura e pressão, o que encarecia o processo, além de gerar problemas como corrosão de equipamentos e a degradação do produto com a formação, acentuada, de compostos inibidores do metabolismo microbiano (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000; AUXENFANS et al., 2012).

Para o pré-tratamento com soluções concentradas, a concentração dos ácidos tem valores superiores a 5%, podendo ser de até 30%, com temperatura em uma faixa que pode variar desde a temperatura ambiente até 190°C e um tempo de residência com ampla variação (MACHADO, 2013). As maiores limitações deste processo incluem a necessidade de recuperação do ácido devido ao seu custo elevado, degradação dos açúcares em compostos tóxicos (Figura 4) que inibem a

fermentação e necessidade de equipamentos resistentes à corrosão (GURGEL, 2010). Por esses motivos, o uso de ácidos concentrados tem sido evitado e, portanto, tem sido adaptado, em conjunto com a temperatura e pressão, tornando-se mais brando, a fim de apenas realizar um tratamento preliminar, com propósito de desorganizar a estrutura recalcitrante do material, aumentando sua porosidade (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000; BALAT, 2011).

Figura 4 – Representação esquemática dos principais inibidores gerados a partir dos componentes e produtos de hidrólise da biomassa

Fonte: Adaptado de Rasmussen, Sørensen e Meyer (2014).

Desse modo, a realização do pré-tratamento com ácido diluído tem sido mais atrativa, pois se utilizam condições menos severas, gerando menores impactos sobre as frações polissacarídicas e os equipamentos, quando comparados aos efeitos de condições mais severas. A princípio, o pré-tratamento ácido diluído é dividido em dois tipos: alta temperatura ($>160^{\circ}\text{C}$), em processo contínuo e com baixa concentração de sólidos (5-10%); e a baixa temperatura ($<160^{\circ}\text{C}$), empregado processos em batelada e com alta concentração de sólidos (10-40%) (PRASAD; ANOOP; JOSHI et al., 2007). As concentrações variam, comumente, de 0,5 a 5%,

isto a depender do tipo de ácido empregado. No que concerne ao binômio temperatura e tempo, este pode ser realizado, ora em temperaturas elevadas ($>160^{\circ}\text{C}$) com um curto tempo de residência (< 20 minutos), ora em temperaturas mais baixas ($110\text{-}160^{\circ}\text{C}$) com tempo de residência mais prolongado ($20\text{-}90$ min) (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ZABED et al., 2017). Sabe-se que, à medida que a severidade do pré-tratamento aumenta, devido à elevação da temperatura, tempo e/ou redução do pH (uso do catalisador ácido), há maior remoção da fração hemicelulósica ($80\text{-}100\%$) com formação de monômeros, ocorrendo também menor solubilização de lignina, porém ainda capaz de provocar uma perturbação na matriz carboidrato-lignina (GARLOCK et al., 2011; ZABED et al., 2017). A Figura 5 apresenta os constituintes da parede celular e o efeito do pH na solubilização da hemicelulose e da lignina. Vale ressaltar que, nesta representação, não foi considerado o efeito de degradação da celulose.

As desvantagens deste processo estão inseridas na necessidade de etapas adicionais após o pré-tratamento, que incluem concentração do licor hemicelulósico, destoxificação e neutralização, onerando o processo (KARP et al., 2010; MATHEW et al., 2016).

Figura 5 - Efeito geral do pH na solubilização de hemicelulose e lignina de parede celular de biomassa submetidos a pré-tratamento

A) Parede celular não tratada B) Parede celular durante ou após tratamento

Fonte: Adaptado de Garlock et al. (2011).

O uso de ácido diluído para pré-tratamento tem sido largamente reportado na literatura nas últimas décadas. Vale destacar que este pré-tratamento tem se evidenciado como apresentando grande potencial em escala industrial, tanto tecnicamente quanto economicamente. Em consonância, alguns autores mostram que seus custos são menores quando comparados a outros cenários de processos (ácido diluído em dois estágios, hidrotérmico e explosão com amônia diluída – AFEX) (CHOVAU et al., 2013; BARAL; SHAH, 2017). Não obstante, o pré-tratamento que utiliza explosão a vapor também têm apresentado grande potencial para uma escala industrial, sendo alvo de comparação com o ácido diluído. A comparação destes dois métodos de pré-tratamento se mostra uma discussão contrastante, dependendo do parâmetro e do pondo de vista analisado pelo autor.

De modo a explanar um pouco mais sobre a possibilidade do uso do pré-tratamento em maiores escalas, alguns autores já retrataram estudos de otimização comparando os métodos. Por exemplo, Rocha et al. (2015) fizeram um estudo comparativo entre os métodos de explosão a vapor (EV) e ácido sulfúrico diluído (ASD), em escala piloto, utilizando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Os autores compararam a capacidade de hidrólise enzimática do material *in natura* com o pré-tratado por ambos os métodos, e observaram que o EV aumentou a capacidade de hidrólise em 4 vezes e o ASD em 3 vezes, podendo concluir que a EV foi mais eficiente em escala piloto que o ASD, dentro da metodologia estabelecida. No entanto, na análise desse estudo deve levar em conta fatores como a relação à concentração do ácido/tempo de residência/temperatura/diluição, além da proporção de lignina presente na biomassa, pois são fatores que influenciam diretamente a eficiência do pré-tratamento ácido diluído (DAVISON et al., 2006; DIEN et al., 2009; FU et al., 2011).

Em outro trabalho, Baral e Shah (2017) compararam, por meio de análise técnico-econômica, os métodos de pré-tratamento explosão a vapor, ácido sulfúrico diluído, explosão com amônia diluída e biológicos, utilizando modelos de processos de pré-tratamento para uma biorrefinaria lignocelulósica na qual emprega sabugo de milho como matéria-prima. Foram elencados, como parâmetros de comparação, os custos de produção de açúcar, apresentando valores de 0,43, 0,42, 0,65 e 1,41 (US\$/kg), respectivamente, para cada método. Tais resultados mostram a competitividade e a viabilidade econômica entre os pré-tratamentos EV e ASD, reforçando que estes métodos podem ser boas alternativas para emprego em escala industrial.

2.4.2.3. Etapas biológicas: hidrólise enzimática e fermentação

A etapa de sacarificação tem como finalidade quebrar a cadeia polissacarídica em açúcares fermentescíveis, podendo ser feita tanto uma hidrólise química (usualmente com emprego de ácidos) quanto enzimática (empregando celulases). A hidrólise enzimática é a forma de sacarificação mais empregada, uma vez que possui alguns benefícios, como a não formação de produtos indesejados, uso de condições operacionais brandas e mínima corrosividade de equipamentos (SUN; CHENG, 2002; SARKAR, et al., 2012). Esta é realizada por diferentes enzimas, majoritariamente da classe de hidrolases, sendo capazes de romper as ligações glicosídicas, e agrupadas de acordo com o seu local de atuação no substrato celulósico. Além das hidrolases, incluem-se também enzimas oxidativas cujo seu papel na molécula de celulose tem sido estudado nos últimos anos (VANHOLME et al., 2013; HEMSWORTH et al., 2015). A atuação em conjunto destas enzimas apresentam rendimento melhor que a soma dos rendimentos individuais, fato conhecido como sinergismo (Figura 6). Informações adicionais sobre a hidrólise enzimática e o mecanismo de atuação das enzimas celulolíticas podem ser encontradas nos trabalhos de Horn et al. (2012), Vanholme et al. (2013) e Machado (2013).

Figura 6 – Representação da atuação sinérgica das enzimas para degradar celulose

EG: endoglucanases; CBH: celobiohidrolases; BG: β -glucosidases;

CDH: celobiose desidrogenase; GH61: Glicosil hidrolases família 61

Fonte: Vanholme et al. (2013).

Na etapa de fermentação, os açúcares serão convertidos em álcool pelos microrganismos. Independentemente da matéria-prima, a fermentação dos açúcares do hidrolisado segue basicamente o mesmo princípio. Em se tratando do etanol 2G, os açúcares presentes no meio, provenientes da hidrólise de biomassa, são hexoses e pentoses. As hexoses, carboidratos de seis átomos de carbono, são de fácil assimilação, ou seja, fermentescíveis para os microrganismos comumente relacionados ao processo - as leveduras, especificamente do gênero *Saccharomyces* (MUSSATTO et al., 2010). Com relação à metabolização das pentoses, desconhecem-se, até o momento, leveduras do gênero *Saccharomyces* que possuam rotas metabólicas para realizar esse processo, com exceção das que são modificadas geneticamente para este fim (ZHANG et al., 2010). De qualquer forma, outros microrganismos são capazes de converter pentoses a etanol, como *Scheffersomyces stipitis*, *Candida shehatei*, *Zymomonas mobilis*, dentre diversas outras. Cada um deles possui características exclusivas e parâmetros fermentativos distintos. As pesquisas são inúmeras, mas os resultados obtidos mostram que seus rendimentos e produtividade ainda são menores comparados à conversão de glicose por *Saccharomyces cerevisiae* (BALAT, et al., 2008; GÍRIO et al., 2010; BALAT, 2011).

Considerando-se a possibilidade de realização da fermentação em separado ou em simultâneo à etapa de hidrólise enzimática, ou ainda a fermentação de hexoses e pentoses para a produção do etanol lignocelulósico, podem ser encontradas na literatura diferentes configurações de processo para estas etapas biológicas (Figura 7), configurando-se 4 tipos principais (DEVARAPALLI; ATIYEH, 2007; VAN ZYL et al., 2011):

- ✓ Hidrólise e fermentação em separado (*Separate Hydrolysis and Fermentation* - SHF), no qual as etapas de produção de enzimas, hidrólise e fermentação são realizadas em equipamentos distintos e de forma não integrada;
- ✓ Sacarificação e fermentação simultâneas (*Simultaneous Saccharification and fermentation* - SSF), no qual essas duas etapas são realizadas simultaneamente de forma integrada, sendo a produção de enzimas realizada em separado;
- ✓ Sacarificação e co-fermentação simultâneas (*Simultaneous Saccharification and Co-fermentation* - SSCF), similar ao SSF, porém com fermentação concomitante de hexoses e pentoses;

- ✓ Bioprocesso consolidado (*Consolidated bioprocessing* - CBP), no qual as etapas de produção de enzimas, hidrólise e fermentação de hexoses e pentoses são todas realizadas simultaneamente de forma integrada.

Para fazer a escolha da configuração a ser empregada para a produção em larga escala de etanol lignocelulósico, devem-se levar em conta fatores como condições de processo (temperatura, pH, tempo) para ação das enzimas e a fermentação, além da capacidade do microrganismo em converter C5 e/ou C6 (DEVARAPALLI; ATIYEH, 2007; CHANDEL; SILVA, 2014).

Figura 7 - Diferentes configurações para as etapas biológicas empregadas na produção de etanol 2G

Fonte: Adaptado de Devarapalli e Atiyeh (2007).

2.5. Biorrefinarias e o aproveitamento dos constituintes do material lignocelulósicos para produção de produtos sustentáveis

Visando a utilização das biomassas na produção sustentável de produtos de interesses, as biorrefinarias são os alvos principais das pesquisas científicas na busca de rotas tecnológicas para o aproveitamento integral da matéria-prima. Basicamente,

biorrefinarias são instalações de processamento que convertem a biomassa em diferentes produtos de interesse, sejam combustíveis, energia, materiais ou insumos químicos e bioquímicos. É possível encontrar outros conceitos de biorrefinaria, mas poucas são as diferenças entre eles. O IEA (2010a), por exemplo, define biorrefinaria como o processamento sustentável de biomassas em um espectro de produtos comercializáveis (alimentos, rações, materiais, químicos) e/ou energia (combustíveis, eletricidade, calor). Para a NREL - National Renewable Energy Laboratory (2009), biorrefinaria é uma instalação que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produção de combustíveis, energia e produtos químicos.

Nos últimos anos, particularmente no Brasil, os estudos têm sido direcionados ao desenvolvimento de biorrefinarias visando à produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar. É notável o interesse em investimentos de instalações industriais com produção de etanol 2G. Como amostra disso, em 2014 foi iniciada a produção de etanol 2G (usina *stand-alone*, ou seja, não integrada a uma usina 1G) pela empresa GranBio, sendo a primeira planta em escala comercial no Hemisfério Sul. A indústria foi implantada em 2011 e fica localizada no estado de Alagoas, possuindo uma capacidade de produção de 82 milhões de litros de etanol/ano (GRANBIO, 2014). Outra empresa é a Raízen, localizada em Piracicaba (SP) e que estima produzir cerca de 40 milhões de litros de etanol celulósico por ano, utilizando bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima. Ademais, a empresa planeja construir mais sete plantas de etanol celulósico até o ano de 2024 (RAÍZEN, 2015).

A abordagem atual para o desenvolvimento industrial visando à produção de etanol constitui-se considerando que a viabilidade destas indústrias é favorecida dentro do conceito de biorrefinarias. Desta forma, maiores esforços para o aproveitamento dos constituintes da biomassa vegetal devem ser levados em conta. Considerando os modelos de biorrefinarias de etanol celulósico, a glicose obtida pela sacarificação da celulose, é convertida em etanol por meio de fermentação, na qual se empregam leveduras tradicionalmente utilizadas no processo que utiliza melaço ou caldo de cana-de-açúcar (ADSUL et al., 2005; ALVIRA et al., 2010). As demais frações do material, no entanto, devem ser aproveitadas para favorecer a viabilidade da indústria, pois podem representar mais de 50% da biomassa lignocelulósica presente.

Com relação à fração polifenólica, lignina, por possuir um elevado poder calorífico, vem sendo avaliada com relação ao seu potencial para geração de vapor e

eletricidade, nos modelos atuais de biorrefinaria (RABELO et al., 2011; SILVA et al., 2014). No entanto, Graichen et al. (2016) demonstram através de uma análise econômica, que a utilização da biomassa (inclusive a lignina) apenas para fins energéticos não é economicamente viável. Para isso, os autores relatam nove exemplos de casos de sucesso do instituto de pesquisa *Scion's*, mostrando que é possível “fazer dinheiro” utilizando lignina por meio da produção de materiais baseado em biotecnologia. Incluem como produtos apresentados: as nanofibras de carbono derivados de lignina, lignina despolimerizada para produção de biopolímeros, bioadesivos (Tecnologia patenteada) (GRIGSBY, 2015), materiais para impressão 3D, além de outros. Os autores abordam sobre os processos desde escala laboratorial, até sua produção em escala piloto, reportando obter maior rentabilidade econômica com estes processos biotecnológicos quando comparados às atuais tecnologias de produção, apontando, no entanto, as dificuldades de substituição de tecnologia nas instalações existentes atualmente.

A hemicelulose, por apresentar uma estrutura aberta, tem a difusão do catalisador facilitada dentro da cadeia polimérica, o que aumenta o rendimento das reações de hidrólise. Este fato, associado a sua estrutura heterogênea e baixo grau de polimerização, faz com que este constituinte da biomassa seja atrativo para uso em processos químicos ou fermentativos (ZHANG, 2008; BAJPAI, 2013). Conforme supracitado, os produtos da hidrólise da fração de hemicelulose constituem-se em uma mistura de açúcares, principalmente, no caso do bagaço de cana-de-açúcar, a xilose. Sobre os possíveis produtos que podem ser obtidos a partir da hemicelulose, seja por rota química ou fermentativa, seguem exemplos na Figura 8.

A fim de elevar o rendimento final de etanol produzido nos modelos atuais de biorrefinarias com produção de etanol celulósico, a hemicelulose tem sido avaliada como grande potencial para produção deste álcool, podendo aumentar a quantidade produzida em cerca de 14% (DIAS et al., 2013a). Sobre isso, autores desenvolveram estudos que avaliam economicamente a fermentabilidade desses açúcares simultaneamente (DIAS et al., 2013c) e também de forma separada (JOELSSON et al., 2016). Outro modelo de estudo avaliado foi o uso da hemicelulose para produção de biogás, e assim, contribuir para geração de energia (DIAS et al., 2013a).

Figura 8 – Possíveis produtos obtidos a partir da hemicelulose

Fonte: Zhang (2008).

Portanto, concepções de biorrefinarias que integram os processos industriais com intuito de aproveitar o máximo dos constituintes da biomassa e dos subprodutos gerados, possuem maior eficiência em relação às instalações industriais individuais, apresentando melhores desempenhos econômicos e ambientais (CHEN; ZHANG, 2015; MONCADA et al., 2016).

2.6. Simulação e uso de ferramentas computacionais no desenvolvimento e na avaliação de viabilidade econômica de modelos de biorrefinaria

A simulação de bioprocessos corresponde ao uso de modelos computacionais que reproduzem processos ou operações do mundo real. Possibilita investigar operações integradas das áreas laboratoriais e em escala de produção industrial, sem necessidade de extensiva experimentação (GOSLING, 2005). Sua maior vantagem está em analisar o processo como um todo e não apenas operações unitárias. Dentre outras vantagens da simulação estão: o teste de hipóteses, a estimativa do tempo de processo, ampliação do conhecimento sobre a interação e importância de determinadas variáveis no sistema e o entendimento de sua operação (DIAS et al., 2013b).

O Aspen Plus[®] é o simulador de processos mais utilizado, tanto em pesquisas acadêmicas quanto em setores industriais, e apresenta um pacote de propriedades termodinâmicas e métodos de estimativas que têm sido apontados como os mais completos em comparação a outros para uso na área de biorrefinarias (DIAS, 2011). É um pacote computacional com um conjunto de programas para simulação dos fluxogramas de processos industriais, apoiados por bases de dados robustas, conjuntos completos de módulos e simulação com ferramentas flexíveis (WEIFENG et al., 2006).

Há diversos estudos na literatura utilizando Aspen Plus[®] (WINGREN; GALBE; ZACCHI, 2003; ALZATE; TORO, 2006; PICCOLO; BEZZO, 2009; DIAS, 2011; QUINTERO; CARDONA, 2011; DIAS et al., 2012; MENDES et al., 2015). Além de fornecer dados para análise técnica, simulações desenvolvidas em Aspen Plus[®] também fornecem parâmetros para a análise de viabilidade econômica (DIAS, 2011).

A simulação de processos pode ser utilizada para avaliar diferentes rotas para processamento de biomassa. Referente à produção de etanol de segunda geração, por exemplo, Alzate e Toro (2006), relatam que algumas configurações para a produção de etanol combustível a partir de biomassa foram avaliadas através da simulação do processo com auxílio do pacote Aspen Plus[®]. Foram simuladas variações do processo e estas foram analisadas do ponto de vista energético utilizando como critério de comparação o consumo de energia para a produção de 1L de etanol anidro. Os melhores resultados foram obtidos com sistemas SSF e SSCF com reciclo da água. Em outro trabalho, Dias (2009) realizaram a simulação de um processo integrado de produção de etanol a partir de caldo e bagaço de cana-de-açúcar, visando-se ao levantamento do consumo de energia destes processos, considerando um sistema que emprega pré-tratamento do tipo organossolve com ácido diluído. Wingren, Galbe e Zacchi (2003), por sua vez, avaliaram do ponto de vista técnico e econômico o processo envolvido na produção de etanol de segunda geração empregando hidrólise enzimática. As condições de processo foram baseadas em dados de laboratório e a simulação foi feita com auxílio do pacote computacional Aspen Plus[®].

Para avaliação de cenários industriais de biorrefinarias, a Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar (BVC), desenvolvida no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE/CNPEM/MCTI), é uma plataforma que possibilita avaliar a integração de novas tecnologias nas fases agrícolas, industrial e de uso, à

cadeia produtiva de cana-de-açúcar e outras biomassas, avaliando as estruturas econômica, ambiental e social. São diversas as tecnologias utilizadas pela BVC, estando incluída a produção de etanol 2G e as diferentes estratégias de comercialização e uso do etanol como biocombustível, além de outras (CTBE, 2011).

Tecnologias como a produção de etanol 2G por diferentes processos de hidrólise e pré-tratamento são o exemplo em evidência da utilização da BVC para simulação e a análise técnico-econômica no âmbito de biorrefinarias de cana-de-açúcar. A verificação da viabilidade de acoplamento de novos produtos à cadeia produtiva de cana-de-açúcar também é um exemplo de aplicação (CARDOSO et al., 2013; DIAS et al., 2013b; DIAS et al., 2013c; MARIANO et al., 2013; RIVERA et al., 2014). Nesse contexto, a BVC se destaca como uma importante ferramenta para utilização pela comunidade científica e industrial.

A plataforma BVC (Figura 9) emprega uma série de programas computacionais para avaliação do desempenho das biorrefinarias sob diferentes aspectos, sendo a simulação da etapa industrial realizada com auxílio do pacote computacional Aspen Plus[®]. A simulação da biorrefinaria, associada às bases de dados disponíveis na plataforma, possibilita, por exemplo, a avaliação econômica auxiliada por planilha eletrônica e a avaliação de impacto ambiental auxiliada pelo programa SimaPro[®] (BONOMI et al., 2016).

Os estudos de viabilidade econômica têm se mostrado ferramentas fundamentais para nortear as decisões a serem tomadas em trabalhos de pesquisa aplicada. Esse tipo de avaliação tem sido cada vez mais utilizado para comparar, economicamente, diferentes configurações de processo para a produção de etanol 2G, incluindo métodos de pré-tratamento, variações de teor de sólidos nos reatores, destino das pentoses, etc. (BONOMI et al., 2016). A avaliação de viabilidade econômica para biorrefinarias empregando cana-de-açúcar como matéria-prima, já tem apresentado resultados com avanços interessantes, como por exemplo, estudos mostrando que biorrefinarias operando de forma integrada na produção de etanol 1G e 2G podem ser mais rentáveis em comparação a plantas industriais 1G ou 2G (*stand-alone*) (DIAS et al., 2012).

Figura 9 - Representação esquemática da plataforma BVC

Fonte: CTBE (2011).

A análise também é muito relevante para calcular o custo de produção do etanol e realizar comparações entre as gerações de etanol. Junqueira et al. (2017) realizaram uma análise técnico-econômica e impactos das mudanças climáticas ocasionadas pelas biorrefinarias de cana-de-açúcar, considerando diferentes horizontes (curto, médio e longo prazo). Seu objetivo foi quantificar os impactos econômicos e ambientais das tecnologias presentes e futuras para a produção de etanol. Para isto definiram-se cenários em curto, médio e longo prazo considerando as projeções tecnológicas e econômicas entre 2015 e 2030. Mostraram que no curto prazo o etanol 2G apresenta custos mais elevados em comparação com o etanol 1G. Em longo prazo, esse cenário de custo se inverte e o etanol 2G se torna mais competitivo, apresentando um custo de produção significativamente menor que o etanol 1G.

Outros trabalhos, também com estudo de viabilidade econômica, considerando a produção de etanol 1G e 2G, têm sido publicados na literatura ao longo dos últimos anos.

No trabalho de Dias et al. (2013c), os autores avaliaram a flexibilidade de uma refinaria de bagaço e palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol e eletricidade em quantidades distintas de acordo com possíveis variações nos preços deste produtos. Neste trabalho, três cenários foram avaliados: o primeiro considerando o uso total da biomassa para produção de etanol, o segundo considerando aproximadamente metade da biomassa para cada um dos produtos e o terceiro considerando a biorrefinaria flexível, na qual o material lignocelulósico pode ser totalmente utilizado na produção de etanol ou haja divisão no destino desta matéria-prima entre a produção deste álcool e a de eletricidade. A simulação dos cenários foi realizada com auxílio do programa Aspen Plus[®] e a avaliação econômica incluiu dados fornecidas por usinas de álcool de primeira geração e dados obtidos na literatura, tendo-se fixado uma vida útil de projeto de 25 anos, com 2 anos para construção da planta industrial, 10 anos de depreciação linear e taxa de imposto de 34%. Observaram que a biorrefinaria flexível apresenta maior taxa interna de retorno do investimento comparada ao uso de toda a biomassa para a produção de etanol. Além disso, os autores revelaram por meio da análise de sensibilidade paramétrica que o preço do etanol afeta de forma mais intensa a taxa interna de retorno em comparação ao da eletricidade.

Em outro trabalho, Albarelli et al. (2014) avaliaram cenários incluindo destilarias anexas e autônomas de primeira geração, incluindo a possibilidade de aumento na produção de eletricidade e etanol integrando tecnologias de segunda geração. Os processos estudados foram integrados do ponto de vista térmico e de consumo de água. Entre as conclusões obtidas, relataram que a produção de álcool de segunda geração foi menos vantajosa, em especial devido aos custos das enzimas. Foi observado também que a integração da produção de etanol de segunda geração com destilarias anexas apresentaram prazo de retorno do investimento (*payback*) de 2,3 anos, em comparação a 4,7 anos para a integração a destilarias autônomas. Propôs-se então que a diversificação de produtos poderia diminuir o impacto do custo das enzimas no processo.

Macrelli et al. (2014), por sua vez, relataram a avaliação, para diferentes cenários, do preço mínimo de venda e da rentabilidade máxima em etanol. Neste trabalho, foram feitas simulações empregando o programa Aspen Plus® e considerando como matéria-prima o caldo, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. A análise técnico-econômica foi feita para diferentes combinações de opções de processo, incluindo o uso de pentoses para produção de etanol ou biogás, as condições de hidrólise enzimática, custo das enzimas, preços de venda de etanol e eletricidade e custo das matérias-primas. Os autores observaram que a maior redução no preço mínimo de venda (MESP) foi alcançada quando pentoses foram empregadas na produção de etanol, ao invés de biogás. Além disso, o valor presente líquido (VPL) demonstrou que a produção integrada de etanol de primeira e segunda geração é mais vantajosa em comparação à de primeira geração, em especial com o uso da palha como matéria-prima.

3. OBJETIVOS

Tem-se como objetivo principal desenvolver e analisar economicamente modelos de biorrefinaria integrada 1G2G que empregam pré-tratamento ácido diluído, avaliando-se o impacto econômico do destino da hemicelulose para produção de etanol.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Desenvolvimento da simulação de modelos de biorrefinaria que integram o processo de produção de etanol 1G e 2G e eletricidade, a partir de híbrido experimental de cana-de-açúcar variedade 89;
- Avaliação do impacto econômico do uso de diferentes teores de sólidos na etapa de pré-tratamento da produção de etanol 2G, dentro dos modelos de biorrefinaria estabelecidos;
- Avaliação do impacto econômico de diferentes combinações do binômio “tempo e conversão” na etapa de hidrólise enzimática da celulose;
- Análise da viabilidade econômica da fermentação, em separado, da fração hemicelulósica, quando se emprega pré-tratamento ácido diluído em biorrefinarias integradas 1G2G;
- Identificação de gargalos e metas operacionais para melhoria de processos com finalidade de direcionar futuros desenvolvimentos de pesquisa que englobem estudos das etapas de produção de etanol 2G com aplicação industrial.

4. METODOLOGIA

4.1. Definição dos cenários

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram estabelecidos cenários que utilizam cana-de-açúcar como matéria-prima, considerando-se biorrefinarias integradas produzindo etanol de primeira e segunda geração. Para os cenários, consideraram-se biorrefinarias que processam 500 toneladas de colmo de cana-de-açúcar por hora (500 TC/h) operando 24 horas por dia e 200 dias por ano, tendo como produtos etanol e eletricidade. A configuração do processo de Etanol 1G incluiu a extração do caldo da cana-de-açúcar, sendo este fermentado juntamente com o licor C6 proveniente das etapas 2G. Além disso, o subproduto da moagem, bagaço de cana-de-açúcar, seguiu para queima, juntamente com a palha da cana, para geração de vapor e eletricidade no sistema de cogeração. A palha da cana é produzida na proporção de 140 kg por tonelada de cana-de-açúcar (DIAS et al., 2013b). Considerou-se que 50% de palha (com 15% de umidade) eram recolhidas do campo por meio do sistema de enfardamento e encaminhadas à usina para queima. Foi considerado um sistema de cogeração de energia com caldeiras otimizadas operando a 65 bar e 485 °C, uma vez que a integração térmica e os sistemas de alta pressão para cogeração de vapor e eletricidade permitem aos modelos de biorrefinaria serem autossuficientes em termos energéticos, como também a venda do excesso de eletricidade (DIAS et al., 2013b).

O bagaço excedente (que não foi queimado) da cogeração de energia foi destinado para produção de etanol 2G. Para isso, este foi pré-tratado com ácido sulfúrico diluído, separando-se o licor hemicelulósico o qual foi, posteriormente, neutralizado, concentrado e fermentado (em separado da fermentação de C6/C12). A fração sólida oriunda do pré-tratamento, a celulignina, foi hidrolisada enzimaticamente, sendo os resíduos sólidos queimados no sistema de cogeração como combustível suplementar. O licor C6 proveniente da hidrólise enzimática foi concentrado juntamente com o caldo de cana, sendo então realizada a fermentação. As duas correntes alcóolicas (vinho C5 e vinho C6/C12) obtidas foram enviadas para uma série de colunas de destilação e processo de desidratação, no qual é obtido etanol anidro (99,6 °GL). Para os cenários nos quais não ocorre fermentação de pentoses, as etapas correspondentes a este processo não foram consideradas, sendo então o licor hemicelulósico encaminhado para a seção de tratamento de efluentes.

Uma representação em diagrama de blocos do processo de produção integrada de etanol 1G2G é mostrada nas Figuras 12 e 13, considerando-se ou não a fermentação de pentoses, respectivamente. Dados operacionais e parâmetros adotados para simulação são apresentados adiante.

Figura 10 - Representação em diagrama de blocos do fluxo do processo de produção integrada de etanol 1G2G: a) com fermentação de pentoses b) sem fermentação de pentoses. Etapas da usina 1G (blocos brancos), etapas adicionais relativas ao processo 2G (blocos cinza) e etapa de tratamento de efluentes (bloco azul).

Fonte: Elaboração própria.

As variações entre os cenários ocorreram nas etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, e fermentação de pentoses. Foram avaliados dois teores de

sólidos no pré-tratamento, 5% e 10%; para cada um, três relações tempo:conversão da hidrólise enzimática, sendo estas de 45%, 51% e 55% para tempos de reação de 24h, 48h e 72h, respectivamente. Para cada relação tempo:conversão da hidrólise enzimática, considerou-se a fermentação de C5 ou seu envio para tratamento de efluentes, constituindo-se, assim, 12 cenários. A Tabela 3 mostra as condições de cada um dos cenários propostos.

Tabela 3 – Definição das condições específicas de cada cenário com relação ao teor de sólidos no pré-tratamento, à conversão de celulose na etapa de hidrólise enzimática e à fermentação do licor C5

Cenários	Condições		
	Teor de sólidos no reator de pré-tratamento	Conversão da celulose na hidrólise enzimática/tempo de reação	Fermentação do licor C5
I	5%	45%-24h	Sem Fermentação
II		51%-48h	
III		55%-72h	
IV	5%	45%-24h	Com Fermentação
V		51%-48h	
VI		55%-72h	
VII	10%	45%-24h	Sem Fermentação
VIII		51%-48h	
IX		55%-72h	
X	10%	45%-24h	Com Fermentação
XI		51%-48h	
XII		55%-72h	

Fonte: Elaboração própria.

4.2. Síntese e simulação dos fluxogramas de processo da biorrefinaria integrada 1G2G

A síntese e simulação dos modelos de biorrefinaria integrada 1G2G foram feitas conforme o fluxograma apresentado na Figura 11. Nota-se que o fluxograma é subdividido em hierarquias, sendo estas a PREP-EXT, que engloba o processo de

preparo e extração do caldo de cana pelo processo de moagem; CHP: processo de cogeração de vapor e eletricidade; 2G: Pré-tratamento, hidrólise enzimática, neutralização, concentração e fermentação do licor C5; ETHANOL: Concentração e fermentação do licor C6/C12, destilação e desidratação do etanol. Estes foram sintetizados e simulados conforme descrito no livro *Virtual biorefinery – an optimization strategy for renewable carbon valorization* (BONOMI et al., 2016), tendo por base a plataforma BVC.

Figura 11 – Fluxograma das hierarquias que compõe a simulação do processo integrado de produção de etanol 1G2G

PREP-EXT: processo de preparo e extração do caldo de cana; CHP: processo de cogeração de vapor e eletricidade; 2G: Pré-tratamento, hidrólise enzimática, neutralização, concentração e fermentação do licor C5; ETHANOL: Processo de concentração e fermentação do licor C6/C12, destilação e desidratação

Fonte: Elaboração própria.

Particularmente, o trabalho desenvolveu a hierarquia 2G a qual foi, posteriormente, integrada às outras hierarquias que compõe o processo de produção de etanol 1G2G, resultando em uma biorrefinaria virtual. Os parâmetros de processo necessários para a simulação das hierarquias PREP-EXT e CHP foram baseados em Mendes et al. (2017), sendo que para a hierarquia ETHANOL foi utilizada a plataforma BVC (BONOMI et al., 2016).

4.3. Especificações de componentes no simulador Aspen Plus®

Para a realização da simulação é necessária a especificação de todos os componentes, incluindo os componentes da cana-de-açúcar, reagentes e insumos, além dos produtos formados pelas reações que acontecem ao longo do processo. Para isto, alguns componentes já estão na base de dados do simulador, e outros devem ser criados e suas propriedades especificadas, conforme realizado por Dias (2011). A Tabela 4 apresenta os componentes selecionados no simulador.

Tais componentes, definidos no simulador, podem ser classificados da seguinte forma:

- Composição da cana-de-açúcar: sacarose, glicose, água, minerais, sais, terra, celulose, hemicelulose, lignina, ácidos orgânicos e ácido fosfórico;
- Insumos, reagentes ou solventes no processo: óxido de cálcio, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, oxigênio, nitrogênio, hidróxido de amônio e de cálcio, enzimas, levedura e floclantes;
- Produtos de reações químicas/biológicas (fermentação, hidrólise, etc.) que ocorrem ao longo do processo: xilose, fosfato de cálcio, álcool isoamílico, isobutanol, etanol, ácido acético, glicerol, dióxido de carbono.

Para inserção das quantidades de todos os componentes, definem-se as correntes materiais na classe MIXCISLD. Estas permitem duas possíveis subcorrentes: a MIXED e a CISOLID. A subcorrente CISOLID (*Conventional Inert Solid*) é utilizada para componentes sólidos ou convencionais que aparecem na fase sólida. Por outro lado, a subcorrente MIXED é utilizada para definir componentes convencionais da fase líquida (BERECHE, 2011).

Tabela 4 - Componentes definidos no simulador Aspen Plus[®] para o processo integrado de etanol 1G2G

Componente	Nome do componente no simulador	Fórmula	Tipo*
Ácido acético	ACET-AC	C ₂ H ₄ O ₂	Convencional
Aconitato de cálcio	CAL-ACON		Sólido
Ácidos orgânicos	ORG-AC	C ₆ H ₆ O ₆	Convencional
Hidróxido de cálcio	CAOH2	Ca(OH) ₂	Convencional
Dióxido de carbono	CO2	CO ₂	Convencional
Etanol	ETHANOL	C ₂ H ₆ O	Convencional
Glicose	GLUCOSE	C ₆ H ₁₂ O ₆	Convencional
Glicerol	GLYCEROL	C ₃ H ₈ O ₃	Convencional
Minerais	MINERALS	K ₂ O	Convencional
Sais	SALTS	KCl	Convencional
Ácido sulfúrico	H2SO4	H ₂ SO ₄	Convencional
Hidróxido de amônio	NH4OH	NH ₄ OH	Convencional
Terra	SOIL	SiO ₂	Sólido
Sacarose	SUCROSE	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Convencional
Água	H2O	H ₂ O	Convencional
Celulose	CELLULOS	C ₆ H ₁₀ O ₅	Sólido
Hemicelulose	XYLAN	C ₅ H ₈ O ₄	Sólido
Lignina	LIGNIN	C ₉ O _{2,9} H _{8,6} (OCH ₃)	Sólido
Levedura	YEAST	CH _{1,8} O _{0,9} N _{0,1}	Sólido
Floculante	FLOCCUL		Sólido
Oxigênio	O2	O ₂	Convencional
Nitrogênio	N2	N ₂	Convencional
Dióxido de enxofre	SO2	SO ₂	Convencional
Isobutanol	ISOBUTOH	C ₄ H ₁₀ O	Convencional
Álcool isoamílico	ISOAMIL	C ₅ H ₁₂ O	Convencional
Ácido fosfórico	H3PO4	H ₃ PO ₄	Convencional
Óxido de cálcio	CAO	CaO	Convencional
Fosfato de cálcio	CAL-PHOS	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Sólido
Xilose	XYLOSE	C ₅ H ₁₀ O ₅	Convencional
Hidróxido de sódio	NAOH	NaOH	Convencional
Enzimas	ENZYME		Sólido

*Componentes convencionais são componentes puros, ou que possam ser representados por componentes puros, podendo ser líquidos, gases ou sólidos

Fonte: Elaboração própria.

4.4. Composição da matéria-prima: cana-de-açúcar

Em todos os cenários estabelecidos foi empregado como matéria-prima o híbrido experimental de cana-de-açúcar H89, que apresenta baixo teor de lignina. A razão desta escolha foi baseada no trabalho de Mendes et al. (2017), no qual os autores avaliaram, por meio de simulação e análise econômica, o emprego de 6 híbridos experimentais de cana-de-açúcar em usinas de etanol 1G, e demonstraram que canas-de-açúcar com características semelhantes às dos híbridos H89, H58 e H140, possuem potencial de retorno econômico quando utilizadas como matéria-prima em biorrefinarias 1G, com taxa interna de retorno (TIR) superior. Ainda com base nos resultados, os autores sugeriram que híbridos que resultem em elevados rendimentos de etanol por área plantada, com concomitante geração de alta quantidade de energia elétrica para venda, apresentem potencial para biorrefinarias com produção de etanol 2G. Dentre os 3 híbridos indicados, o híbrido H89 foi o de melhor desempenho sendo, portanto, utilizado como matéria-prima para as simulações do presente trabalho.

De fato, alguns autores corroboram relatando que o uso de cana-de-açúcar com baixo teor de lignina é mais favorável. Segundo Chen e Dixon (2007), canas com níveis reduzidos de lignina, obtidos por manipulação genética ou cruzamento, são mais suscetíveis à hidrólise enzimática, resultando em maior conversão da celulose a glicose o que, conseqüentemente, eleva a quantidade de etanol resultante da fermentação. Reforçando, Masarin et al. (2011), utilizando 11 híbridos – incluso o H89 – confirmaram tais resultados, sendo que a cana com menor teor de lignina apresentou maiores eficiências de conversão de celulose durante a hidrólise enzimática.

A Tabela 5 apresenta a composição do híbrido experimental de cana-de-açúcar H89, além das vazões mássicas adotadas na simulação.

Tabela 5 – Composição da cana-de-açúcar e vazões mássicas adotadas nas simulações dos cenários.

Componente	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica (%)
<i>Substream Mixed</i>		
Glicose	2792	0,68
Água	327046	79,36
Ácido fosfórico	140	0,03
Minerais	931	0,23
Ácidos orgânicos	2606	0,63
Sais	7351	1,78
Sacarose	71250	17,30
<i>Substream Cisolid</i>		
Acetato	1532	1,69
Celulose	42019	46,22
Lignina	17517	19,27
Terra	3018	3,32
Xilana	26818	29,50
TOTAL	503018	-

Fonte: Elaboração própria.

4.5. Pacote Termodinâmico

A seleção adequada de modelos termodinâmicos para realizar a simulação do processo é absolutamente necessária e de extrema importância para que os resultados obtidos sejam confiáveis e, portanto, representem a realidade. Para isso, é necessária a realização de testes antes do início da simulação, comparando-se os resultados do simulador com os dados/equações disponíveis na literatura, e assim se possa optar por um modelo com maior precisão. Propriedades das soluções sacarose/água, etanol/água e do bagaço de cana-de-açúcar devem ser avaliadas com o simulador Aspen Plus® a fim de comparar a precisão do simulador em relação a equações encontradas na literatura (BERECHE, 2011).

Os autores Dias (2011) e Dias et al. (2013a) realizaram tais comparações, identificando o pacote NRTL como modelo termodinâmico adequado para simulações de biorrefinaria integrada de etanol 1G2G. Os autores também

identificaram que, para algumas etapas do processo como a fermentação, a destilação e o sistema de cogeração de energia, outros pacotes termodinâmicos são requeridos, a fim de representar o caso específico. Para as simulações do presente trabalho, foram adotados os mesmos pacotes termodinâmicos empregados por estes autores.

4.6. Síntese e Simulação da hierarquia 2G

Para as etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática, os dados experimentais do trabalho realizado por Santos (2015), desenvolvido na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo/Brasil – EEL/USP, foram adotados como base. Este autor avaliou o comportamento de três híbridos de cana-de-açúcar, incluindo o H89, contrastantes quanto aos teores de hemicelulose e lignina, empregando pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído e a subsequente conversão enzimática da glucana a glicose. Com o intuito de obter a máxima hidrólise da fração hemicelulósica, o autor submeteu os híbridos às seguintes condições de pré-tratamento ácido: 150 °C; 13 g ácido sulfúrico/100 g material; empregando tempos de reação que variaram entre 20 e 90 min. Observou-se que a maior conversão enzimática alcançada usando o híbrido H89 foi em 90 min de pré-tratamento, com remoção de 90,1% da fração hemicelulósica, sendo que neste hidrolisado ácido, toda a xilose foi detectada em sua forma monomérica. Esse trabalho foi empregado como base na presente dissertação, pois é o único estudo, até o momento, feito com este híbrido experimental em pré-tratamento com ácido diluído. Além disso, tanto o trabalho de Santos (2015) quanto o presente projeto estão vinculados a um projeto temático (“Recalcitrância da biomassa de cana-de-açúcar: Fundamentos relacionados à formação da parede celular, ao pré-tratamento e à digestão enzimática, aplicados no desenvolvimento de novos modelos de biorrefinarias”, processo FAPESP 2014/06923-6) que tem como objetivo avaliar o comportamento de canas-de-açúcar com composição semelhante a dos híbridos em processos industriais de produção de etanol e analisar os impactos econômicos e ambientais gerados. Desta forma, no decorrer desta seção de metodologia, estarão devidamente identificados os dados que foram baseados nos trabalhos de Santos (2015).

4.6.1. Pré-tratamento e neutralização do licor C5

Conforme os cenários estabelecidos, é proposto o uso do pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído com a finalidade de desorganizar a parede celular do vegetal e favorecer a acessibilidade enzimática, para que se possa empregar os açúcares formados da fração polissacarídica (celulose e hemicelulose) na produção de etanol. Desta forma, o bagaço resultante da moagem da cana que não foi queimado para geração de vapor e eletricidade utilizados no processo de produção (BAG-EXC), é alimentado no reator de pré-tratamento (PT-RCT) juntamente com uma corrente resultante da mistura das correntes de água (PT-H₂O) e ácido sulfúrico (PT-H₂SO₄).

Foram avaliados dois teores de sólidos para o reator de pré-tratamento: 5% e 10%. Para o primeiro, os dados de conversão e razão mássica foram baseados em Santos (2015). Já para o segundo, a fim de avaliar o impacto econômico gerado quando se processa maior teor de sólidos no reator, assumiu-se que todas as conversões seriam as mesmas do primeiro. Evidentemente, esta configuração com maior teor de sólidos requer confirmação experimental de suas conversões.

Sobre a quantidade de ácido sulfúrico utilizado no processo de pré-tratamento, este foi inserido na simulação em função da quantidade de bagaço de cana, sendo 130 kg de ácido por tonelada de bagaço de cana (massa seca) processado (SANTOS, 2015).

Para simular esta etapa, utilizou-se no simulador um reator estequiométrico (*Rstoicmodel*), no qual as reações são especificadas por suas equações químicas e conversão. Nas equações 1 e 2 são apresentadas as reações de conversão da celulose em glicose e hemicelulose em xilose, respectivamente.

Conversão: 15,1%.

Conversão: 90,1%.

Para a lignina, Santos (2015) mostra que houve uma remoção de 31,1 %. Portanto, para a simulação, sua solubilização foi representada de acordo com a equação 3.

Santos (2015) também quantifica a remoção do grupo acetil (representado por “Acetato” no simulador), provenientes das ramificações da hemicelulose, pois relata a importância desta avaliação, uma vez que, de acordo com Biely (2012), algumas enzimas hemicelulolíticas não atuam em ligações glicosídicas próximas às ramificações. Sendo assim, a reação de desacetilação é representada pela equação 4.

A conversão nesta reação foi de 90,5%

Foi considerado para o resfriamento do reator de pré-tratamento o flasheamento até o equilíbrio da pressão interna com a externa, ou seja de 1 atm. Desta forma, houve o aproveitamento do calor liberado, sendo este utilizado para aquecer a água de alimentação do reator de pré-tratamento. O bagaço pré-tratado (PT-BAG1) foi filtrado, separando-se o licor hemicelulósico (PT-C5L) e a celulignina (PT-CLG). Para a lavagem, considerou-se a vazão de água igual à de torta produzida, a qual sai do filtro com 50% de umidade. O licor e a celulignina são direcionados para neutralização e hidrólise enzimática, respectivamente. Sobre os principais parâmetros adotados na simulação para etapa de pré-tratamento na produção de etanol 2G, estes são apresentados na Tabela 6.

O processo de neutralização simulado tem como finalidade de neutralizar o licor C5 a fim de realizar a fermentação das pentoses. Portanto, foram simuladas as reações de neutralização do ácido acético e do ácido sulfúrico, ambos com hidróxido de amônio, com conversão total. Para isso, a corrente de licor gerada pela etapa de filtração, foi primeiramente resfriada a 95 °C para então ser alimentada no reator de neutralização, também de modelo estequiométrico (*Rstoicmodel*) (PT-RCT-N). Em paralelo, houve a alimentação da corrente (PT-NH4OH) com hidróxido de amônio diluído (BONOMI et al., 2016).

Tabela 6 – Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de pré-tratamento e filtração na produção de etanol 2G

Parâmetros	Valores	Referência
Temperatura	150°C	Santos (2015)
Pressão	4,75 bar	***
Tempo de reação	90 min	Santos (2015)
Eficiência do filtro - retenção sólidos insolúveis	99,5%	Dias (2011)
Eficiência do filtro - retenção sólidos solúveis	2%	Dias (2011)

***A pressão foi determinada empregando ferramenta do simulador Aspen Plus®, que permite obter a pressão de vapor em função da temperatura.

Fonte: Elaboração própria.

4.6.2. Hidrólise Enzimática

A hidrólise enzimática tem como finalidade a sacarificação da celulose, ou seja, a quebra da celulose em glicose. Essas reações são realizadas pelas enzimas do complexo celulolítico, majoritariamente da classe das hidrolases, sendo representadas na simulação como a corrente material ENZYME.

Na simulação, a corrente com celulignina (PT-CLG-1) foi misturada com mais duas correntes, de água e enzima, e alimentada no reator de hidrólise (EH-RCT), que também é do tipo estequiométrico (*Rstoicmodel*).

Nos cenários estabelecidos, há três variações para avaliação da conversão enzimática da celulose, sendo estas de 45%, 51% e 55% para reações com duração de 24h, 48h e 72 h, respectivamente (SANTOS, 2015). Desta forma as reações adotadas são apresentadas na Eq.6 para a conversão de celulose, e Eq.7 para conversão de hemicelulose. Salvo menção em contrário, as conversões adotadas corresponderam às empregadas na simulação disponível na plataforma da BVC (BONOMI et al., 2016).

Conversão: 55% com 72 horas de reação

Conversão: 51% com 48 horas de reação

Conversão: 45% com 24 horas de reação

Conversão e tempo de reação conforme Santos (2015).

Conversão: 35%

Outras reações também foram consideradas, como formação de ácido acético (ACET-AC) (Eq.8) e oligômeros de glicose (GLUCOLIG) a partir da celulose (Eq.9):

Conversão: 35%

Conversão: 0,5%

Os principais parâmetros adotados na simulação para a etapa de hidrólise enzimática e filtração na produção de etanol 2G são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de hidrólise enzimática e filtração correspondente na produção de etanol 2G

Parâmetros – hidrólise enzimática	Valores	Referência
Temperatura	50°C	Dias (2011)
Pressão	1,013 bar	Santos (2015)
Tempo de reação - 45% de conversão da celulose	24h	Santos (2015)
Tempo de reação - 51% de conversão da celulose	48h	Santos (2015)
Tempo de reação - 55% de conversão da celulose	72h	Santos (2015)
Teor de sólidos	10%	Dias (2011)
Eficiência do filtro - retenção sólido insolúveis	99,5%	Dias (2011)
Eficiência do filtro - retenção sólido solúveis	10%	Dias (2011)

Fonte: Elaboração própria.

4.7. Avaliação de viabilidade econômica

A análise de viabilidade econômica de projetos pode ser utilizada para comparação de alternativas de processos. Este tipo de análise permite estimar as perspectivas de desempenho financeiro dos produtos e de todos os serviços que estão associados ao projeto.

Para o presente trabalho, esta análise foi realizada utilizando a plataforma Biorrefinaria Virtual de Cana (BVC), desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) (BONOMI et al., 2016). A avaliação econômica baseada na plataforma utiliza metodologias empregadas na engenharia econômica, que incluem o cálculo de taxa interna de retorno (TIR), valor presente líquido (VPL), estimativa de custo de capital (investimentos) e custos de produção. Preço de mercado de equipamentos, matérias-primas, insumos, produtos, além de dados da economia (IPCA, IR, PIS, CONFINS, etc), são dados imprescindíveis para que se possa realizar este tipo de análise (WATANABE et al., 2016).

Com relação à realização das estimativas de investimento, foram considerados em todos os cenários projetos *Greenfield*, ou seja, nos quais as plantas

industriais seriam executadas como um novo projeto, construída como se não houvesse qualquer infraestrutura ou planta anterior. Desta forma, foi possível realizar uma comparação padronizada entre os cenários. Mesmo estes sendo de processos integrados de produção de etanol 1G2G, não se avaliou a modificação de uma planta 1G preexistente, de modo a comportar somente a tecnologia 2G do cenário, o que neste caso representaria projetos industriais *Brownfield*.

Esta etapa de estimativa de investimento foi realizada em parceria com a equipe do CTBE, sendo baseada na plataforma BVC e no uso de bancos de dados e metodologias internas daquela instituição. Nesta etapa, são levantados todos os custos envolvidos para instalação industrial, sendo computados preços de mercado dos equipamentos envolvidos ao processo de produção, instalações civis e elétricas, serviços de engenharia, isolamentos térmicos e pinturas, levando em consideração os valores do cenário brasileiro.

Com os dados de balanço de massa e energia gerados pelas simulações realizadas com auxílio do pacote computacional Aspen Plus[®], foi possível determinar o tamanho e a quantidade dos equipamentos necessários para cada etapa do processo. Com base nisto, por meio de modelos de processo e da base de dados, estimou-se o preço de compra dos equipamentos. Em seguida, estes valores foram ajustados para a data de referência da análise (dezembro de 2016). Estão atribuídos nos cálculos de estimativas de investimentos, fatores referentes à instalação dos equipamentos, compreendendo a instalação em si e também todos os investimentos em tubulações, instrumentação, instalação elétrica e isolamentos, o que compõe os custos de capital fixo direto. Também foram atribuídas porcentagens referentes aos custos indiretos que incluem a construção, engenharia, taxa de contratação e de contingência. O investimento total do projeto industrial se traduziu na soma de todos esses valores calculados. A metodologia foi aplicada em todos os cenários igualmente, para que assim possa haver comparações adequadas entre os modelos de biorrefinarias propostos.

A análise financeira foi realizada tendo como base as premissas econômicas mostradas na Tabela 8, baseadas em estudos da Biorrefinaria Virtual de Cana do CTBE (BONOMI et al., 2016). Os preços considerados são de séries históricas de uma década para o etanol anidro (CEPEA, 2017). No caso da eletricidade a partir da biomassa, foram considerados os preços de leilões de energia entre os anos de 2005 a 2016 (BRASIL, 2017d; CCEE, 2017).

No caso dos insumos 2G foi considerada uma média dos preços do ano de 2012 a 2016 da Revista Química e Derivados¹. Todos os preços utilizados no cálculo das médias foram corrigidos de acordo com Índice de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA), sendo dezembro de 2016 a data de referência para a atualização. Para a avaliação financeira, foram assumidos cenários de produção verticalizados, nos quais os custos totais de produção da biomassa, calculada utilizando o CanaSoft (BONOMI et al., 2016), refletem os custos de aquisição desta para o processamento industrial.

Tabela 8 – Principais parâmetros financeiros para avaliação econômica

Parâmetros do projeto	Valor	Referência
Etanol anidro (R\$/L) - preço de venda	1,70	CEPEA (2017)
Elettricidade (R\$/MWh) - preço de venda	193,95	BRASIL (2017d); CCEE (2017)
Data de referência	Dezembro, 2016	*
Taxa mínima de atratividade (a.a.)	12%	Watanabe et al. (2016)
Tempo do projeto (anos)	25	Watanabe et al. (2016)
Taxa de depreciação linear (a.a.)	10%	Watanabe et al. (2016)
Custo de manutenção anual (%CAPEX)	3%	Milanez et al. (2015)
Custo da cana-de-açúcar - híbrido 89	60,44	**
Custo da palha - híbrido 89	51,62	**
Preço da enzima (US\$/L 2G)	0,13	Junqueira et al. (2017)
Preço ácido sulfúrico (R\$/kg)	0,98	¹
Preço amônia gás (R\$/kg)	7,35	¹
Capital de giro (% investimento capital fixo)	10%	Watanabe et al. (2016)
Custo médio por trabalhador, com encargos (R\$/mês)	3212	Bonomi et al. (2016)
Número de trabalhadores 1G2G	301	Bonomi et al. (2016)
Custo de outros insumos 1G (R\$/TC)	2,40	Bonomi et al. (2016)
Taxa de câmbio (R\$/US\$)	3,35	Banco Central do Brasil (2017)
Alíquota IRPJ+CSLL ***	34%	Milanez et al. (2015)

*Data considerada para atualização dos preços; ** Calculado empregando o *Canasoft* conforme Bonomi et al. (2016) ; *** IRPJ: Imposto de Renda – Pessoa Jurídica; CSLL: Contribuição Social sobre o lucro líquido

Fonte: Elaboração própria.

¹ Média dos preços do ácido sulfúrico e hidróxido de amônio do ano de 2012 a 2016 da Revista Química e Derivados, seção QD Mercado. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/category/revista/>>. Acesso em: 18 de maio de 2017

No presente trabalho, foram calculados os custos de produção de etanol 1G, 2G e 1G2G. Estes, além dos custos com investimentos, foram os principais resultados econômicos para comparação dos cenários avaliados. Também foram calculados os indicadores para definir a viabilidade dos cenários de biorrefinarias, sendo utilizados a taxa interna de retorno (TIR) e o valor presente líquido (VPL).

O custo de produção é composto por dois componentes principais: custos operacionais (OPEX) e de capital (CAPEX). Os custos operacionais estão associados às despesas anuais com matéria-prima, manutenção, trabalho, insumos químicos, entre outros, enquanto que nos custos de capital estão todos os equipamentos pertencentes às etapas do processo e instalações auxiliares requeridas. Para compor o custo de produção, este foi calculado com base no pagamento anual que seria necessário remunerar o investimento total a uma taxa de juros de 12% ao ano, assumida ao longo do tempo de projeto (JUNQUEIRA et al., 2017).

Como a biorrefinaria produz mais de um produto, foi aplicado um critério de alocação para custos operacionais e de capital. O custo de produção de etanol foi calculado considerando a alocação de custos anuais globais (custos operacionais e de capital) entre etanol e eletricidade com base na participação nas receitas. Nos cenários integrados 1G2G, foi realizado um passo de alocação adicional entre o etanol 1G e 2G, com base na participação na produção (WATANABE et al., 2016). Neste caso, considerou-se que o etanol 1G tem o mesmo custo nos cenários 1G e 1G2G. Portanto, todos os custos adicionais foram atribuídos ao etanol 2G.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese e simulação dos cenários e produtos obtidos

5.1.1. Síntese da hierarquia 2G e integração em uma simulação 1G2G

No desenvolvimento da hierarquia 2G, foram simuladas as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, além das etapas de neutralização, concentração e fermentação do licor C5. As figuras 12 e 13 mostram o fluxograma de processo (*flowsheet*) sintetizado na hierarquia 2G para os cenários com e sem fermentação C5, respectivamente. As etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática foram divididas em seções, sendo suas correntes representadas com as iniciais PT e EH, respectivamente. As seções que compõe cada etapa são:

- ✓ Pré-tratamento: *Pretreatment*, *Filtration-PT* e *Neutralization*.
- ✓ Hidrólise enzimática: *Enzymatic Hydrolysis* e *Filtration-EH*.

A hierarquia C5-FERM é um subsistema da hierarquia 2G. Nela estão, especificamente, as etapas de concentração e fermentação do Licor C5. O vinho produzido nesta seção foi encaminhado para a hierarquia ETHANOL, na qual foi destilado juntamente com o vinho C6/C12, em conformidade com a definição dos cenários. Esta hierarquia foi integrada às outras que compõe a biorrefinaria, conforme a Figura 11 (seção 4.2). Considerou-se finalizada a simulação quando foi obtida a convergência de entrada e saídas, resultando nos balanços de massa e energia. Sobre isto, é importante ressaltar que a integração entre os fluxogramas exigiu toda uma série de adaptações na biorrefinaria simulada até que houvesse convergência no simulador, o qual é do tipo sequencial-modular. Esses tipos de adaptações são de características peculiares para cada integração realizada e demandam conhecimento de processo e conhecimentos específicos sobre o pacote computacional Aspen Plus[®]. Além disso, sendo a biorrefinaria de cana-de-açúcar produtora da própria energia (térmica e elétrica) necessária para atender a demanda do processo, e sendo as frações lignocelulósicas ao mesmo tempo combustível para produção de energia e matéria-prima para produção de etanol de segunda geração, a convergência só é obtida quando o vapor produzido a partir da queima deste combustível atender à demanda de vapor necessária para o processo, que por sua vez depende da quantidade de material lignocelulósico destinado para as unidades de pré-tratamento e hidrólise (DIAS, 2011; DIAS et al., 2013b).

Figura 12 – Fluxograma simulado na hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, além das etapas de neutralização, concentração e fermentação do licor C5, para os cenários nos quais as pentoses são fermentadas

Fonte: Elaboração própria.

Figura 13 – Fluxograma simulado na hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática e suas respectivas filtrações, para os cenários nos quais as pentoses não são fermentadas, mas encaminhadas para efluente

Fonte: Elaboração própria.

5.1.2. Aproveitamento de energia térmica na etapa de pré-tratamento

Nota-se, que em ambos os fluxogramas simulados, foi adotado o efeito de *flasheamento* para resfriar o reator de pré-tratamento. Neste caso, a temperatura de saída da corrente de bagaço pré-tratado foi de aproximadamente 100 °C, correspondente ao equilíbrio da pressão interna e externa do reator. De forma a aproveitar a carga térmica, a corrente de vapor do evaporador flash foi condensada e o calor liberado reaproveitado para aquecer a água alimentada no reator. Esta integração térmica resultou no aquecimento da corrente de água (PT-H₂O) de 30 para, aproximadamente, 95 °C nos cenários de pré-tratamento com 5% de consistência, e de 30 para, aproximadamente, 99 °C nos cenários de pré-tratamento com 10% de consistência. A carga térmica liberada variou em uma faixa de 40-80 MW e 30-55 MW para os cenários de pré-tratamento com 5 e 10% de consistência, respectivamente, isto a depender das variações nos cenários, o que altera o fluxo mássico de água na alimentação do reator e, conseqüentemente, a carga térmica liberada no *flasheamento*. A eficiência desse aproveitamento também resultou em ganhos importantes para o balanço energético/mássico dos modelos de biorrefinarias, e assim contribuiu para o aumento no rendimento final do produto. De forma geral, houve uma redução na faixa de 40-55% de bagaço a ser queimado para geração de vapor; redução de 25-35% de energia térmica consumida pelo reator de pré-tratamento; e um aumento de 6-7,5 milhões de litros de etanol por ano, o que equivale a uma diferença de 2,5-3,5% no rendimento final.

Nesses tipos de biorrefinarias, nas quais o bagaço de cana-de-açúcar é ao mesmo tempo matéria-prima e combustível para o processo, o aproveitamento de carga térmica favorece a redução do vapor consumido nas etapas industriais, resultando em um aumento na matéria-prima a ser processada para produção de etanol, o que conseqüentemente eleva a quantidade final deste álcool. Realmente, conforme Prado (2009), a integração energética, por meio da recuperação de calor e aumento da eficiência no uso da energia, pode reduzir o custo total de produção e melhorar o retorno financeiro.

Bereche (2011) elaborou propostas de integração energética para a cadeia de produção integrada de etanol, além de avaliar o potencial de incremento da produção deste álcool. Em um primeiro estudo, o autor constatou um incremento de 9,7% na produção de etanol, indicando que mudanças visando à otimização do sistema em termos de uso de energia devem ser realizadas no processo tradicional. Em um

segundo estudo, este mesmo autor relatou um incremento na produção de etanol de 22,4% quando se considerou o uso de membranas para a concentração do licor de glicose obtido no processo de hidrólise. Embora este trabalho tenha realizado e analisado integração energética em outras etapas da cadeia de produção, seus resultados evidenciam que otimizações devem ser feitas a fim de reduzir os gastos energéticos, aumentando a quantidade de matéria-prima a ser processada e, por fim, obter maior rendimento final de etanol.

A recuperação de calor se faz muito importante nos processos que utilizam ácido diluído para pré-tratamento da biomassa, pois as razões de diluição empregadas para este método tendem a ser superiores em relação aos demais (BARAL; SHAH, 2017). O gasto energético para elevar a temperatura desejada da corrente é diretamente proporcional ao fluxo mássico de água alimentada no reator. Isto pode ser verificado analisando-se a Tabela 9, a qual mostra os resultados obtidos no presente trabalho para os fluxos mássicos de água da corrente de alimentação no reator de pré-tratamento e a energia, em MW, consumida pelo reator para aquecimento até 150 °C. Estes dados são também apresentados, em valores médios, na Figura 14.

Conforme mostrado (Tabela 9 e Figura 14), comparando-se os cenários com 5% e 10% de sólidos no reator de pré-tratamento, o menor uso de água no sistema reacional resultou em redução do consumo energético de, aproximadamente, 34% e 21% para os cenários que não fermentam e fermentam licor C5, respectivamente.

Com base na análise destes resultados, tem-se a clara indicação que o uso de alta carga de sólidos no reator de pré-tratamento apresenta vantagens em relação à baixa carga de sólidos. Não obstante, algumas razões podem ser encontradas na literatura e estão em concordância com os resultados obtidos. Roche et al. (2009) e Ramos et al. (2017), por exemplo, mostram que, trabalhando-se com teor de sólidos mais elevado na reação, maiores concentrações de açúcares podem ser obtidas, levando a uma maior concentração de etanol no vinho. Em outro trabalho, Modenbach e Nokes (2012) elencam que o menor uso de água na reação resulta em processo mais ambientalmente correto, sob certas condições de processamento, e os custos de capital e de produção são grandemente reduzidos. Além disso, afirmam que, quando se opera com menor quantidade de água, reatores e equipamentos menores podem ser utilizados para uma produção equivalente de etanol, sendo necessária menor energia para aquecimento, arrefecimento e destilação de etanol. Diante disso, autores como Pan et al. (2015); Pan et al. (2016) retratam que são

necessários avanços na gestão de uso da água em biorrefinarias e otimizações de processos com menor uso de água com finalidade de diminuir os custos operacionais, além de operar de forma mais sustentável.

Tabela 9 – Vazão de água e bagaço alimentados no reator de pré-tratamento e energia consumida para seu aquecimento até 150° C

Cenários	Fluxo mássico de água para o reator de pré-tratamento (PT-H ₂ O)- t/h	Bagaço destinado à produção de etanol 2G (BAG-EXC) - t/h	Energia MW* consumida pelo reator de pré-tratamento
<i>Pré-tratamento 5% teor de sólidos</i>			
I	1064,4	119,02	88,45
II	1051,0	117,53	87,34
III	1044,3	116,78	86,79
IV	571,9	63,96	47,53
V	572,0	63,97	47,53
VI	564,2	63,09	46,88
<i>Pré-tratamento 10% teor de sólidos</i>			
VII	625,7	148,23	58,66
VIII	616,9	146,13	57,83
IX	606,6	143,70	56,87
X	401,5	95,11	37,64
XI	402,4	95,32	37,72
XII	400,7	94,92	37,56

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 14 – Energia (MW) consumida pelo reator de pré-tratamento (PT-RCT) para aquecimento a 150° C. Valores médios para os cenários que empregaram 5% e 10% de teor de sólidos.

Fonte: Elaboração Própria.

5.2. Produção de etanol e eletricidade nos cenários avaliados

A produção de etanol e eletricidade obtidos por meio do processo de simulação de cada cenário é apresentada na tabela 10. Primeiramente, analisando os cenários de forma geral, observa-se que os rendimentos de etanol anidro variaram de 97,4 a 114,9 L/TC, e o excedente de eletricidade variou de 99 a 130 kWh/TC. Estes valores podem ser comparados aos de Mendes et al. (2017), os quais simularam uma destilaria otimizada de etanol 1G, empregando o híbrido 89, obtendo um rendimento de 85,5 L/TC. Assim, observa-se que a produção de etanol 2G empregando pré-tratamento ácido diluído foi responsável por um aumento na produção global de etanol de até 35%.

Tabela 10 – Produtos da biorrefinaria para cada cenário

Cenários	Condições			Quantidade de etanol produzido (milhões de litros/ano)	Rendimento etanol anidro (L/TC*)	Eletricidade excedente (kWh/TC*)
	Teor de sólidos no reator de pré-tratamento	Conversão da celulose na hidrólise enzimática/tempo de reação	Fermentação do licor C5			
I	5%	45%-24h	Sem Fermentação	233,7	97,4	99
II		51%-48h		237,1	98,8	98
III		55%-72h		239,5	99,8	97
IV	5%	45%-24h	Com Fermentação	250,5	104,4	131
V		51%-48h		252,4	105,2	130
VI		55%-72h		253,3	105,5	130
VII	10%	45%-24h	Sem Fermentação	240,9	100,4	88
VIII		51%-48h		245,1	102,1	87
IX		55%-72h		247,6	103,2	87
X	10%	45%-24h	Com Fermentação	270,8	112,9	117
XI		51%-48h		274,0	114,2	115
XII		55%-72h		275,8	114,9	115

*Tonelada métrica de colmo de cana-de-açúcar

Fonte: Elaboração própria

Albareli (2013), por exemplo, obteve um aumento na produção de etanol de 19% em relação a uma usina 1G empregando pré-tratamento hidrotérmico (LHW) com bagaço de cana-de-açúcar para produção integrada 1G2G. Entretanto, sobre esse maior rendimento final de etanol com a integração da produção de etanol 2G, é possível encontrar estimativas de aumento de 30 a 50% (BIOCANA, 2011; IBELLI, 2015). A variação do aumento irá depender da matéria-prima utilizada e da tecnologia empregada. Vale ressaltar que esse aumento no rendimento final de etanol pode ocorrer sem expansão da área plantada da matéria-prima, ou seja, utilizando apenas o material lignocelulósico, subproduto da moagem da cana e 50% da palha de cana como combustível suplementar na caldeira (DIAS et al., 2013b; JUNQUEIRA et al., 2017).

Pode-se notar também, pela análise da Tabela 10, que os cenários com 10% de teor de sólidos no reator de pré-tratamento resultaram em maiores quantidades de etanol em relação àqueles com 5% de teor de sólidos. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de polissacarídeos disponível quando se processa maior teor de sólidos no reator, levando a um aumento na quantidade de açúcares hidrolisados e, consequentemente, na quantidade final de etanol (MODENBACH; NOKES, 2012).

Com relação às variações na etapa de hidrólise enzimática, nota-se que as diferenças são mais modestas, embora os cenários que convertem 55% de celulose apresentaram valores superiores de rendimento de etanol, porém neste caso sendo necessário maior tempo de reação de hidrólise. Os impactos deste maior tempo de hidrólise serão discutidos na seção 5.3, com base na análise econômica. De uma forma geral, maiores conversões da celulose na hidrólise enzimática a partir de bagaço pré-tratado com ácido diluído devem ser buscadas por parte dos setores de pesquisa e desenvolvimento, levando-se em consideração fatores como tempo de reação e quantidade de enzima empregada, os quais devem ser o menor possível.

No que concerne à possibilidade de fermentar o licor C5, nos cenários em que este segue para fermentação obteve-se uma quantidade de etanol comparativamente superior. Para o grupo de cenários pertencentes ao pré-tratamento com 5% de teor de sólidos (cenários I – VI), esse aumento decorrente de fermentar as pentoses foi de 6 a 7%. Já para o grupo de cenários pertencentes ao pré-tratamento com 10% de teor de sólidos (cenários VII – XII) o aumento foi de 11 a 12%. Este comportamento foi similar ao observado no trabalho de Dias et al. (2013a), no qual os autores avaliaram diferentes configurações de processo de produção de etanol de segunda geração, alternando o destino da hemicelulose para fermentação ou biodigestão, além de

avaliar outros parâmetros. Neste trabalho, os autores obtiveram um aumento máximo da quantidade de etanol produzida de cerca de 14% quando o licor C5 foi fermentado.

Com relação ao excedente de eletricidade, menor quantidade de energia elétrica foi produzida nos cenários que não fermentam licor C5 (Tabela 10). Os cenários que fermentam licor C5 incluem etapas de neutralização, concentração e fermentação de pentoses. Isto faz com que nestes cenários seja requerido maior gasto de energia térmica para realização destas etapas, principalmente para a concentração do licor, uma vez que o método de pré-tratamento empregado resulta em uma corrente contendo baixa concentração de açúcares C5. Em função da necessidade de maior quantidade de energia térmica, o fluxo mássico de vapor produzido na caldeira é mais elevado, resultando em maior produção de eletricidade nas turbinas. Por estas etapas requererem mais energia térmica que elétrica, gerou-se, portanto, maior excedente de eletricidade. Importante destacar que a maior produção de quantidade de vapor na caldeira resulta na necessidade de queima de maior quantidade de bagaço (DIAS, 2011; DIAS et al., 2013b).

5.3. Análise de viabilidade econômica dos cenários propostos

Os dados de balanço de massa e energia obtidos a partir dos resultados das simulações foram empregados para a análise econômica dos diferentes cenários propostos. Inicialmente, fez-se uma avaliação dos custos de investimento (CAPEX), conforme mostrado na Figura 15.

Para fins de comparação, os investimentos foram divididos em dois setores: 1G e 2G. O primeiro setor (1G) agrega as áreas de processamento geralmente encontradas nas usinas convencionais de etanol de primeira geração como a recepção de cana-de-açúcar, extração e tratamento do caldo, fermentação, destilação e unidade de CHP, além da infraestrutura administrativa e de engenharia, entre outras. Estão incluídos os custos de investimento das áreas comuns usadas tanto para produção do etanol 1G quanto 2G; ou seja, as hierarquias consideradas foram (Figura 11): PREP-EXT, CHP e ETHANOL. O setor 2G inclui áreas especificamente relacionadas ao processo 2G (hierarquia 2G na Figura 11), como pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, concentração e fermentação do licor C5. Ressalta-se que nessas análises consideraram-se todos os custos envolvidos para a instalação industrial. Assim, são apresentados na Figura 15 os investimentos totais

(1G2G) e por setor (1G e 2G), de cada cenário. Na tabela 11 são apresentados, individualmente, os custos de investimento necessário para cada etapa do setor 2G.

Figura 15 – Custos de investimento industrial total (1G2G) e por setor (1G e 2G) estimados para cada cenário avaliado

Fonte: Elaboração própria

Conforme mostrado, a biorrefinaria 1G apresentou investimento de R\$799,2 milhões, enquanto que os cenários integrados 1G2G apresentaram valores cerca de 40% superiores. De fato, segundo o IEA (2010b), as plantas de biocombustíveis de segunda geração são comparativamente mais onerosas em capital que as biorrefinarias de primeira geração.

Comparando os cenários de biorrefinaria 1G2G propostos, do ponto de vista dos custos de investimento, estes apresentaram pequenas variações entre si. O cenário VII foi o que apresentou menor custo total de investimento (R\$1060,3 milhões) e o cenário IX maior custo total de investimento (R\$1120,8 milhões). Pode-se observar também que os custos de investimento do setor 1G nos cenários 1G2G foram similares ao investimento necessário para a biorrefinaria exclusivamente 1G.

Tabela 11 – Investimentos estimados para cada etapa de produção de etanol 2G em cada cenário avaliado

Etapas 2G (CAPEX milhões R\$)							
Cenários*	Pré-tratamento	Separação S/L** do pré-tratado (licor C5)	Hidrólise enzimática	Separação S/L** hidrolisado (licor C6)	Concentração do licor C5	Fermentação do licor C5	TOTAL
Pré-tratamento 5% teor de sólidos							
I	188,69	33,58	24,76	33,06	0	0	280,09
II	188,60	33,32	45,40	32,63	0	0	299,95
III	188,55	33,20	66,03	32,36	0	0	320,14
IV	126,07	23,13	12,38	20,68	33,43	37,90	253,59
V	126,07	23,13	24,76	20,43	33,43	37,90	265,73
VI	126,00	22,94	37,14	20,21	32,98	37,90	277,18
Pré-tratamento 10% teor de sólidos							
VII	190,41	38,30	28,89	39,11	0	0	296,71
VIII	190,29	37,97	53,65	38,62	0	0	320,53
IX	190,15	37,60	82,54	38,24	0	0	348,53
X	128,32	29,35	20,63	27,15	21,83	48,73	276,02
XI	128,34	29,39	37,14	26,85	21,87	48,73	292,32
XII	128,31	29,31	53,65	26,61	21,78	48,73	308,40

*cenários definidos conforme Tabela 3; **S/L: Sólido/Líquido

Fonte: Elaboração própria.

As pequenas oscilações observadas neste caso ocorreram devido ao investimento do setor 1G de cada cenário considerar algumas etapas da produção de etanol integradas com o setor 2G, como fermentação, destilação, desidratação e cogeração. Isso resulta em uma diferença associada principalmente à fermentação, que requer maior capacidade devido ao emprego de licor C6 junto ao caldo, com consequências nas etapas de destilação/desidratação. Outra diferença é no investimento da cogeração, pois o consumo de vapor e a geração de eletricidade são específicos para cada cenário. Além disso, é no investimento 1G que são considerados os custos com instalações auxiliares, serviços de engenharia, etc., os quais também são variáveis conforme o investimento 2G.

Comparando-se as condições que diferenciam os cenários, pode-se observar que o uso de 10% de teor de sólidos no reator de pré-tratamento (cenários VII-XII) resultou em custos de investimentos totais (1G2G) relativamente próximos aos obtidos com 5% de teor de sólidos (cenários I-VI). Observando-se este fato e os investimentos do setor 2G apresentados na Tabela 11, fica evidente que, do ponto de vista do CAPEX, operar com maior teor de sólidos em modelos de biorrefinaria integrada não resultaria em grandes variações no investimento de capital.

Com relação à hidrólise enzimática, apesar dos custos totais de investimentos (1G2G) apresentarem variações modestas entre os cenários (Figura 15), a avaliação de investimento das etapas do setor 2G (Tabela 11), mostra que o emprego de 72 horas de reação com conversão de 55% da celulose atingiu um valor de investimento até três vezes superiores ao obtido com tempo de 24 horas de reação e 45% de conversão da celulose. Esse aumento no custo de investimento é resultado do tempo de reação da etapa, uma vez que uma reação mais prolongada requer maior estrutura para a hidrólise de um mesmo volume, exigindo maior tamanho e/ou quantidade de equipamentos, ocasionando elevação nos custos de investimento desta etapa.

Com relação à fermentação de pentose, a análise da Figura 15 e Tabela 11 mostra um aparente paradoxo, uma vez que, mesmo com uma etapa a mais (concentração do licor C5), os investimentos nos cenários com fermentação do licor C5, independentemente do teor de sólidos empregado no reator de pré-tratamento, foram inferiores aos dos cenários sem fermentação deste licor. Esse fato ocorre porque nos cenários com fermentação do licor C5, menor quantidade de biomassa estava sendo processada para etanol. Conforme discutido na seção 5.1.2, no grupo de cenários nos quais há fermentação de pentose, foi necessário o uso de maior quantidade de vapor para realizar a concentração do licor C5, o qual se apresentava

diluído. Consequentemente, menor quantidade de bagaço excedente foi destinado para a etapa 2G (Tabela 9). Desta forma, quando se considerou a fermentação de pentose, menor vazão mássica de alimentação foi recebida nas etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática e respectivas filtrações, acarretando menor custo de investimento.

Analisando os investimentos por área de processo de cada cenário (Figura 16), pode-se observar que nos cenários de I-III e VII-IX, nos quais não se fermenta o licor C5, a etapa mais onerosa foi o pré-tratamento, seguido da geração e distribuição de vapor. Esse fato se inverte para os outros cenários IV-VI e X-XII (com fermentação do licor C5), sendo mais onerosa a geração e distribuição de vapor, seguida da etapa de pré-tratamento. O motivo desta inversão é a maior demanda de vapor para concentração do licor C5. Isso evidencia que os setores de desenvolvimento de tecnologia para produção de etanol de segunda geração devem direcionar suas pesquisas para operar com reatores de pré-tratamento com maior teor de sólidos ou buscar alternativas para o processo de evaporação da etapa de concentração do licor C5 de forma a consumir menor quantidade de vapor, favorecendo assim um maior excedente de bagaço para o processo de segunda geração.

Com relação à etapa de evaporação, uma alternativa seria o uso de membranas. No trabalho de Albareli (2013), por exemplo, como alternativa ao emprego de evaporadores de múltiplo efeito para a etapa de concentração da vinhaça, empregou-se a técnica de microfiltração seguida de nanofiltração. A autora verificou que o emprego desta técnica para concentração não impactou a distribuição de bagaço para o processo de etanol de segunda geração, embora tenha resultado em maior consumo de energia elétrica. A desvantagem dessa substituição de operação unitária foi ter resultado em um menor reaproveitamento da água contida na vinhaça, sendo este de 38,7% para microfiltração e 92,1% para os evaporadores de múltiplo efeito.

Alguns autores também mostraram que as etapas de pré-tratamento e geração de vapor representam parcelas significativas dos custos de investimentos. Com relação ao pré-tratamento, Smullen et al. (2017) relataram que esta etapa representa 20% dos custos totais de produção em processos de conversão de biomassa, sendo considerado o estágio mais dispendioso. Já Service (2010) relata que a etapa de pré-tratamento contribui com 30% do custo total de produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica.

Figura 16 – Custos de investimento por área estimado para cada cenário avaliado

Fonte: Elaboração própria.

Junqueira et al. (2017), por sua vez, avaliando cenário integrados (1G2G) com pré-tratamento de explosão a vapor e cana-de-açúcar como matéria-prima, menciona um custo de investimento total de US\$ 595,1 milhões, sendo as etapas de pré-tratamento e separação do licor C5 responsáveis por R\$116,4 milhões e a cogeração de vapor e eletricidade (CHP) responsável por R\$106,5 milhões, representando juntas aproximadamente 38% do total.

Em outro trabalho, Baral e Shah (2017), procedendo a uma análise técnico-econômica comparativa de diferentes métodos de pré-tratamento (explosão a vapor, ácido sulfúrico diluído, explosão de fibra com amônia e biológico) empregados para a palha de milho, obtiveram um custo de investimento para o pré-tratamento ácido diluído de US\$ 125 milhões. Utilizando a média da taxa de câmbio da data referente à publicação do estudo, junho de 2017, com valor de R\$3,20 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2017), o custo desta etapa no cenário atual brasileiro seria de R\$400 milhões, valor este superior ao obtido no presente trabalho.

Além dos custos de capital, avaliaram-se também os custos operacionais (OPEX) tais como as despesas com matérias-primas, mão-de-obra, manutenção, enzimas, dentre outras. Os custos operacionais são adicionados aos de investimento e alocados entre os produtos da biorrefinaria para determinação dos custos de produção de etanol. A Figura 17 mostra o custo total de produção global de etanol (1G2G) e o referente ao etanol de segunda geração, enquanto a Figura 18 apresenta a distribuição dos custos de produção de etanol 2G por área para cada cenário.

O custo de produção do etanol de primeira geração foi de R\$1,13. Com relação aos custos do etanol 2G, esse variou de R\$3,24 a R\$4,92 (Figura 17). Sobre essa diferença, Smullen et al. (2017) relataram que um dos principais obstáculos para os biocombustíveis de segunda geração é, além do elevado custo de investimento inicial, o alto custo do produto final em comparação aos biocombustíveis de primeira geração. Isso exige atenção e esforços de políticas públicas, além de subsídios governamentais para que biorrefinarias de etanol 2G sejam implantadas.

Nota-se também na Figura 17 que os custos de produção de etanol 2G foram menores nos cenários X-XII, nos quais se empregou maior teor de sólidos (10%) e procedeu-se à fermentação do licor C5. Isso está correlacionado com a maior produção de etanol de segunda geração neste grupo de cenários, conforme mostrado na Tabela 9 e discutido na seção 5.2.

Figura 17 – Custo total de produção de etanol 1G2G e 2G em cada cenário

Fonte: Elaboração própria

Figura 18 – Distribuição dos custos de produção por área para etanol 2G em cada cenário

Fonte: Elaboração própria

Na Figura 18 observa-se que os cenários nos quais há fermentação do licor C5, a área de insumos 2G apresentou o custo mais expressivo, chegando a compor quase 50% do custo total de produção. Essa expressividade está relacionada principalmente ao emprego de elevada quantidade de hidróxido de amônio para neutralização do licor. O custo da amônia foi 6 vezes superior ao do ácido sulfúrico nos cenários com 5% de sólidos na etapa de pré-tratamento e 3 vezes superior nos cenários com 10% de sólidos. Além disso, houve grande aumento no preço deste agente químico nos últimos anos, como mostrado na Figura 19. Pode-se verificar, por exemplo, que a amônia (gás), insumo usado nos cenários, para fabricação do hidróxido de amônio *in loco*, era cotada a R\$4,86/kg em 2013, alcançando R\$10,60/kg em 2017². Como a metodologia empregada para neutralização nos cenários requereu alta quantidade do insumo, infere-se, portanto, que este foi dispendioso para o processo.

Figura 19 – Variação do preço médio anual de venda da amônia gás entre 2012 e 2016

Fonte: Elaboração própria baseado nos dados da Revista Química e Derivados (2017)²

Cabe comentar também que, na simulação, a metodologia empregada para o processo de neutralização foi a mesma de Bonomi et al. (2016). Os autores fizeram uma relação do volume do fluxo do licor hemicelulósico, oriundo do pré-tratamento com explosão a vapor, com a vazão mássica de base necessária para neutralizar este licor até alcançar pH 4,8. Possivelmente, o emprego desta metodologia para as simulações de biorrefinarias com pré-tratamento ácido diluído não estaria representando adequadamente a neutralização. Assim, seria relevante realizar,

² Média dos preços do hidróxido de amônio da Revista Química e Derivados, seção QD Mercado. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/category/revista/>>. Acesso em: 18 de maio de 2017

experimentalmente, o processo de neutralização com o licor hemicelulósico oriundo do pré-tratamento ácido diluído visando a reproduzir adequadamente a razão entre ácido e base, confirmando tal dispêndio de insumo.

Sobre o impacto dos insumos no custo de produção de etanol, Smullen et al. (2017) relataram em seu estudo que o impacto econômico da produção de etanol é influenciado não apenas pelos preços das matérias-primas ou custo de produção e distribuição, mas também pelos insumos químicos requeridos no sistema. A pureza química, a concentração, a quantidade empregada e a possibilidade de recuperação destes insumos podem ter um impacto substancial sobre o custo do processo em biorrefinarias.

Nos cenários em que o licor C5 foi enviado a tratamento de efluentes, os custos dos insumos foram menos expressivos (Figura 18) comparados aos cenários nos quais a fermentação de pentose foi considerada. Neste caso, o custo com capital torna-se mais expressivo, o que vem de encontro ao que outros autores têm relatado em trabalhos envolvendo processos de etanol de segunda geração. Por exemplo, Junqueira et al. (2017) mostraram que o etanol 2G apresenta custos mais altos que o etanol 1G, atribuindo este fato, principalmente, ao elevado custo de capital associado ao investimento, relatando que este valor é significativamente reduzido quando se empregam menores tempos de residência e maior teor de sólidos no processo 2G. Corroborando, IEA (2010b), na avaliação dos seus cenários propostos, mostrou que o custo com capital chegou a representar cerca de 42% do custo de produção de etanol lignocelulósico. Bonomi et al. (2016), por sua vez, avaliando cenários brasileiros de produção de etanol 1G2G mostraram, por meio da alocação de custo da produção de etanol 2G, que o custo de capital foi o principal elemento, representando de 35 a 40% dos custos totais.

No que concerne aos custos totais 1G2G (Figura 17), ou seja, quando foi considerada toda a produção global de etanol da biorrefinaria, verifica-se que os menores valores foram observados para os cenários I-III. A explicação para este fato está relacionada principalmente ao menor consumo de insumos nestes cenários – particularmente amônia, nos quais não se considerou fermentação do licor C5, não havendo assim etapa de neutralização. Para identificação das áreas mais expressivas quando se analisa o custo de produção de forma global, a Figura 20 apresenta a distribuição, por área, do custo de etanol 1G2G.

Figura 20 – Distribuição dos custos de produção por área para etanol 1G2G em cada cenário

Fonte: Elaboração própria.

Conforme mostrado na Figura 20, quando se considera os custos totais de produção global de etanol (1G2G), nos grupos de cenários sem fermentação do licor C5, observa-se importante participação do custo da biomassa e do custo com capital. Por outro lado, quando há fermentação do licor C5, evidencia-se que os custos dos insumos são responsáveis por uma fração importante do total.

Em uma análise preliminar, esperava-se que os cenários X-XII (10% de sólidos no reator de pré-tratamento e fermentação do licor C5) apresentassem menor custo de etanol 1G2G, uma vez que o custo de etanol 2G nesses cenários foi menor (Figura 17). No entanto, como os custos de produção de etanol 1G foram considerados invariáveis nos cenários, pode-se inferir pela análise das Figuras 17 e 20 que o maior custo observado nos cenários X-XII em relação aos cenários I-III (5% de sólidos no pré-tratamento sem fermentação de C5), está relacionado à produção de etanol 2G, particularmente ao custo dos insumos. Assim, os cenários de I-III, em especial o cenário I, foram os que apresentaram menor custo de produção

(1G2G) e, consequentemente, maior taxa interna de retorno (TIR) e maior valor presente líquido (VPL), conforme pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Taxa interna de retorno (TIR) e valor presente líquido (VPL) para cada cenário

Fonte: Elaboração própria.

Outra observação é que, apesar da produção de etanol 2G possuir um custo elevado, quando este processo está integrado ao processo de etanol 1G, este valor é reduzido, favorecendo biorrefinarias integradas ao invés de *stand-alone*. Dias et al. (2012) apresentam essa comparação detalhadamente, indicando que biorrefinarias integradas 1G2G possuem maior potencial do ponto de vista econômico em comparação a biorrefinarias *stand-alone* (somente produção de etanol 2G).

A TIR e o VPL são parâmetros econômicos utilizados por um investidor para determinar a viabilidade de um projeto. Vale ressaltar que a razão utilizada pelo investidor para definir a viabilidade do projeto é a TIR pela taxa mínima de atratividade (TMA), a qual corresponde ao valor assumido como mínimo aceitável

para a realização de um investimento em um dado setor. Caso a TIR seja maior que a TMA, o projeto é considerado adequado para investimento. Para TIR igual à TMA é indiferente investir e caso seja menor, o investimento deve ser recusado. Há uma relação entre a TIR e o VPL, sendo este maior que zero quando a TIR for maior que a TMA (WATANABE et al., 2016).

Conforme estabelecido na tabela 8, a TMA considerada no presente projeto foi 12%. Desta forma, observa-se que os cenários propostos tiveram TIR inferior à TMA, sendo o máximo valor obtido de 10,33%, levando a um VPL negativo, o qual mostra que o projeto não terá lucratividade. Logo, se estes projetos estivessem sendo avaliados por investidores, os mesmos seriam recusados. É importante mencionar que a $TIR < TMA$ mostra que os cenários estão inviáveis nas condições empregadas para avaliação econômica. Ou seja, não significa, diretamente, que a tecnologia de pré-tratamento, hidrólise enzimática, ou qualquer outra que esteja sendo estudada, é inviável. Estas apenas estão inviáveis na situação considerada.

Desta forma, analisando pelos parâmetros de avaliação econômica, os cenários I e II foram os que apresentaram maior TIR e, conseqüentemente, maior VPL. Infere-se, então, que este fato esteja correlacionado ao custo de produção de etanol 1G2G inferior nestes cenários.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista as simulações dos diferentes cenários obtidos e a respectiva análise econômica, pode-se inferir que o desenvolvimento tecnológico da produção de etanol de segunda geração integrada à de primeira geração apresenta gargalos que podem ser identificados com base na abordagem apresentada neste trabalho.

Durante a síntese e simulação dos cenários avaliados, o pacote computacional Aspen Plus[®] demonstrou-se uma ferramenta importante para determinar o balanço de massa e de energia do processo, e para realização das modificações no sistema de arrefecimento do reator de pré-tratamento. Sobre o aproveitamento do calor liberado pelo *flasheamento* do reator de pré-tratamento, foi possível obter uma redução de 25-35% de carga térmica consumida neste equipamento. Este aproveitamento mostra a importância de realizar-se otimização energética visando a que o mínimo de bagaço de cana seja direcionado à cogeração de vapor e energia, sendo encaminhado o máximo possível para a produção de etanol.

Com relação aos produtos obtidos pelas biorrefinarias, foi possível obter um máximo rendimento de etanol de 114,9 L/TC e um excedente de eletricidade de 131 kWh/TC. A produção de etanol 2G empregando pré-tratamento ácido diluído foi responsável por um aumento na produção global de etanol de até 35%. Maior rendimento em etanol foi obtido quando o reator de pré-tratamento foi carregado com maior teor de sólidos, maior tempo de reação/conversão na hidrólise enzimática e considerando a fermentação do licor C5. O emprego da fração hemicelulósica para fermentação foi capaz de aumentar até 12% a quantidade final de etanol em comparação aos cenários nos quais o licor C5 foi destinado ao tratamento de efluentes.

Verificou-se que quanto menor o teor de sólidos no reator de pré-tratamento, o requerimento de energia térmica foi maior, fazendo com que mais bagaço fosse queimado e reduzindo assim a quantidade disponível deste material para produção de etanol. Além disso, quando se requeria maior quantidade vapor, mais energia elétrica era produzida. Os grupos de cenários que fermentaram o licor C5 tiveram maior requerimento de energia térmica, o que acarretou em um maior excedente de eletricidade.

Com relação aos resultados de análise econômica, a biorrefinaria 1G apresentou investimento de R\$799,2 milhões, enquanto que os cenários integrados 1G2G apresentaram valores cerca de 40% superiores. Referente ao custo de

investimento 2G, o pré-tratamento e a geração/distribuição de vapor foram as áreas mais dispendiosas.

Nos cenários com fermentação de pentose, mesmo considerando-se uma etapa a mais no processo (concentração do licor C5), os custos de investimento foram inferiores aos dos cenários sem fermentação deste licor, o que ocorreu devido ao processamento de menor quantidade de biomassa para etanol.

No que concerne ao custo de produção de etanol, os cenários que apresentaram menor valor para etanol 2G corresponderam ao uso de 10% de sólidos no reator de pré-tratamento com fermentação de C5. As áreas mais expressivas para esse custo foram os custos com insumos e capital. Todavia, os cenários com 5% de sólidos no reator de pré-tratamento e sem fermentação de C5 resultaram em menor custo de produção global de etanol (1G2G), sendo os custos com cana, insumos e capital os mais expressivos.

Com base na análise econômica, os cenários avaliados mostraram-se inviáveis nas condições consideradas e seriam assim recusados caso estivessem sendo analisados por investidores, uma vez que apresentaram taxa interna de retorno menor que a taxa mínima de atratividade. Entretanto, esta análise possibilitou a identificação de gargalos tecnológicos do processo de produção integrada de etanol 1G2G quando estes empregam pré-tratamento ácido diluído, favorecendo a definição de metas operacionais a serem solucionadas em trabalhos de pesquisa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Desenvolvimento de trabalhos experimentais operando reatores de pré-tratamento com carregamento de sólidos superiores a 5% em condições possíveis de aplicação em escala industrial, buscando maior conversão na etapa de hidrólise enzimática e redução dos tempos destas etapas;
- ✓ Avaliação de alternativas para redução da carga de insumos, particularmente na etapa de neutralização do licor C5 oriundo do pré-tratamento ácido diluído, incluindo a possibilidade de emprego de menor razão mássica ácido:bagaço e a fermentação em pH mais baixo;
- ✓ Estudo de integração e otimização energética de biorrefinarias integradas de etanol 1G2G, além de realização de análise de consumo de água, propondo soluções para sua redução;
- ✓ Estudo da diversificação de produtos a partir dos modelos de biorrefinarias propostos nesta dissertação, avaliando o impacto econômico da produção de etanol e da biorrefinaria como um todo;
- ✓ Realização de análise de ciclo de vida para avaliação do impacto ambiental de biorrefinarias que empregam pré-tratamento ácido diluído.

REFERÊNCIAS

ADSUL, M. G. et al. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 6-10, 2005.

ALBARELLI, J. Q. et al. Product diversification to enhance economic viability of second generation ethanol production in Brazil: the case of the sugar and ethanol joint production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1470–1481, 2014.

ALBARELLI, J. Q. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica**. 2013, 244p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

ALVIRA, P. et al. Pretreatment for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.

ALZATE, C. A. C.; TORO, O. J. S. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 31, p. 2447-2459, 2006.

ARCHER, M.; SZKLO A. Can increasing gasoline supply in the United States affect ethanol production in Brazil?. **Renewable Energy**, v. 95, p. 586–596, 2016.

ARPAN J. et al. Biochemical conversion of sugarcane bagasse into bioproducts. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 227–242, 2016.

ARRUDA, P. V. et al. Scale up of xylitol production from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate by *Candida guilliermondii* FTI 20037. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 297–302, 2017.

AUXENFANS, T. et al. Understanding the structural and chemical changes of plant biomass following steam explosion pretreatment. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 36, 2017.

BAJPAI, P. **Biorefinery in the pulp and paper industry**. Academic Press, 2013, 114p.

BALAT, M. et al. Progress in bioethanol processing. **Progress Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 551–573, 2008.

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

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Taxas de câmbio**. 2017. Disponível em: <<http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/port/ptaxnpesq.asp>> Acesso em: 06 junho 2017.

BARAL, N.R.; SHAH, A. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 331–343, 2017.

BERECHE, R. P. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**. 2011. 287 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

BIELY, P. Microbial carbohydrate esterases deacetylating plant polysaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 1575-1588, 2012.

BIOCANA. **Aproveitamento da cana-de-açúcar praticamente não gera resíduos**. 2011. Disponível em: <<http://www.biocana.com.br/index.php/noticia/visualizar/aproveitamento-da-cana-de-acucar-praticamente-nao-gera-residuos->>. Acesso em: 29 maio 2017.

BNDES. **Sugarcane-based bioethanol: energy for sustainable development**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008, 300p.

BONOMI, A. et al. **Virtual biorefinery: an optimization strategy for renewable carbon valorization**. Heidelberg: Springer International Publishing, 2016.

BRASIL - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. (2017a). **Etanol - comércio exterior brasileiro – importações brasileiras de etanol**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidadeagroenergia/arquivos-etanol-comercio-exterior-brasileiro/copy2_of_et_imp_pais.pdf> Acesso em: 05 maio 2017.

BRASIL - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. (2017b). **Etanol - Comércio exterior brasileiro: importações brasileiras de etanol**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-etanol-comercio-exterior-brasileiro/copy4_of_32_impetannual.pdf> Acesso em: 05 maio 2017.

BRASIL - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. (2017c). **Acompanhamento da produção sucroalcooleira**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/safra-de-cana-de-acucar-2017-2018-e-estimava-em-647-6-milhoes-de-toneladas>>. Acesso em: 01 maio 2017.

BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. (2017d). **Leilões de energia**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/leiloes_de_energia/menu/leiloes_realizados>. Acesso em: 30 maio 2017.

BRASIL – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. (2017e). **Acordo de Paris**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 19 abril 2017.

BRETHAUER, S.; WYMAN, C. E. Review: continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4862–4874, 2010.

CARDOSO, T. F. et al. Technical and economic assessment of trash recovery in the sugarcane bioenergy production system. **Scientia Agricola**. v. 70, n. 5, p. 353-360, 2013.

CCEE - CÂMARA DE COMERCIALIZAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA. **Energia de Reserva**. 2017. Disponível em: <http://www.ccee.org.br/portal/faces/oquefazemos_menu_lateral/energia_reserva?_afzLoop=3451532015059570#%40%3F_afzLoop%3D3451532015059570%26_adf.ctrl-state%3D01ezahuld_218>. Acesso em: 30 maio 2017.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Etanol**. 2017. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 09 junho 2017.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**. Brasília: CGEE, 2009.

CHANDEL, A. K.; SILVA, S. S. **Biofuels in Brazil: fundamental aspects, recent developments, future perspective**. Heidelberg: Springer, 2014, p. 2-8.

CHEN, F.; DIXON, R. A. Lignin modification improves fermentable sugar yields for biofuel production. **Nature Biotechnology**, v. 25, p. 759-761, 2007.

CHEN, H. G.; ZHANG, Y. H. P. New biorefineries and sustainable agriculture: increased food, biofuels, and ecosystem security. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 117–132, 2015.

CHOVAU, S. et al. Critical analysis of techno-economic estimates for the production cost of lignocellulosic bio-ethanol. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 307–321, 2013.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **A geração termoeletrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no brasil.** Análise do desempenho da safra 2009-2010. 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf> Acesso em: 18 agosto 2015.

CRISTÓBAL J. et al. Environmental sustainability assessment of bioeconomy value chains. **Biomass and Bioenergy**, v. 89, p. 159–171, 2016.

CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. **Relatório anual da Biorrefinaria Virtual de cana-de-açúcar.** 2011. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/108970905/Virtual-Sugarcane-Biorefinery-Report2011#fullscreen>> Acesso em: 27 agosto 2015

DAVISON, B.H. et al. Variation of S/G ratio and lignin content in a Populus family influences the release of xylose by dilute acid hydrolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129, p. 427-435, 2006.

DEVARAPALLI, M.; ATIYEH H. K. A review of conversion processes for bioethanol production with a focus on syngas fermentation. **Biofuel Research Journal**, v. 2, n. 3, p. 268-280, 2015.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar.** 2011. 277 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

DIAS, M. O. S. et al. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **Applied Energy**, v. 109, p. 72-78, 2013c.

DIAS, M. O. S. et al. Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91 n. 8, p. 1411-1417, 2013b.

DIAS, M. O. S. et al. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 84–89, 2013a.

DIAS, M. O. S. et al. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 152-161, 2012.

DIAS, M. O. S. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1206-1216, 2009.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. 2008. 282 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

DIEN, B. S. et al. Improved sugar conversion and ethanol yield for forage sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) lines with reduced lignin contents. **Bioenergy Research**, v. 2, n. 3, p. 152-164, 2009.

EUROPEAN COMMISSION. **Climate action**: Paris agreement. (2017). Disponível em: <https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en/>. Acesso em: 19 abril 2017.

FU, C. et al. Genetic manipulation of lignin reduces recalcitrance and improves ethanol production from switchgrass. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 9, p. 3803-3808, 2011.

GARLOCK, R.J. et al. Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, n. 102, v. 24, p. 11063-11071, 2011.

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GOSLING, I. Process simulation and modeling for industrial bioprocessing: tools and techniques. **Industrial Biotechnology**, v. 1, n. 2, p. 106-109, 2005.

GRAICHEN, F. H. M. et al. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. **Industrial Crops and Products**. *In Press*, 2016

GRANBIO. **GranBio inicia produção do etanol de segunda geração**. 2014. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br>>. Acesso em: 15 agosto 2016.

GRIGSBY, W. J. **Adhesive for lignocellulosic materials**. Pct Application WO2015092750 A1, 2015.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético da sacarificação de celulose para produção de bioetanol**. 2010, 315p. Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAGBERG, M. B.; PETTERSSON, K.; AHLGRENA, E. O. Bioenergy futures in Sweden: modeling integration scenarios for biofuel production. **Energy**, v. 109, p. 1026–1039, 2016.

HEMSWORTH, G. R. et al. Lytic polysaccharide monooxygenases in biomass conversion. **Trends in Biotechnology**, v. 33, p. 747–761, 2015.

HERNANDEZ-SALAS J. M. et al. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1238–1245, 2009.

HORN, S. J. et al. Novel enzymes for the degradation of cellulose. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 45, 2012.

IBELLI, R. C. **Etanol de segunda geração pode dar independência energética ao país**. 2015. Disponível em: <http://www.dcomercio.com.br/categoria/tecnologia/etanol_de_segunda_geracao_pode_dar_independencia_energetica_ao_pais>. Acesso em: 29 maio 2017.

IEA - INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. **Sustainable production of second-generation biofuels: potential and perspectives in major economics and developing countries**. 2010b. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/second_generation_biofuels.pdf> Acesso em: 02 de junho de 2017.

IEA - INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. **Task 42 Biorefinery**. 2010a. Disponível em: <http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/Brochure_Totaal_definitief_HR_opt.pdf>. Acesso em: 19 agosto 2016.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate change**. 2014: Synthesis Report. Genebra, Switzerland, 2014.

JOELSSON, E. et al. Techno-economic evaluation of integrated first- and second-generation ethanol production from grain and straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 9, n. 1, p. 1-16, 2016.

JUNQUEIRA, T. L. et al. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 50, p. 1-12, 2017.

KARP, S. G. et al. Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: a review. **Brazilian Archives of Biology And Technology**, v. 56, n. 4, p. 679-689, 2010.

KOOTSTRA, A. M. J. et al. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 31, n. 2, p. 1-14, 2009.

LIOBIKIENĖ, G.; BUTKUS, M. The European Union possibilities to achieve targets of Europe 2020 and Paris agreement climate policy. **Renewable Energy**, v. 106, p. 298–309, 2017.

LOH, Y. R. et al. Sugarcane bagasse – The future composite material: a literature review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 75, p. 14-22, 2013.

MACHADO, A. S.; FERRAZ, A. Biological pretreatment of sugarcane bagasse with basidiomycetes producing varied patterns of biodegradation. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 17–22, 2017.

MACHADO, C. M. M. (Ed.). **Microrganismos na produção de biocombustíveis líquidos**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 319 p., 2013.

MACHADO, C. M. M.; ABREU, F. R. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. **Revista Política Agrícola**, n. 3, 2006.

MACRELLI, S. et al. Effects of production and market factors on ethanol profitability for an integrated first and second generation ethanol plant using the whole sugarcane as feedstock. **Biotechnology for Biofuels**, 7, 26, 2014.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 22, n. 5, p. 1-18, 2012.

MARIANO, A. P. et al. Utilization of pentoses from sugarcane biomass: techno-economics of biogas vs. butanol production. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 390-99, 2013.

MASARIN, F. et al. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin content. **Biotechnology for Biofuels**, n. 4, v. 55, p. 1-10, 2011.

MATHEW, A. et al. An evaluation of dilute acid and ammonia fiber explosion pretreatment for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 13–20, 2016.

MATUGI, K. **Produção de etanol anidro por destilação extrativa**. 2013. 186 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v.5, n. 5, p. 597–609, 2015.

McCORMICK, K.; KAUTTO, N. The Bioeconomy in Europe: an overview. **Sustainability**, v. 5, n. 6, p. 2589-2608, 2013.

MENDES F. M. et al. Techno-economic impacts of varied compositional profiles of sugarcane experimental hybrids on a biorefinery producing sugar, ethanol and electricity. **Chemical Engineering Research and Design**, v.125, p. 72-78, 2017.

MENDES, F. M. et al. Evaluation of sugarcane plants with reduced lignin content for production of sugar, first generation ethanol and electricity. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 37., 2015, San Diego-EUA. Disponível em: <<https://sim.confex.com/sim/37th/webprogram/Paper29615.html>>. Acesso em: 20 setembro 2015.

MENEZES, E.; MAIA, A. G.; CARVALHO, C. S. Effectiveness of low-carbon development strategies: Evaluation of policy scenarios for the urban transport sector in a Brazilian megacity. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 114, p. 226–241, 2017.

MILANEZ, A. Y. et al. De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar: uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública. **BNDES Setorial**, v. 41, p. 237–294, 2015.

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. The use of high-solids loadings in biomass pretreatment – a review. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 6, p. 1430–1442, 2012.

MONCADA B. J. et al. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**. v. 116, p. 122–134, 2016.

MOSIER N, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MUSSATTO, S.I. et al. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 817-830, 2010.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. (2009). **Biomass Research**. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>> Acesso em: 19 de agosto de 2016.

OLIVEIRA, F. B. et al. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**. v. 93, p. 48–57, 2016.

PACHECO, T. F. (2011). **Produção de Etanol: primeira ou segunda geração?** EMBRAPA. Disponível em: <http://www.portaldoagronegocio.com.br/artigo/producao-de-etanol-primeira-ou-segunda-geracao>. Acesso em: 22 janeiro 2017.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 25-33, 2000.

PAN, S. Y. et al. Assessing the environmental impacts and water consumption of pretreatment and conditioning processes of corn stover hydrolysate liquor in biorefineries. **Energy**, v. 116, p. 436–444, 2016.

PAN, S. Y. et al. Strategies on implementation of waste-to-energy (WTE) supply chain for circular economy system: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 409–421, 2015.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 69-80, 2000.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 478-491, 2009.

PRASAD, S.; ANOOP, S.; JOSHI, H. C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. **Resources, Conservation, and Recycling**, n. 50, p. 1-39, 2007.

PROCKNOR, C. Subprodutos: o bagaço. **STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos**, v. 18, n. 4, p. 14, 2000.

QUINTERO, J. A.; CARDONA, C. A. Process simulation of fuel ethanol production from lignocellulosics using aspen plus. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 6205–6212, 2011.

RABELO, S. C. et al. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 07, p. 7887–7895, 2011.

RAÍZEN. **Tecnologia em energia renovável: etanol de segunda geração**. 2015. Disponível em: <<http://www.raizen.com.br/energia-do-futuro-tecnologia-em-energia-renovavel/etanol-de-segunda-geracao>>. Acesso em: 15 agosto 2015.

- RAMOS, L. et al. Enzymatic hydrolysis of cellulose from sugarcane bagasse in a packed bed flow-through column reactor with high solid loading. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 39., San Francisco. Disponível em: < <https://sim.confex.com/sim/39th/meetingapp.cgi/Paper/33831> > Acesso em: 23 maio 2017.
- RASMUSSEN, E.; SØRENSEN, A. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v. 385, p. 45–57, 2014.
- RIVERA, E. C. et al. A screening design to analyze the influence of technological configurations on techno-economic parameters for autonomous distilleries in Brazil. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 307-312, 2014.
- ROCHA, G. J. M. et al. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 810–816, 2015.
- ROCHE, C. M. et al. Particle concentration and yield stress of biomass slurries during enzymatic hydrolysis at high-solids loadings. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 104, n. 2, p. 290– 300, 2009.
- ROSA, S. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, n. 32, p. 119-150, dez. 2009.
- RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, p. 841-845, 2008.
- SANTOS, J. C.; et al. Biomass pretreatment with oxalic acid for value-added products. In: MUSSATO, S. I. **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery**. New York, Elsevier, 2016, p. 187-208.
- SANTOS, V. T. O. **Ação do pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído em híbridos de cana-de-açúcar e seus efeitos na conversão enzimática da glucana**. 2015. 113 p. Tese (Doutorado) – Escola Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2015.
- SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview, **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19–27, 2012.
- SCARLAT, N. et al. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: policies and facts. **Environmental Development**, v. 15, p. 3–34, 2015.
- SERVICE, R. F. Is there a road ahead for cellulosic ethanol? **Science**, v. 329, n. 5993, p. 784-785, 2010.

SILVA, D. A. et al. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, V. F. N. et al. Fermentation of cellulosic hydrolysates obtained by enzymatic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by hydrothermal processing. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 7, 809-817, 2011.

SILVA, V. S. et al. O destino do bagaço da cana-de-açúcar: um estudo a partir das agroindústrias sucroalcooleiras do Paraná. **Revistas em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 3, n. 1, p. 59-76, 2010.

SKIBA, E. A. et al. Dilute nitric-acid pretreatment of oat hulls for ethanol production. **Biochemical Engineering Journal**, *In Press*, 2016.

SMULLEN, E. et al. Bioconversion of switchgrass: identification of a leading pretreatment option based on yield, cost and environmental impact. **Renewable Energy**, v. 111, p. 638–645, 2017.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v.83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K.; Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651. 2008

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4744–4753, 2010.

TERÁN-HILARES R. et al. Successive pretreatment and enzymatic saccharification of sugarcane bagasse in a packed bed flow-through column reactor aiming to support biorefineries, **Bioresource Technology**, v. 203, p.42-49, 2016.

TERÁN-HILARES, R. et al. Low-melanin containing pullulan production from sugarcane bagasse hydrolysate by *Aureobasidium pullulans* in fermentations assisted by light-emitting diode. **Bioresource Technology**, v. 230, p. 76–81, 2017.

VAN ZYL, W. H. et al. Next-generation cellulosic ethanol technologies and their contribution to a sustainable Africa. **Interface focus**, v. 1, p. 196-211, 2011.

VANHOLME, R. et al. Towards a carbon-negative sustainable bio-based economy. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, p. 174, 2013.

VASCONCELOS, S. M. et al. Diluted phosphoric acid pretreatment for production of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery. **Bioresource Technology**. v. 135, p. 46–52, 2013.

WATANABE M. Ethanol production in Brazil: bridging its economic and environmental Aspects. **International Association for Energy Economics**, p. 45-48, Fourth Quarter, 2009.

WATANABE, M. D. B. Sustainability assessment methodologies. In: BONOMI, A.; CAVALETT, O.; CUNHA, M.P.; LIMA, M.A.P. **Virtual biorefinery: an optimization strategy for renewable carbon valorization**. Basel: Springer International Publishing; 2016, p. 155–88.

WEIFENG, H. et al. Modeling, simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on aspen plus platform. **Chinese Journal of Chemical Engineering** v. 14, n. 5, p. 584-591, 2006.

WINGREN, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of producing ethanol from softwood: comparison of ssf and shf and identification of bottlenecks. **Biotechnology Progress**, v.19, n.4, p.1109-1117, 2003.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, p. 26–40, 2008.

ZABED, H. et al. Bioethanol production from renewable sources: current perspectives and technological progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 71, p. 475–501, 2017.

ZHANG, X. et al. Ethanolic cofermentation with glucose and xylose by the recombinant industrial strain *Saccharomyces cerevisiae* NAN-127 and the effect of furfural on xylitol production. **Bioresource Technology**, v. 101, n.18, p.7093–7099, 2010.

ZHANG, Y.H.P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 367-375, 2008.