

MATHEUS NEVES GUEDES

Síntese de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar

São Paulo

2022

MATHEUS NEVES GUEDES

Síntese de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar

Versão corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Quí-
mica

Orientador: Prof. Dr. Galo A. C. Le Roux

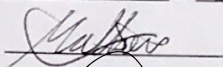
São Paulo
2022

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

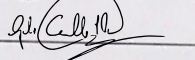
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 21 de fevereiro de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Neves Guedes, Matheus

Síntese de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar / M. Neves Guedes –
versão corr. – São Paulo, 2022.

76 p.

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

1.Síntese de processos 2.Biorrefinaria 3.PHB 4.Análise econômica
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química II.t.

Dissertação de autoria de Matheus Neves Guedes, sob o título “**Síntese de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar**”, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração Engenharia Química, aprovada em 23 de Novembro de 2021 pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Galo Antorio Carrillo Le Roux

Presidente

Instituição: Escola Politécnica - Universidade de São Paulo

Prof. Dra. Elsa Vásquez Alvarez

Instituição: Escola Politécnica - Universidade de São Paulo

Dr. José Eduardo Alves Graciano

Instituição: Externo

Aos meus pais, com muito carinho.

Agradecimentos

Ao professor Galo Le Roux pelo suporte e apoio durante a elaboração dessa dissertação. À Universidade de São Paulo, em especial o Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica pela oportunidade de realização desse trabalho de mestrado.

À Jessica, por sempre estar comigo nas horas de dificuldade e não ter me deixado desistir nas horas mais difíceis. À Maria Adelfa, pela companhia e pelas inúmeras experiências trocadas com um copo de café. Ao Chico e à Lola, pelo suporte e companheirismo durante a confecção desse trabalho. Ao Michael e Willians, pela momentos de descontração e troca de ideias. Aos meus colegas de laboratório, pelo suporte e convivência diária. À Sandra e Flodoaldo, pelo apoio incondicional.

“C’est en sachant d’où l’on vient qu’on peut savoir où l’on va”

Anne-Gäelle Huon ([HUON](#), 2019, p.10)

Resumo

Guedes, Matheus Neves. **Síntese de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar** 2022. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Os principais mercados de derivados do petróleo são os de combustíveis e os de polímeros. No presente há uma busca pela substituição dos produtos desta matriz por outros produzidos a partir de matérias-primas renováveis. Como o Brasil se destaca no cenário mundial na produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar existe a oportunidade de produção de biopolímeros. Neste trabalho estudamos a integração da produção de bioplásticos, em especial o polihidroxibutirato (PHB) pois ela pode se tornar vantajosa. Para verificar a possibilidade da inclusão dos processos de produção de PHB em uma indústria sucroalcooleira, utilizaram-se técnicas de otimização de superestruturas avaliando diferentes processos possíveis para a obtenção de diagrama de processos ótimos para diferentes cenários de mercado. Foi constatado que a inclusão das rotas de produção de PHB possibilitam uma melhora no desempenho econômico no caso em que a biorrefinaria produza como produto principal apenas açúcar ou bioetanol. O desempenho econômico da produção conjunta de etanol e PHB superou em cerca de 25 % o desempenho econômico da biorrefinaria quando comparada com a produção de etanol como principal produto comercializável gerando um valor presente líquido de 599,67 milhões de dólares por ano. Além disso, constatou-se que para uma demanda fixa de 10.000 toneladas de PHB por ano, o preço mínimo de comercialização de PHB deve ser superior à 1.506,66 dólares por tonelada. Por fim, em todos os cenários considerados, a inclusão da rota de PHB mostrou-se uma estratégia interessante para a diversificação das biorrefinarias de cana-de-açúcar.

Palavras chave: Síntese de processos, Biorrefinarias, PHB, Análise econômica

Abstract

GUEDES, Matheus Neves. **Synthesis of a sugarcane-based biorefinery** 2022. 57 p. Dissertation (Master of Science) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2022.

The main markets for petroleum derivatives are fuels and polymers. Currently, there is an interest for the replacement of products from this matrix by others produced from renewable resources, Brazil stands out in the global scenario for the production of bioethanol from sugarcane and there is an opportunity for the production of biopolymers. In this work the integration of the production of biopolymers, especially polyhydroxybutyrate (PHB) in this scenario is studied. To verify the possibility of including PHB production processes in a sugar-alcohol industry, superstructure optimization techniques were used, evaluating different possible processes to obtain optimal process diagrams for different market scenarios. The economic performance of the combined production of ethanol and PHB surpassed by about 25 % the economic performance of the biorefinery when compared to the production of ethanol as the sole main marketable product, generating a net present value of 599.67 million dollars per year. In addition, it was found that for a fixed demand of 10,000 tons of PHB per year, the minimum price of commercialization of PHB must be higher than US\$ 1,506.66 per ton. Finally, in all scenarios considered, the inclusion of the PHB route proved to be an interesting strategy for the diversification of sugarcane biorefineries.

Keywords: Process synthesis, Biorefinery, PHB, Economic analysis

Lista de figuras

Figura 1 – Representação da separação de uma mistura quartenária com representação em árvore	18
Figura 2 – Representação da separação de uma mistura quartenária com representação com superestrutura	19
Figura 3 – Motivação para a construção de superestruturas	21
Figura 4 – Superestrutura construída neste trabalho	24
Figura 5 – Esquema utilizado para a representação de um processo	32
Figura 6 – Divisão da corrente de bagaço formada	34
Figura 7 – Divisão da corrente de caldo proveniente da etapa de tratamento inicial	35
Figura 8 – Divisão do bagaço para os diferentes pré-tratamentos	36
Figura 9 – Divisão da celulose e lignina entre as alternativas de hidrólise	36
Figura 10 – Divisão da corrente de pentoses provenientes dos pré-tratamentos	37
Figura 11 – Divisão da corrente de hexoses para a produção de etanol e PHB	38
Figura 12 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos	41
Figura 13 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis	42
Figura 14 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encaminhado para as etapas de pré-tratamento	43
Figura 15 – Comparação dos diagramas de processo obtidos como solução para o problema de otimização. Cenário 1: unidades em azul, cenário 2: unidades em vermelho e ambos os cenário: unidades em verde	43
Figura 16 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos	44
Figura 17 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis	45
Figura 18 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encaminhado para as etapas de pré-tratamento	46
Figura 19 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos	47
Figura 20 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis	48
Figura 21 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encaminhado para as etapas de pré-tratamento	48

Figura 22 – Diagrama ótimo de processo para a maioria dos problemas de otimização
nos cenários 3 e 4 49

Lista de tabelas

Tabela 1 – Exemplos de algoritmos para a solução de problemas de programação matemática (PARDALOS; RESENDE, 2002; TRESPALACIOS; GROSSMANN, 2014)	20
Tabela 2 – Principais parâmetros considerados para a unidade de tratamento inicial	25
Tabela 3 – Principais parâmetros considerados para o pré-tratamento de explosão a vapor	26
Tabela 4 – Principais parâmetros considerados para o pré-tratamento com água quente líquida	27
Tabela 5 – Principais parâmetros considerados para a unidade de pré-tratamento com ácido diluído	27
Tabela 6 – Principais parâmetros considerados para os processos de hidrólise . . .	28
Tabela 7 – Principais parâmetros de conversão considerados para os processos de aproveitamento de xilose	29
Tabela 8 – Principais parâmetros energéticos considerados para os processos de aproveitamento de xilose	29
Tabela 9 – Principais parâmetros considerados para as alternativas de tratamento secundário	29
Tabela 10 – Principais parâmetro considerado para as unidades de concentração . .	30
Tabela 11 – Principais parâmetros de conversão considerados para as alternativas de aproveitamento de hexoses	30
Tabela 12 – Principais parâmetros energéticos considerados para as alternativas de aproveitamento de hexoses	30
Tabela 13 – Principais parâmetros considerado para a etapa de cogeração de energia	31
Tabela 14 – Composição da cana-de-açúcar considerada durante a modelagem matemática	34
Tabela 15 – text	40
Tabela 16 – Comparação entre os cenários de maior desempenho econômico tendo produtos distintos como principal	42
Tabela 17 – Resultado de melhor desempenho econômico para o cenário 1	45
Tabela 18 – Resultado de desempenho econômico mínimo para o cenário 2	47

Lista de abreviaturas e siglas

AIE	Agência Internacional de Energia
DOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
LHW	Pré-tratamento com água quente líquida (<i>Liquid Hot Water</i>)
LP	Programação linear (<i>Linear Programming</i>)
MILP	Programação mista inteira linear (<i>Mixed-Integer Linear Programming</i>)
MINLP	Programação mista inteira não-linear (<i>Non-Linear Mixed-Integer Linear Programming</i>)
NLP	Programação não-linear (<i>Non-Linear Programming</i>)
PDO	1,3-propanodiol
PE	Poliétileno
PET	Politereftalato de etila
PP	Polipropileno
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHO	Polihidroxiocetanoato
PHV	Polihidroxi valerato
PVC	Policloreto de etila
VPL	Valor presente líquido

Lista de símbolos

x	vetor de variáveis contínuas
y	vetor de variáveis binárias
$f(x, y)$	função objetivo
$h(x, y)$	equações de igualdade em programação matemática
$g(x, y)$	inequações em programação matemática
	índice para componentes
k	índice para unidades de origem de correntes materiais
kk	índice para unidades de destino de correntes materiais;
r	índice para conjunto de reações químicas ;
j	índice para componente limitante i na reação r
$F_{i,k,kk}$	corrente de componente i cuja origem e destino são as unidades k e kk , respectivamente.
y_{kk}	variável binária representa a existência da unidade kk
$F_{i,kk}^{OUT}$	quantidade do componente i disponível ao final da etapa de origem k
$S_{k,kk}$	parâmetro de conexão de processos k e kk
$\alpha_{i,k,kk}$	parâmetro de distribuição do componente i entre as unidades de origem e destino
$F_{i,kk}^M$	corrente total do componente i que participa do processo kk
$F_{i,kk}^R$	corrente do componente i após a reação química
$\theta_{i,k,r,kk}$	taxa de formação/consumo do componente i
$F_{j,kk}^M$	corrente do reagente limitante j da reação r
$F_{i,kk}^{OUT}$	corrente do componente i ao final do processo

$\beta_{i,kk}$	coeficiente de separação de resíduo inerentes ao processo do componente i na unidade kk
F_{kk}^A	quantidade externa de água adicionada ao processo kk
γ_k	coeficiente de consumo de água da unidade kk
C_{kk}^E	consumo energético do processo kk
ω_{kk}	coeficiente de consumo energético para o aquecimento da água
ψ_{kk}	coeficiente de consumo energético global
Z_i^C	composição da cana-de-açúcar
CPR	capacidade produtiva da biorrefinaria
ϕ_1	variável de separação da corrente de bagaço
C^P	coeficiente de geração de palha
y_{ii}	variável binária tratamento inicial
y_{tsf}	variável binária tratamento secundário para fermentações
y_{tsa}	variável binária tratamento secundário para produção de açúcar
K_1	conjunto dos pré-tratamentos
K_2	conjunto das hidrólise
K_3	conjunto das etapas de aproveitamento de xilose
y_{ev1}	variável binária concentração 1
y_{eph}	variável binária produção de etanol a partir de hexoses
y_{pph}	variável binária produção de PHB a partir de hexoses
Ele	energia elétrica gerada
τ	eficiência de aproveitamento de energia térmica da caldeira
μ	coeficiente de geração de energia elétrica

PCI_i	poder calorífico inferior da componente i
K_4	conjunto unidade cogeração de energia
R	receita da biorrefinaria
C^{OP}	custos operacionais
I	Investimento inicial
P^p	Preço de comercialização de bens
K_6	conjunto das últimas etapas produtivas
p	índice de produtos
P_1	preço comercialização etanol
P_2	preço comercialização PHB
P_3	preço comercialização açúcar
P_4	preço comercialização eletricidade
S_{kk}	capacidade de processamento da unidade kk
C_{kk}^{AQU}	custo de aquisição dos equipamentos alternativa kk
C_1	custo de aquisição de equipamento semelhante na literatura
S_1	capacidade de equipamento semelhante na literatura
n	fator de dimensionamento
C^{MP_1}	custo cana-de-açúcar
C^{MP_2}	custo palha
C^U	custo utilidades
C^A	custo com água
VLP	valor presente líquido
t	índice de tempo

t_f tempo final de operação da planta

r taxa de desconto

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão	4
2.1	Biomassa	4
2.2	Biorrefinaria	5
2.3	Polihidroxicanoatos	7
2.3.1	Polihidroxibutirato (PHB)	8
2.3.1.1	Processo produtivo	9
2.3.1.2	Trabalhos relacionados	9
2.4	Indústria sucroalcooleira	11
2.4.1	Processamento inicial	11
2.4.2	Processos para a produção de açúcar	12
2.4.3	Processos para a produção de etanol	13
2.4.4	Tratamento do bagaço	14
2.4.4.1	Pré-tratamento ácido	14
2.4.4.2	Pré-tratamento organosolv	15
2.4.4.3	Pré-tratamento por explosão a vapor	15
2.4.4.4	Pré-tratamento com água quente líquida	16
2.4.4.5	Hidrólise enzimática	16
2.5	Síntese de processos	17
2.5.1	Trabalhos relacionados	21
2.6	Conclusão	23
3	Materiais e métodos	24
3.1	Superestrutura	24
3.2	Descrição dos processos	25
3.2.1	Tratamento inicial da cana-de-açúcar	25
3.2.2	Etapas de pré-tratamento	25
3.2.2.1	Explosão a vapor	25
3.2.2.2	Água quente líquida	26
3.2.2.3	Ácido diluído	27

3.2.3	Hidrólises	27
3.2.4	Aproveitamento das correntes de xilose	28
3.2.5	Tratamentos secundários	29
3.2.6	Unidades de concentração	30
3.2.7	Aproveitamento da corrente de hexoses	30
3.2.8	Cogeração de energia	31
3.3	Modelagem matemática	31
3.4	Aplicação das equações durante a modelagem	33
3.4.1	Tratamento inicial	33
3.4.2	Divisão do bagaço formado	33
3.4.3	Divisão caldo	35
3.4.4	Pré-tratamento	35
3.4.5	Hidrólise	36
3.4.6	Aproveitamento de xilose	36
3.4.7	Aproveitamento hexoses: caldo e 2G	37
3.4.8	Geração de energia elétrica	38
3.4.9	Função objetivo	39
3.4.10	Problema de otimização matemática construído	40
4	Resultados	41
4.1	Cenário de referência	41
4.2	Inclusão das rotas de produção de PHB	44
5	Conclusões	50
6	Sugestões para trabalhos futuros	51
	Referências ¹	52

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

1 Introdução

A preocupação mundial com o ecossistema do planeta impulsionou a busca por novos processos e novas matérias-primas que pudessem substituir a principal matéria-prima mundial: o petróleo. Esta tarefa não é uma missão fácil, pois a indústria petroquímica é um ramo tradicional cujo início data do século XIX, quando se obteve sucesso na perfuração de poços canadenses e americanos. Antes desse período, o petróleo era um recurso disponível em pequenas quantidades, o que o restringia a algumas aplicações medicinais. A partir do sucesso destes processos de perfuração, o petróleo tornou-se disponível em quantidades maiores inspirando assim o desenvolvimento do sistema de beneficiamento em larga escala: as indústrias petroquímicas. O principal objetivo desse ramo industrial é atender a demanda de mercado de três combustíveis principais: gasolina, diesel e querosene, além da comercialização de diferentes materiais sintéticos como plásticos, borrachas e fibras sintéticas, fertilizantes e produtos agrícolas além de tinturas e tensoativos (CLEWS, 2016).

Embora muito importantes para a sociedade moderna, o petróleo, como matéria-prima, levanta diferentes questionamentos (SILVA et al., 2007):

- Até quando as reservas mundiais estarão disponíveis para a extração do petróleo?
- Como acontecerá a distribuição do petróleo no futuro uma vez que as principais regiões produtoras estão envolvidas em constantes conflitos geopolíticos?
- Quais são os impactos ambientais durante o processamento e pós-processamento desses produtos?

Diante desses questionamentos, a produção de biocombustíveis conjuntamente com a de bioprodutos a partir de biomassa, um recurso renovável de origem vegetal ou animal surgem como uma alternativa para a diminuição da dependência global de petróleo. O aproveitamento de biomassa é, entretanto, um processo complexo (devido à heterogeneidade na sua composição) cujo foco principal é a viabilização eficiente de carboidratos e sua consequente conversão em produtos químicos a granel e em produtos finais correspondentes (KAMM; KAMM, 2004). Dois fatores são cruciais para a competitividade dos materiais de origem renovável: o custo das matérias-primas e energia e o custo relacionado ao investimento inicial necessário à implantação da unidade industrial.

O Brasil possui grande potencial para participação da produção de bioprodutos devido às condições climáticas favoráveis e da elevada possibilidade de produção de

biomassas, fruto da sua extensa área territorial (SILVA et al., 2014). A inserção do país nesse mercado aconteceu durante a década de 70. Devido as flutuações do preço do barril de petróleo, o governo brasileiro incentivou a produção de bioetanol como combustível alternativo visando à redução das importações de petróleo para o país. Como resultado, os engenhos de açúcar adicionaram o etanol ao portfólio de produtos oferecidos e, a partir da nova oferta, o etanol hidratado começou a ser utilizado diretamente em motores automotivos, e o etanol anidro começou a ser adicionado à gasolina como aditivo. Além disso, houve o aumento da escala de produção e da produtividade agrícola e industrial (VAZ ROSSELL et al., 2008).

Esse cenário contribuiu para a mudança da balança energética nacional gerando um produção em excesso de bagaço (resíduo do processo) tendo como principal alternativa de reaproveitamento sua utilização como combustível na própria usina ou a comercialização a terceiros. Entretanto, constatou-se que o potencial produtivo do bagaço estava sendo subaproveitado, uma vez que a liberação dos carboidratos dos constituintes dos materiais lignocelulósicos poderiam ser utilizados como matéria-prima tanto para o aumento da produtividade da planta (como é o caso da produção de etanol de segunda geração) como para a diversificação dos produtos comercializados.

Além da utilização dos açúcares tradicionais liberados pelo bagaço, o aproveitamento das grandes quantidades de pentoses, outrora descartadas, apresentaram-se como boas oportunidades para o desenvolvimento de bioprocessos, além de contribuição para o aumento de produtividade de etanol. Todavia, os processos envolvendo o aproveitamento das pentoses ainda não são completamente consolidados como se verifica nos processos de conversão de hexoses. Como o uso de xilose para a produção de etanol ainda depende do desenvolvimento de cepas eficientes, a situação abre a oportunidade do seu aproveitamento para a geração de diferentes bioprodutos, como por exemplo, os bioplásticos, em especial os polihidroxialcanoatos (PHAs), cujas características os tornam importantes candidatos à substituição dos plásticos sintéticos. (VAZ ROSSELL et al., 2008; SILVA et al., 2014; SHARMA et al., 2021)

Devido ao vasto domínio de tecnologias e estudos disponíveis, a formulação de um diagrama de processos é uma tarefa árdua, visto que há uma diversidade de combinações possíveis entre os processos produtivos. O problema de seleção de diagrama ótimos de processos é uma das áreas de síntese de processos de extrema importância, uma vez que permite que as decisões de negócios possam ser planejadas estrategicamente a

longo prazo, além de estarem aptas a reagir às evoluções dos processos produtivos e das regulamentações ambientais (SAMMONS et al., 2008). Ao final da análise, almeja-se responder aos seguintes questionamentos:

- Para um conjunto de preços de mercado, qual deve ser o diagrama ótimo de processos?
- Em quais cenários econômicos há a mudança do diagrama ótimo de processos e da capacidade produtiva da biorrefinaria?
- O projeto é economicamente atrativo?

Dessa forma, devido à disponibilidade de recursos para a inserção no mercado de bioprodutos do Brasil, à capacidade de produção de bioetanol pela indústria nacional e à existência de diferentes processos de aproveitamento de biomassas, torna-se premente avaliar, de forma sistemática, a possibilidade da integração da produção de biopolímeros na indústria sucroalcooleira. Neste trabalho serão empregadas técnicas que permitem a avaliação de diferentes alternativas de processos durante a formulação conceitual do projeto, o que permite fazer uma prova de conceito no estágio inicial da concepção do processo, uma vez que o custo de mudança de projeto aumenta à medida em que vai se encaminhando às fases finais de planejamento (TOWLER; SINNOTT, 2007). Tal avaliação é relevante, pois a integração de processos é fundamental para a redução do custo de produção de bioprodutos de forma a torná-los competitivos com os seus similares de origem petroquímica.

2 Revisão

A revisão bibliográfica é apresentada da seguinte maneira: nas seções 2.1 e 2.2, são definidos alguns conceitos relacionados a biomassa e a biorrefinaria, respectivamente. Em seguida, na seção 2.3 são apresentadas as principais características dos polihidroxialcanoatos (PHAs) e, em especial, do polihidroxibutirato (PHB) e a revisão de trabalhos que exemplificam a viabilidade da avaliação da inclusão de sua rota de produção a partir de fontes de carbono tradicionais e não-tradicionais. Na seção 2.4 são descritos os diferentes processos envolvidos na produção de etanol de primeira e segunda geração, produção de açúcar e geração de energia elétrica a partir da cana-de-açúcar e seus derivados. E por fim, na seção 2.5 destacam-se os conceitos de síntese de processos para a avaliação sistemática dos processos modelados.

2.1 Biomassa

Biomassa é um termo utilizado para se referir à matéria proveniente de seres vivos incluindo plantas, animais e microrganismos. As biomassas podem ter procedência agrícola (plantações dedicadas e resíduos agrícolas), florestal, industrial (resíduos processuais), doméstica (resíduos sólidos urbanos e correntes de água residuais) e aquícola (algas). Os principais constituintes das biomassas podem ser divididos em três grupos principais: os carboidratos e materiais lignocelulósicos, triglicerídeos e resíduos orgânicos misto (HOUGHTON; HOLE, 2008; CHERUBINI, 2010; SAHA et al., 2009)

- Os carboidratos são os polímeros mais comuns encontrados em matérias-primas de origem vegetal. Eles são formados pela combinação de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio cujos principais monômeros são os açúcares de seis carbonos (glicose, galactose e manose), as hexoses, e de cinco carbonos (xilose e arabinose), as pentoses. Dentre os carboidratos formadores das biomassas, pode-se citar, também, o amido $((C_6H_{10}O_5)_n)$, um polímero composto por milhares de moléculas de glicose que necessita ser fragmentado em uma ou duas moléculas previamente à sua fermentação;
- Os materiais lignocelulósicos são compostos por celulose, hemicelulose e lignina. Tanto a celulose $((C_6H_{10}O_6)_n)$ como a hemicelulose $((C_5H_8O_5)_n)$ também são carboi-

dratos sendo o primeiro formado por hexoses enquanto o segundo, por uma mistura entre hexoses e pentoses. A lignina é um polímero heterogêneo de cadeia longa composto em grande parte por unidades de fenilpropano, mais comumente ligadas por ligações etéricas;

- Os óleos e gorduras fazem parte do grupo dos triglicerídeos formados tipicamente por glicerina e ácidos graxos saturados ou não-saturados. As principais fontes desses compostos são os óleos de soja, de palma, de colza e de girassol;
- Os resíduos orgânicos são provenientes dos resíduos sólidos municipais, esterco, frutas e culturas silvestres, proteínas e resíduos das indústrias de frutas e vegetais frescos.

2.2 Biorrefinaria

A definição de biorrefinaria compreende um conceito amplo no qual pode-se considerar como uma biorrefinaria desde uma instalação, um processo, uma unidade ou até mesmo um conjunto de instalações. Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), uma biorrefinaria é definida como unidade para o processamento sustentável de biomassas em um espectro de produtos comercializáveis e energia. O conceito, entretanto, não é completamente novo. A utilização de biomassas como matérias-primas já era adotada por indústrias tradicionais como as de papel e celulose e a de açúcar. A utilização do termo biorrefinaria, traz consigo a conotação de produção de "novos produtos" por "novos caminhos", de forma mais eficiente, ecologicamente mais sustentável e de forma integrada. Dessa maneira, a necessidade de aproveitamento mais eficiente da biomassa e aumento da preocupação com o aquecimento global impulsionam estas indústrias a aperfeiçoarem ainda mais seus processos produtivos com a integração e a otimização de processos. (SONNENBERG et al., 2007; BERNTSSON, 2012; JONG; JUNGMEIER, 2015)

Segundo Cherubini et al. (2009), uma biorrefinaria pode ser caracterizada como uma rota de conversão de matéria-prima a produtos, por meio de plataformas e processos. As plataformas são os intermediários dos quais os produtos finais são derivados. Eles são a característica mais importante na especificação do tipo de biorrefinaria. Segundo os autores, as características a serem utilizadas para a classificação das biorrefinarias podem ser agrupadas em:

1. **Plataformas** - Intermediários que estabelecem uma ligação entre os as matérias-primas e os produtos finais. Essas plataformas são os alicerces dessa classificação, uma vez que podem ser obtidas através de diferentes processos. As principais plataformas são:
 - Biogás (mistura entre CH_4 e CO_2);
 - Gás de síntese (mistura de CO e H_2);
 - Gás hidrogênio (H_2);
 - Hexoses ($C_6H_{12}O_6$ - glicose, frutose e galactose);
 - Pentoses ($C_5H_{10}O_5$ - xilose, arabinose);
 - Lignina ($C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$);
 - Líquido de pirólise;
 - Óleos;
 - Extratos orgânicos;
 - Eletricidade e energia térmica;
2. **Produtos** - As biorrefinarias podem ser voltadas para a comercialização de produtos de origem biológica como a venda de biomateriais, lubrificantes, alimentos, rações ou voltadas para a comercialização de portadores secundários de energia, como os bicomustíveis. A partir da fragmentação de produtos principais a serem produzidos, pode-se ser agrupar as biorrefinarias da primeira opção como biorrefinarias impulsionadas por produtos enquanto as da segunda opção são caracterizadas como biorrefinarias impulsionadas por energia.
3. **Matérias-primas** - O tipo da biomassa utilizada como matéria-prima da biorrefinaria. Podem ser citadas como matérias primas:
 - Colheitas de açúcar (beterraba e cana-de-açúcar);
 - Culturas de amido (trigo, milho e sorgo);
 - Culturas (colza, soja e óleo de palma) e resíduos (gordura animal) à base de óleo;
 - Biomassas marinhas (algas e microalgas);
 - Resíduos lignocelulósicos (resíduos de colheita);
 - Resíduos orgânicos (resíduos orgânicos urbanos, esterco e frutas silvestres).
4. **Processos**- Rotas tecnológicas utilizadas durante o processamento de biomassa. As principais rotas são:

- Processos de conversão mecânica/física - não há alteração da estrutura química da biomassa (moagem, pré-tratamentos, destilação);
- Processos bioquímicos - utilização de microrganismos para produção dos produtos de interesse (fermentação, digestão anaeróbica, conversão enzimática);
- Processos químicos - processos no qual há modificação química da matéria-prima (hidrólise, transesterificação, hidrogenação, oxidação);
- Processos termoquímicos - processos nos quais a matéria-prima é submetida a condições extremas de operação (pirólise, gaseificação, combustão);

2.3 Polihidroxialcanoatos

Os PHAs são uma família de poliésteres sintetizados por alguns microrganismos na forma de grânulos intracelulares cuja função é servir como reserva energética para a célula. Os PHAs possuem características interessante como i) tamanho do poro com alto potencial à reciclagem, ii) elevada razão volume/superfície, iii) fácil processamento, iv) boa resistência a raios ultravioletas além da v) insolubilidade em água. Essas características, aliadas ao fato desses biopolímeros serem biodegradáveis e biocompatíveis, potencializam a utilização destes como alternativa aos polímeros sintéticos de origem petroquímica (OBRUCA et al., 2015; SHARMA et al., 2021).

Um polímero de PHA apresenta como unidade monomérica um hidroxiácido graxo. Cada unidade monomérica é ligada entre si através de ligações etéricas sendo que cada monômero tem uma cadeia lateral (*R*) podendo esta ser formada por grupos alquila saturados, insaturados ou até mesmo ramificados. A classificação desses polímeros é proposta levando em consideração o tamanho da unidade monomérica precursora do polímero (OBRUCA et al., 2015; SHARMA et al., 2021):

- **PHA de cadeia curta** - As unidades monoméricas apresentam hidroxiácidos de três a cinco carbonos. Por apresentarem propriedades semelhantes aos termoplásticos, os integrantes desse grupo podem ser utilizados como matéria-prima para embalagens e *commodities* de plástico rivalizando como o mercado de polioleofinas. Fazem parte desse grupos de PHAs, o polihidroxivalerato (PHV) e o polihidroxibutirato (PHB).

- **PHA de cadeia média** - As unidades monoméricas são formadas por seis a catorze carbonos sendo a principal característica desse grupo o comportamento semelhante a elastômeros e adesivos. Como exemplo, pode-se citar o polihidroxiocetanoato (PHO)
- **PHA de cadeia longa** - As unidades monoméricas são formadas por mais de quinze carbonos.

2.3.1 Polihidroxibutirato (PHB)

O polihidroxibutirato (PHB) é o PHA mais estudado e melhor caracterizado atualmente. A estrutura desse polímero foi descoberta em 1926 por Lemoigne durante o estudo de uma cultura de *Bacillus megaterium*. O PHB funciona como uma reserva energética e de carbono para o microrganismo que o produz (BRAUNEGG et al., 1995). O interesse comercial por esse polímero surge na década de 1960 quando suas propriedades termoplásticas foram descritas. O primeiro processo de síntese desse polímero foi realizado em 1971, quando o processo de polimerização de uma mistura racêmica de β -butirolactona com um catalisador (sistema de trietilalumínio e água) deu origem ao polímero (ALVES et al., 2017).

Devido às características termoplásticas, o PHB resiste a uma larga faixa de temperatura (30 a 120 °C) e pode ser processado como um termoplástico convencional. Além disso, a degradação desse polímero produz o ácido 3-hidróxi-butírico, um composto não tóxico e constituinte do sangue humano mesmo em elevadas concentrações. Tal característica permite a utilização do PHB em produtos que possam entrar diretamente em contato com o tecido animal e humano. Ademais, na comparação com os polímeros sintéticos, o PHB possui uma permeabilidade de barreira superior ao polietileno (PE) e ao polipropileno (PP) e apresenta boas propriedades de barreira quando comparado ao politereftalato de etila (PET) e o policloreto de vinila (PVC) (ALVES et al., 2017; MCADAM et al., 2020) Outra característica interessante do PHB é a sua biodegradabilidade, pois sua decomposição ocorre dentro de uma escala de tempo razoável, quando sujeito ao contato com microrganismos degradadores em ambientes biologicamente ativos como solos, água doce e de compostagem aeróbia e anaeróbia (MCADAM et al., 2020).

2.3.1.1 Processo produtivo

Duas estratégias de cultivo podem ser aplicadas para a produção eficiente de PHAs por diferente microrganismos. Algumas bactérias sintetizam o polímero sob a limitação nutricional de elementos essenciais como nitrogênio, fósforo, magnésio, potássio, oxigênio ou enxofre na presença de excesso de fonte de carbono. Para o cultivo desse tipo de bactéria, o processo produtivo deve acontecer em duas etapas: na primeira, há o crescimento de biomassa em qualquer restrição nutricional, enquanto que na segunda fase é aplicada a restrição nutricional visando o favorecimento da síntese do polímero, que atua como reserva energética. Há outras bactérias cuja síntese de PHA ocorre concomitantemente com a etapa de crescimento, não necessitando portanto a etapa de restrição nutricional e sendo que o processo de acúmulo do polímero pode ser realizado em apenas uma etapa (CHOI; LEE, 1997).

2.3.1.2 Trabalhos relacionados

Bertrand et al. (1990) estudaram dois cenários para produção de PHB a partir da bactéria *Pseudomonas pseudoflava*. No primeiro cenário, o polímero foi produzido a partir de glicose, xilose e arabinose por meio de um cultivo em batelada e, em um segundo cenário, a síntese de PHB ocorreu utilizando como matéria-prima a fração hemicelulósica de uma espécie de madeira chamada *Populus deltoïdes*

Young et al. (1994) estudaram a produção de PHB a partir do microrganismo *Pseudomonas cepacia* utilizando como matéria-prima a xilose e a lactose. Como resultado do estudo, os autores obtiveram um acúmulo de PHB entre 46 e 58% de forma intracelular.

Choi e Lee (1997) estudaram o processo de produção e recuperação de PHB a partir de diferentes bactérias, além de promoverem um estudo do preço de mercado do PHB produzido em escala industrial sendo esse o primeiro trabalho a analisar o processo inteiro de produção e recuperação de PHB microbiano. Como resultado, os autores identificaram que o preço da matéria-prima utilizada como fonte de carbono afeta significativamente a produção em larga escala e apontam que a utilização de fontes de carbono alternativas poderia reduzir os custos de produção.

Nonato et al. (2001) propuseram a integração da produção de PHB a um indústria tradicional de cana-de-açúcar onde os principais produtos eram o açúcar e o etanol de

primeira geração. O objetivo do trabalho foi a produção suficiente de PHB para o mercado em fase de testes além do fornecimento de dados para escalonamento e avaliação econômica do processo. Como resultado, os autores concluíram que a produção em larga escala de PHB é uma alternativa viável para a expansão do portfólio de produtos da indústria tradicional de açúcar e etanol, mas ressaltaram que é necessária a otimização do consumo energético da planta.

[Raicher \(2011\)](#) analisou com parâmetros econômicos a viabilidade do aproveitamento da xilose residual obtida durante a etapa de pré-tratamento do bagaço de cana para a produção de PHB. Como resultado do estudo, foi constatado que a inclusão da alternativa da produção de PHB com xilose é capaz de trazer retorno financeiro a uma biorrefinaria de etanol de segunda geração, além de reduzir o impacto do custo da matéria-prima nos custos globais da planta.

[Moncada et al. \(2013a\)](#) compararam a viabilidade da inclusão de tecnologias de produção de PHB e antocianinas de forma integrada em uma indústria sucroalcooleira padrão no cenário colombiano de produção. O objetivo do trabalho foi a obtenção da melhor configuração em termos econômicos, ambientais e sociais. Os autores identificaram que os cenários propostos eram economicamente viáveis.

[Moncada et al. \(2013b\)](#) analisaram a viabilidade da produção integrada de etanol, energia e PHB a partir do bagaço de cana-de-açúcar no cenário do mercado colombiano. Os autores identificaram que a inclusão da rota proposta era economicamente viável e atrativa.

[Naranjo et al. \(2014\)](#) analisaram econômica e ambientalmente três cenários de produção de PHB em uma biorrefinaria a partir de resíduos de banana i) produção exclusiva do biopolímero e ii) produção integrada de bioetanol, glicose e PHB a partir de casca e polpa de banana. Os autores concluíram que a produção de PHB pode ser barateada com a utilização de matérias-primas alternativas e a produção integrada em uma biorrefinaria multiproduto.

[Nieder-Heitmann et al. \(2019\)](#) avaliaram a performance econômica de três cenários em biorrefinaria de açúcar e integrada com uma planta CHP: produção conjunta de ácido succínico e eletricidade, produção conjunta de PHB e eletricidade e por fim, a produção concomitante desses três produtos. Os objetivos foram a otimização da produção volumétrica de cada produto levando em consideração o impacto causado pela rota de processamento no preço final de venda, além da comparação entre as performances econômicas de cada

um dos cenários. Os autores identificaram que apenas a produção exclusiva de eletricidade e PHB com preço de venda do PHB em 2.600 dólares por toneladas torna a biorrefinaria economicamente inviável, mas se pequenas quantidades forem produzidas e vendidas a um preço de 11,424 dólares por tonelada a biorrefinaria tem uma performance ótima no cenário em que os três produtos são comercializados.

2.4 Indústria sucroalcooleira

Para a descrição dos processos envolvidos em uma indústria sucroalcooleira, inicialmente na seção 2.4.1 são discutidos os primeiros processos envolvidos. Em seguida, nas seções 2.4.2, 2.4.3, 2.4.4 são discutidas os processos de produção de açúcar, etanol de primeira geração e processos produtivos de segunda geração para o aproveitamento do bagaço.

2.4.1 Processamento inicial

Ao chegar à biorrefinaria, a cana-de-açúcar é encaminhada primeiramente para uma etapa de limpeza, onde se dá a remoção de parte da terra carregada junto com a cana durante a etapa de colheita. Em seguida, a cana é encaminhada, com o auxílio de esteiras transportadoras, para um conjunto de niveladores, facas cortantes e trituradores cujo o objetivo é a ruptura da estrutura da cana facilitando o processo de extração de açúcares.

Na etapa de extração de açúcares são utilizados um conjunto de moinhos para se obter um licor de açúcares, chamado caldo, e um resíduo fibroso, o bagaço. Durante esta etapa, de quatro a seis moinhos são comumente empregados, tendo o bagaço do primeiro moinho servindo de entrada para o moinho subsequente seguindo este padrão até o último moinho. Durante o processo de extração de açúcares, água de embebição é adicionada ao último conjunto de moinhos visando uma recuperação mais eficiente de açúcares.

O caldo obtido é constituído majoritariamente por água, sacarose e alguns açúcares redutores, além de algumas impurezas como minerais, sais, ácidos orgânicos e terra em menores quantidades. Essas impurezas precisam ser removidas previamente ao processo fermentativo, e em seguida, o caldo é encaminhado para um conjunto de tratamentos físico-químicos.

Na indústria sucroalcooleira de primeira geração, a corrente de bagaço é toda encaminhada para a etapa de cogeração de energia. Nessa etapa, o bagaço é utilizado como combustível para o aquecimento de uma corrente de água sendo esta utilizada como utilidade de aquecimento e/ou resfriamento durante a operação da planta. Já quando os processos de segunda geração são considerados parte desse bagaço pode ser desviado para as etapa de aproveitamento de bagaço (que serão descritas em seções futuras).

O caldo obtido como produto do processo de extração de açúcares é encaminhado para um conjunto de tratamentos físico-químicos entretanto, esses tratamentos são ligeiramente diferentes para a produção de açúcar e para a de etanol. Desta forma, cada processo será discutido separadamente nas seções [2.4.2](#) e [2.4.3](#)

2.4.2 Processos para a produção de açúcar

Após a etapa de moagem, dependendo do tipo de açúcar a ser produzido, diferentes processos são propostos na literatura. Para a obtenção do açúcar cristal branco, o caldo é encaminhado primeiramente para um processo de sulfitação (adição de $S O_2$) para auxiliar na precipitação dos materiais indesejados. Após a etapa de sulfitação, uma solução de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) é adicionada a essa mistura para auxiliar também na precipitação de impurezas e na elevação do pH a valores neutros. Para a produção de açúcar demerara (cristais de açúcar envoltos por uma película de mel), a etapa de sulfitação não ocorre sendo o caldo tratado, portanto, diretamente como hidróxido de cálcio ([MACHADO, 2012](#)).

Após a adição de hidróxido de cálcio, a mistura é aquecida a 105 °C visando a redução da viscosidade da mistura e contribuindo na eficiência de separação no decantador. Após a etapa de decantação, o caldo clarificado é encaminhado à etapa de concentração de açúcares ([MACHADO, 2012](#)). Ele possui cerca de 85% de água em sua composição e para a redução do conteúdo de água à 40%, são empregados evaporadores de múltiplos efeitos. Ao final do processo, obtém-se um xarope grosso e amarelado que é encaminhado para a etapa de cristalização. ([MACHADO, 2012](#))

O xarope produzido é encaminhado ao processo de cristalização, no qual uma quantidade adicional de água é removida mediante a utilização de painéis a vácuo analogamente aos evaporadores. Dentro dessas painéis, forma-se uma mistura de cristais de açúcar e caldo (licor-mãe) chamada de massa cozida (*massecuite*). Essa mistura é

então encaminhada para unidades de cristalização (tanques de mistura com sistema de resfriamento) onde é permitida a cristalização da sacarose antes da etapa de centrifugação. A massa cozida dos cristalizadores é enviada para as centrífugas para a separação do licor-mãe e dos cristais de açúcar.(MACHADO, 2012; DIAS et al., 2015)

Por fim, o açúcar produzido geralmente passa por um processo de secagem em secadores de tambor rotativo. Nesses equipamentos, a umidade final no cristal de açúcar é reduzida dentro da faixa de 0,05 a 2% em massa. O nível de umidade varia de acordo com o tipo de açúcar produzido.(DIAS et al., 2015)

2.4.3 Processos para a produção de etanol

O caldo é conduzido a uma primeira etapa de aquecimento (elevação de temperatura de 30 a 70 °C), seguido da adição de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e uma nova etapa de aquecimento, desta vez elevando a temperatura da mistura até que se atinja 105 °C. Em seguida, essa mistura é encaminhada a um separador flash, no qual é removida a fração de ar dissolvido na mistura. Em seguida, adiciona-se um polímero floculante à corrente de saída do flash e esta nova mistura é encaminhada à unidade de decantação, cujo objetivo é a obtenção de um caldo clarificado sem a presença de impurezas.

O caldo clarificado apresenta em sua composição em torno de 15% de sólidos em fração mássica. Entretanto, para a obtenção da concentração ideal de etanol ao final do processo de fermentação, o teor de sólidos no caldo precisa ser elevado a uma fração mássica de aproximadamente 65%. Analogamente à produção de açúcar, evaporadores de múltiplos efeitos são utilizados para a promoção da concentração do caldo.

O caldo concentrado, obtido após a etapa de concentração de açúcares, nomeado mosto, é encaminhado para o processo de fermentação seguindo uma estratégia de batelada alimentada com reciclo de células. Durante o processo fermentativo, a mistura de mosto e células permanece por algumas horas no reator a uma temperatura que varia entre 30 a 34 °C. Primeiro a sacarose é convertida à glicose e os monômeros de glicose convertidos a etanol, dióxido de carbono (CO_2) e demais subprodutos.

O licor fermentado obtido ao final do processo (chamado agora de vinho) é encaminhado para uma centrífuga na qual ocorre a separação das leveduras presentes no vinho. Essas leveduras são encaminhadas para um tratamento com água e ácido sulfúrico cujo

objetivo é a redução da contaminação bacteriana tornando-as aptas a serem reutilizadas em novos processos fermentativos. (DIAS et al., 2011)

2.4.4 Tratamento do bagaço

Para que haja o aproveitamento da corrente de bagaço, ou seja, para a liberação dos açúcares fermentescíveis disponíveis nos materiais lignocelulósicos do bagaço, faz-se necessária uma etapa de pré-tratamento e uma de hidrólise. Enquanto a primeira tem como objetivo a quebra da estrutura da lignina, a diminuição da cristalinidade da celulose e a separação da fração hemicelulósica, a segunda objetiva propiciar uma elevada taxa de conversão de celulose em glicose.

2.4.4.1 Pré-tratamento ácido

Os pré-tratamentos ácidos são comumente empregados para degradar a fração hemicelulósica da biomassa e aumentar a sua porosidade, uma vez que isso auxilia a conversão da fração celulósica em monômeros nas etapas subsequentes. O princípio de operação deste tipo de pré-tratamento é a liberação de prótons pelos ácidos. Tal fato permite a degradação das ligações heterocíclicas entre os éteres dos monômeros constituintes da biomassa (hemicelulose e celulose) sendo que esta quebra de ligações têm como principais produtos a liberação de pentose, em especial, a xilose e a arabinose.

O pré-tratamento ácido é comumente empregado quando o etanol é o principal produto produzido a partir da biomassa, uma vez que o custo operacional é relativamente baixo. Duas configurações são possíveis para este tipo de pré-tratamento: a primeira alternativa é a utilização de ácido concentrado. Apesar de essa alternativa apresentar elevadas taxas de conversão e operar em temperaturas baixas (entre 30 a 60 °C), demanda elevadas quantidades de ácido, reatores mais caros (uma vez que devem ser construídos de materiais especiais capazes de suportar o potencial corrosivo dos ácidos empregados), além da necessidade de recuperação dos ácidos (uma vez que esta recuperação é imprescindível para tornar o processo economicamente viável). A segunda alternativa é a utilização de ácido diluído. Esta segunda opção costuma ser a mais empregada e utilizadas concentrações de ácido na faixa de 0,5 a 6%, temperaturas mais elevadas (entre 120 a 170 °C) e tempos de residência curtos (alguns minutos) são utilizadas.

De modo geral, as principais vantagens desse tipo de pré-tratamento incluem o baixo custo de aquisição e a elevada disponibilidade dos insumos utilizados durante o processo. Como desvantagens, pode-se citar a formação de compostos inibidores para os processos seguintes como furanos e ácidos alifáticos de cadeia curta. (AGUILAR et al., 2002; SABIHA-HANIM; Asyikin Abd Halim, 2019)

2.4.4.2 Pré-tratamento organosolv

O pré-tratamento organosolv, um processo conhecido desde 1940 como um processo de polpação para a produção de papel, tem como princípio de operação a utilização de solventes orgânicos com ou sem adição de catalisadores. O objetivo deste tipo de processo é a remoção da fração de lignina da biomassa. O fundamento do processo é a penetração do solvente nos poros da biomassa com a finalidade de promover a desconstrução física de sua estrutura. Alguns dos solventes comumente utilizados nesta etapa de pré-tratamento incluem metanol, glicerol e etanol; sendo este último o preferido, uma vez que a sua utilização aumenta a digestibilidade da celulose e promove uma extração eficiente dos açúcares provenientes da hemicelulose além de formar hidrolisados com baixas concentrações de inibidores além do etanol já ser frequentemente produzido (em muitos casos) pela própria unidade industrial e possuir um menor impacto à saúde humana (DIAS et al., 2011; MESA et al., 2016; RODRIGUES GURGEL DA SILVA et al., 2018).

2.4.4.3 Pré-tratamento por explosão a vapor

O pré-tratamento de explosão a vapor foi proposto como uma das alternativas mais eficientes para a desconstrução da parede celular (PITARELO et al., 2016). O princípio deste pré-tratamento consiste na injeção de vapor saturado de alta pressão em um reator preenchido com biomassa e a elevação da temperatura do reator. O processo é comumente operado em uma faixa de temperatura entre 160 a 260 °C e um tempo de residência na faixa de 2 a 30 minutos. Em seguida, a pressão é reduzida subitamente promovendo uma descompressão explosiva na qual a hemicelulose é degradada e a estrutura da lignina é modificada visando tornar a fração de celulose mais suscetível ao processo de hidrólise que sucede a este pré-tratamento (HARMSSEN et al., 2010; PITARELO et al., 2016; GALBE; WALLBERG, 2019)

As principais vantagens deste pré-tratamento incluem um baixo impacto ambiental no que diz respeito às matérias-primas, uma elevada eficiência térmica, quantidade reduzida de produtos químicos adicionais (como solventes), além do baixo investimento de capital inicial. As principais desvantagens incluem a degradação parcial da hemicelulose e a formação de compostos inibidores aos processos subsequentes à hidrólise (BRODEUR et al., 2011; PITARELO et al., 2016).

2.4.4.4 Pré-tratamento com água quente líquida

O pré-tratamento com água quente líquida (LHW, do inglês Liquid Hot Water) é fundamentado na utilização de água saturada a elevadas temperatura e pressão. No reator de pré-tratamento, água pressurizada entra em contato com a biomassa por até 15 minutos a temperaturas na faixa de 200 a 230 °C. A operação é baseada na utilização dos íons hidrogênio, provenientes da autoionização da água a elevadas temperaturas para a conversão de grupos acetila e presente na hemicelulose no ácido acético. Essas condições são vantajosas uma vez que a solubilização da hemicelulose é maximizada preservando, sem grandes alterações, as frações de celulose e lignina. Entretanto, devido à severidade das condições operacionais, há uma tendência à formação de inibidores aos processos subsequentes provenientes da decomposição dos açúcares monoméricos (HARMSSEN et al., 2010; DIAS et al., 2011; GU, 2013; NITSOS et al., 2013)

2.4.4.5 Hidrólise enzimática

O processo de sacarificação enzimática (ou hidrólise enzimática) é um processo heterogêneo catalisado pela ação sinérgica de um conjunto de enzimas (endoglucanase, exoglucanase e β -glucosidase), cujo principal objetivo é a quebra das fibras da celulose para a formação de monômeros de glicose. A hidrólise enzimática difere da hidrólise ácida por apresentar maior rendimento de formação de açúcares (devido à especificidade das enzimas), formação mínima de subprodutos, baixo gasto energético e condições brandas de operação (pH entre 4 e 5) e temperatura na faixa de 45 a 50 °C) (HUMBIRD et al., 2011; ANGARITA et al., 2015).

Os elevados custos com enzimas, a baixa taxa de reação e a dificuldade de operação com elevadas frações de sólidos são os principais gargalos para a utilização desta tecnologia.

Entretanto, apesar dessas desvantagens, é a tecnologia com maior potencial para a redução de custos quando comparada à hidrólise com ácido concentrado ou hidrólise em duas etapas com ácido diluído (KADAM et al., 2004; ANGARITA et al., 2015).

2.5 Síntese de processos

A síntese de processos pode ser definida como "o ato de determinar a interconexão ótima de unidades de processamento, bem como o tipo e o design ideais das unidades dentro de um sistema de processos"(NISHIDA et al., 1981). Devido a sua natureza combinatória, pouca atenção foi dada à área até antes do final da década de 60 (NISHIDA et al., 1981). A partir de então, a síntese de processos passou a ser aplicada a diferentes classes de problemas, como por exemplo, a síntese de redes de trocadores de calor, sequências de destilação, diagramas de processos completos, redes de trocadores de massa e redes de reatores (YUAN et al., 2013; CHEN; GROSSMANN, 2017).

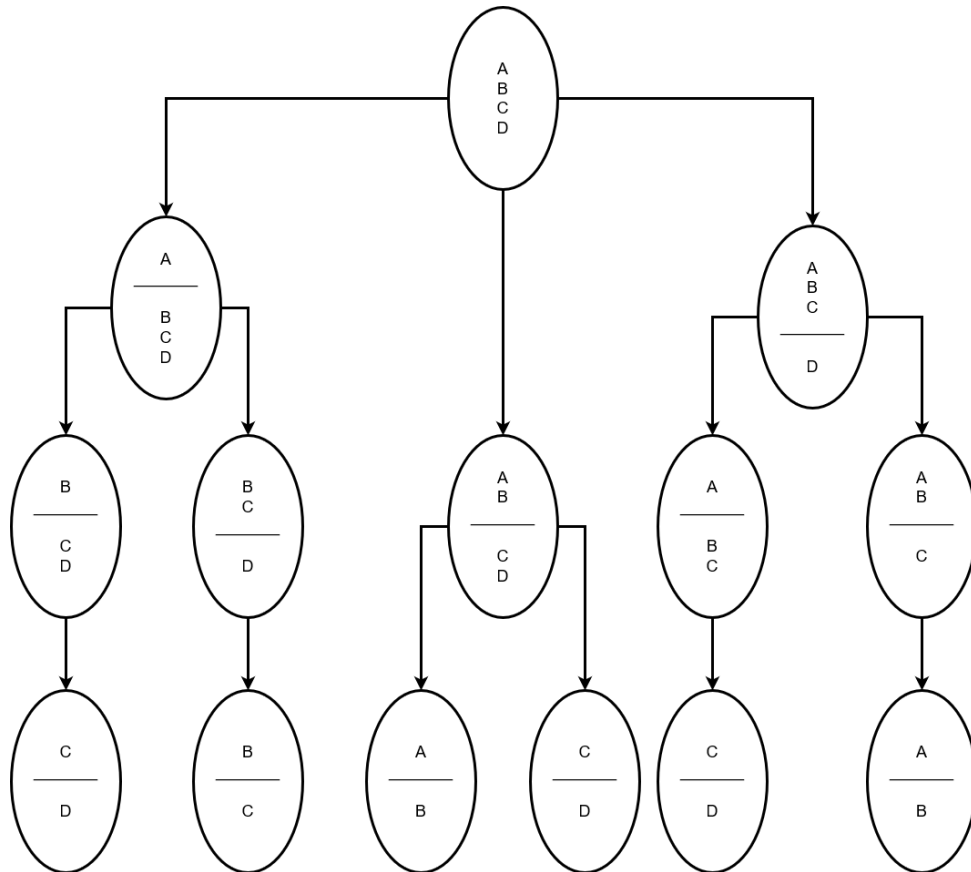
A metodologia utilizada para modelar matematicamente os problemas de otimização foi descrita por diferentes autores (GROSSMANN, 1990; FLOUDAS, 1995). Há diferentes abordagens para tratar do problema: i) métodos heurísticos, baseado no conhecimento prévio e adaptação com exemplos já conhecidos, ii) métodos de abordagem evolutiva, na qual vão se acrescentando cada vez mais unidades ao problema de otimização partindo primeiro de sistemas mais simples e iii) a mais utilizada ultimamente, a abordagem de otimização. Esta última permite a avaliação sistemática e de um maior número de alternativas no espaço de busca comparada às outras abordagens. Todavia, à medida que a complexidade do problema cresce, a solução pode se tornar de difícil obtenção (GROSSMANN, 1990).

As etapas fundamentais de todo problema de síntese são:

1. **Obtenção do espaço de busca** - Há duas formas de representação das alternativas disponíveis: (a) em árvore e (b) em redes (ou superestruturas). A representação em árvore é a enumeração explícita e exaustiva das opções. Para problemas pequenos, essa enumeração pode ser interessante. Todavia, à medida que o problema aumenta a enumeração explícita pode se tornar inviável. A construção de superestruturas é uma representação implícita e mais compacta do problema. Neste tipo de abordagem, as interações entre as variáveis do problema são consideradas e a solução ótima é obtida a partir da "deleção" de estruturas e correntes que não fazem parte do caminho

ótimo. As duas representações são ilustradas nas Figura 1 e 2 que representam uma separação de mistura de quatro componentes a substâncias puras (GROSSMANN, 1990; FLOUDAS, 1995).

Figura 1 – Representação da separação de uma mistura quartenária com representação em árvore



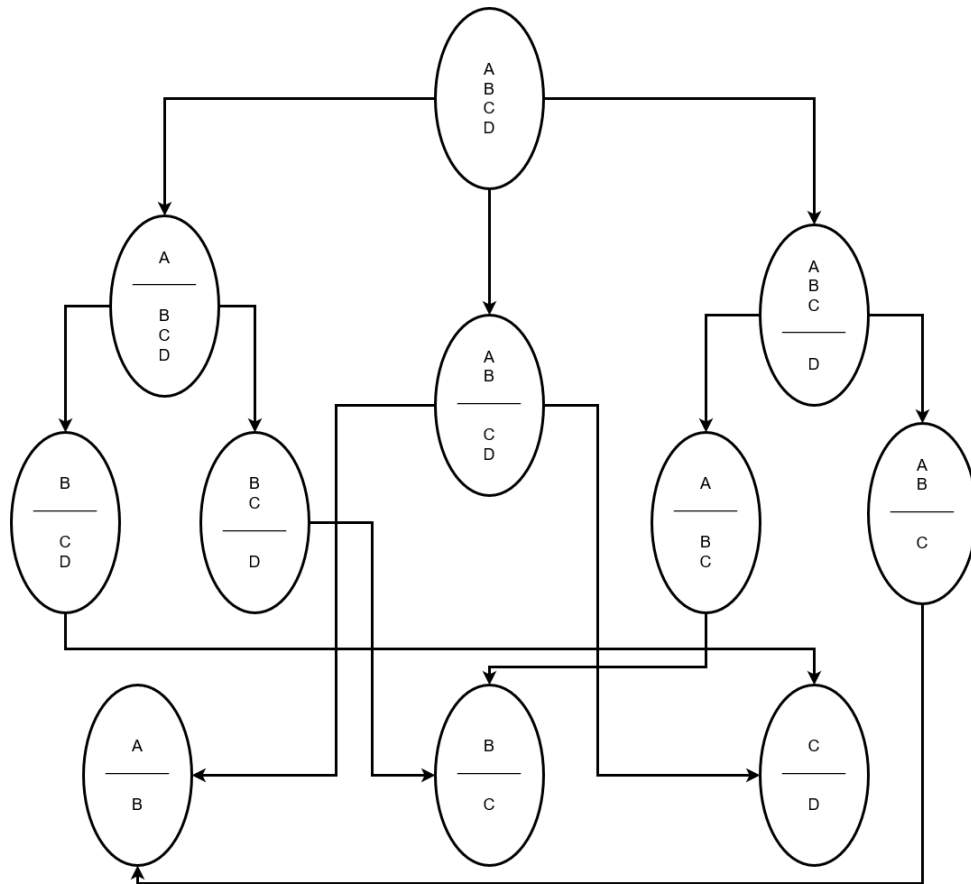
Fonte: (GROSSMANN, 1990)

2. **Modelagem matemática** - As superestruturas são modeladas matematicamente como problemas de otimização e podem ser expressas segundo uma formulação geral de programação matemática expressa pela equação 2.1 (FLOUDAS, 1995):

$$\begin{aligned}
 & \min f(x, y) \\
 & \text{s.a } h(x, y) = 0 \\
 & \quad g(x, y) \leq 0 \\
 & \quad x \in X \subseteq \mathfrak{R}^n \\
 & \quad y \in Y = \{0, 1\}^l
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde x é o vetor de variáveis contínuas que representam as características técnicas do problema como vazões de entrada e saída, temperaturas, pressões de operação,

Figura 2 – Representação da separação de uma mistura quartenária com representação com superestrutura



Fonte: (GROSSMANN, 1990)

composição das correntes e dimensões das unidades; y é o vetor de variáveis binárias que representa a topologia do processo, ou seja, se o valor associado a uma unidade i é igual a 1, ela estará presente na solução ótima e se o valor for igual a 0, ela não integrará a solução ótima; $f(x, y)$ é a função objetivo que representa o critério de desempenho; $h(x, y)$ são equações de igualdade que podem representar relações de equilíbrio, balanços de massa e energia presentes na estrutura; $g(x, y)$ são inequações que correspondem a especificações de projeto das unidades, restrições de viabilidade e restrições lógicas.

3. **Escolha do método de solução** - Após a modelagem matemática, procede-se à escolha do algoritmo de solução. Tal decisão é baseada na classe do problema obtido após a formulação matemática. As diferentes classes são i) problemas com equações lineares que dão origem à programação linear (do inglês *Linear programming LP*), ii) Problemas com equações lineares e variáveis inteiras que dão origem à programação mista-inteira linear (do inglês *Mixed-Integer Linear programming - MILP*), iii) Combi-

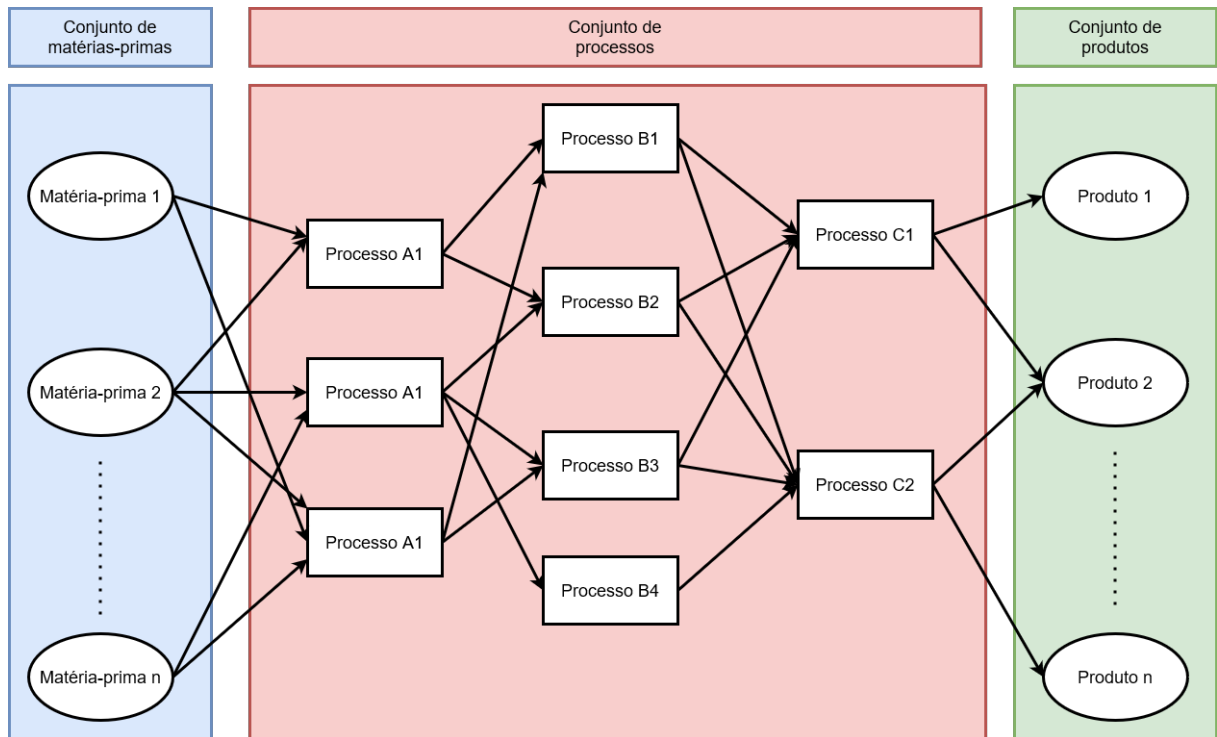
nação de equações lineares e não-lineares da qual nasce a programação não-linear (do inglês *Non-linear Programming* - *NLP*), iv) Combinação de equações lineares, não-lineares e variáveis inteiras originando a programação mista inteira não-linear (do inglês *Mixed-Integer Non-Linear programming* - *MINLP*). Após a identificação da classe do problema obtido, escolhe-se um método de solução adequado. Diferentes bibliotecas estão presentes em softwares comerciais e alguns deles estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de algoritmos para a solução de problemas de programação matemática (PARDALOS; RESENDE, 2002; TRESPALACIOS; GROSSMANN, 2014)

Classe	Solvers
LP	CPLEX, LINDO, OSL, XPRESS-MP
MILP	MINTO, EMOSL, ABACUS
NLP	BARON, LGO
MINLP	CPLEX, DICOPT, ANTIGONE, MINOPT

A formulação geral do problema de síntese aplicada a biorrefinarias pode ser definida, portanto, da seguinte maneira: avaliação sistemática de um problema combinatório construído a partir de combinação entre as diferentes biomassas, rotas de processamento e produtos existentes. O objetivo é obter um diagrama de processo ótimo com uma topologia (identificação das unidades presentes) e distribuição de produtos otimizados capaz de converter as biomassas selecionadas em produtos de interesse, satisfazendo indicadores de desempenho pré-estabelecidos (por exemplo: lucro e potencial econômico máximos ou impacto ambiental gerado mínimo). A Figura 3 ilustra a ideia geral, e representa a utilização de diferentes matérias-primas para a conversão do portfólio de produtos químicos através da planta otimizada (a biorrefinaria).

Figura 3 – Motivação para a construção de superestruturas



Fonte: (CREMASCHI, 2015)

2.5.1 Trabalhos relacionados

Sammons et al. (2008) propõe a avaliação das diferentes alternativas de operações nas biorrefinarias. As etapas propostas são: i) geração de uma estrutura de otimização. Tal etapa é satisfeita quantificando-se indicadores de desempenho e restrições (econômicas, estruturais e técnicas), gerando-se uma superestrutura para representar o espaço de alternativas e escolhendo rotinas de otimização baseada na classe do problema gerado. Em seguida, (ii) resolve-se o modelo proposto e enumeram-se as soluções viáveis tecnicamente que são ótimos econômicos e, por fim, (iii) classificam-se as soluções obtidas com base em indicadores ambientais e verifica-se a satisfatividade dos objetivos ambientais. Como resultado do trabalho, além da hierarquização dos procedimentos a serem seguidos, foi proposta uma modelagem geral para as biorrefinarias e sugerida a utilização do lucro como indicador de performance econômica.

Ng (2010) propôs a modelagem da produção máxima de biocombustíveis a partir da alocação do conteúdo de carbono das matérias-primas nos produtos intermediários baseado na tecnologia *pinch*.

Bao et al. (2011) propuseram a utilização de modelos simplificados para a criação de um diagrama de espécies químicas/operadores de conversão. Para ilustrar a metodologia proposta, os autores avaliaram a produção de gasolina a partir do processamento de sorgo e resíduos municipais.

Santibanez-Aguilar et al. (2011) propõem a inclusão de indicadores ambientais, além dos objetivos econômicos, para que o custo de oportunidade entre os objetivos possa ser contabilizado a partir de diagramas de Pareto. A abordagem foi aplicada à produção de hidrogênio, etanol e biodiesel a partir de vinte e uma biomassas diferentes.

Zondervan et al. (2011) propuseram outro modelo, este baseado em modelos de alocação de recursos originalmente utilizados na síntese de trocadores de calor para a avaliação da produção de etanol, butanol, ácido succínico e gasolina.

Quaglia et al. (2012) propuseram representar a tomada de decisão conjunta entre os setores de engenharia e de negócios. Para promover a integração entre os setores, acrescentaram-se duas novidades à modelagem individual de cada tecnologia de processamento: primeiro, a etapa de separação do resíduo é complementada por uma etapa de separação de produtos, a qual permite que ambas as correntes separadas possam ser processadas em outras etapas e, permite, também, a identificação de resíduos especiais, os quais podem vir a necessitar de tratamento especial. A segunda, é a inclusão de uma etapa de transporte após a separação dos produtos, pois tal acréscimo viabiliza a descrição de redes de processamento em mega escala com plantas operando em diferentes localidades geográficas.

Pham e El-Halwagi (2012) propuseram uma alternativa para a modelagem das superestruturas, chamada de *forward-backward*. A metodologia é estruturada em duas etapas: a primeira de síntese, e a segunda de otimização. A grande contribuição do trabalho está na etapa de síntese: na etapa direta, tem-se como ponto de partida a biomassa e procura-se enumerar os intermediários que podem ser formados a partir dessas matérias-primas. A etapa reversa é construída de forma análoga à direta, todavia, parte do produto final na tentativa de listar os precursores que são necessários para a formação dos produtos químicos de interesse. Em seguida, a etapa de pareamento onde conectam-se elementos comuns às duas etapas de síntese (chamada de *matching*) ou na identificação de tecnologias que convertam intermediários da etapa direta em precursores da etapa de reversa (chamada de interconexão). Apesar de o modelo ser construído baseado em conhecimento prévio, os caminhos para a conexão entre dois elementos podem ser inovadores.

[Kelloway e Daoutidis \(2014\)](#) em 2014, propuseram a síntese de processos considerando quatro biomassas (palha de milho, palha de trigo, palha de cevada e grama) para a produção de produtos químicos identificados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE - em inglês) como os principais produtos de valor agregado produzidos a partir da biomassa. O modelo utiliza equações de equilíbrio e cinéticas que dependem da temperatura para a modelagem dos processos de gaseificação e pirólise, e modelos caixa preta para as demais tecnologias de processamento. No trabalho, são consideradas duas abordagens para a resolução da topologia ótima: primeiro, é considerada apenas uma função objetivo econômica e depois, para avaliar os *trade-off* entre esse objetivo econômico e a eficiência de carbono, é proposta a utilização de otimização multi-objetivo.

[Giuliano et al. \(2016\)](#) abordaram a sazonalidade das matérias-primas, pois neste caso é necessário um processo ótimo que suporte à mudança de características das biomassas sem deixar de ser produtivo. Propondo um estudo de caso que considerava como matéria-primas disponíveis o resíduo de eucalipto, palha de trigo e da poda de oliveira, e considerando que casos nos quais cada uma ficaria disponível apenas quatro meses ao ano, verificou-se que a disponibilidade das matérias-primas influencia diretamente na resposta obtida, uma vez, que os produtos finais produzidos mudam devido às diferenças na constituição de biomassa considerada.

Além dessas metodologias, a programação disjuntiva foi proposta para a avaliação da produção de nove produtos a partir de dez biomassas ([MURILLO-ALVARADO et al., 2013](#)), redes de Petri para o processamento de trigo, arroz, vidoeiro, álamo ([KOKOSSIS et al., 2014](#)) e modelagem multiescala baseado em regras sintáticas com a programação de modelos metabólicos como restrições para avaliar a produção de polihidroxibutirato (PHB) e 1,3-propanodiol (PDO) ([ZHUANG; HERRGÅRD, 2015](#)).

2.6 Conclusão

Como o objetivo deste trabalho é a avaliação da integração da rota de produção de PHB às rotas de produção de etanol, açúcar e energia em uma indústria sucroalcooleira foram descritos os principais processos dessa indústria. Foram apresentadas várias propostas na literatura para avaliar combinações de processos partindo de diferentes matérias primas para chegar a diferentes produtos e as diferentes metodologias para a sua resolução.

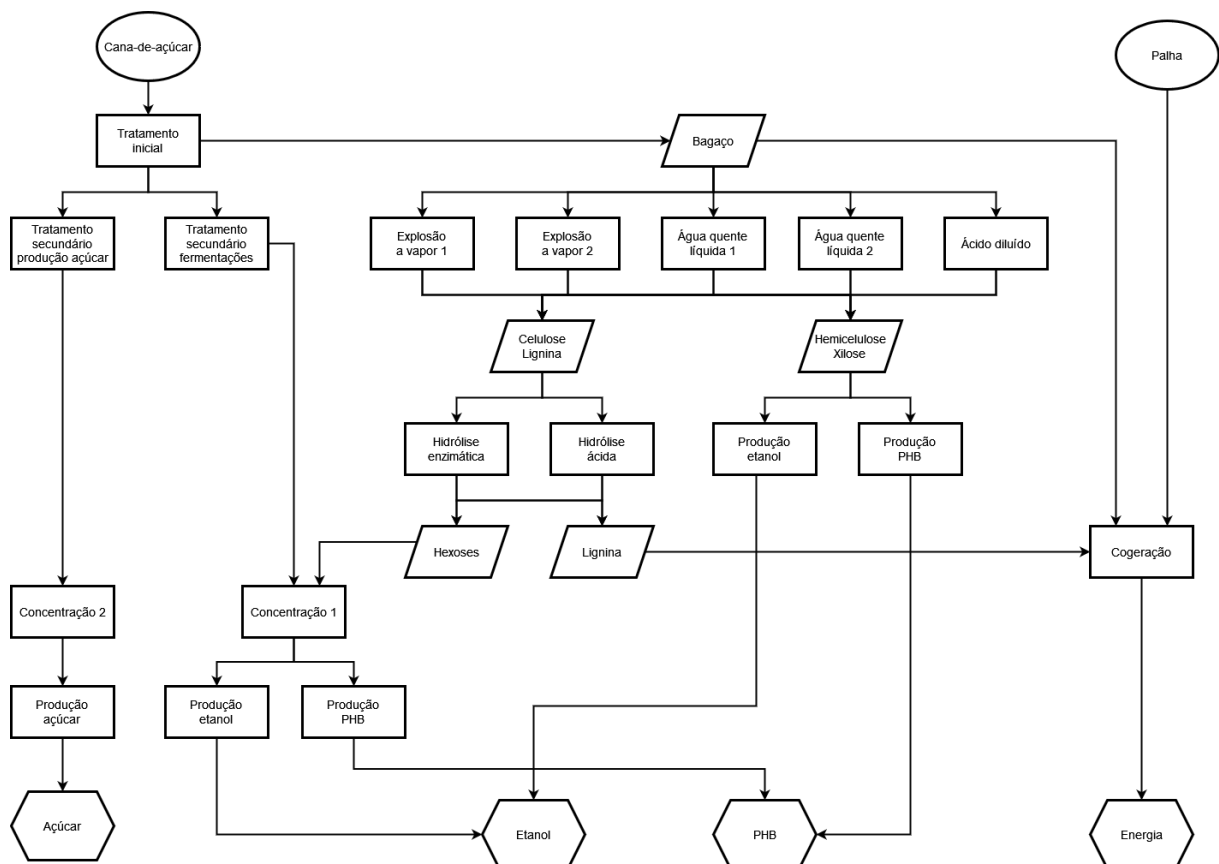
3 Materiais e métodos

O capítulo de materiais e métodos é apresentado da seguinte maneira: primeiramente a superestrutura construída para representar o processo é apresentada. Em seguida, as principais considerações adotadas para cada uma das etapas incluídas na superestrutura e, por fim, as equações matemáticas utilizadas para a representação da superestrutura são exibidas.

3.1 Superestrutura

A superestrutura (ilustrada na Figura 4) engloba unidades para o tratamento físico-químico do caldo, para o aproveitamento do bagaço gerado durante o processo e também diferentes alternativas para o aproveitamento tanto das correntes de hexoses como para as correntes de pentoses.

Figura 4 – Superestrutura construída neste trabalho



3.2 Descrição dos processos

3.2.1 Tratamento inicial da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar recebida na biorrefinaria é encaminhada primeiramente para uma etapa de limpeza e a cana limpa é encaminhada para a etapa de extração de açúcares. A cana é processada obtendo-se como produtos uma corrente rica em açúcares (caldo) e um resíduo fibroso (bagaço).

O caldo de açúcares (identificado como produto do processo de extração) é encaminhado para as etapas de tratamento subsequentes, enquanto a corrente de bagaço possui dois destinos possíveis: i) o bagaço pode ser encaminhado completa ou parcialmente para a etapa de cogeração de energia, onde servirá como combustível para a geração de energia elétrica ou ii) o bagaço pode ser encaminhado para uma das etapas de pré-tratamento, cujo objetivo é a disponibilização dos açúcares fermentescíveis presentes no material lignocelulósico que o forma.

Os processos de limpeza e extração de açúcares são descritos por diferentes autores (DIAS et al., 2012a; DIAS et al., 2012b; FURLAN et al., 2012; FURLAN et al., 2013; CARPIO, 2019). Durante a construção da superestrutura, estes processos foram incluídos de forma combinada recebendo o nome de "tratamento inicial". Os principais parâmetros considerados para esta etapa são descritos na Tabela 2

Tabela 2 – Principais parâmetros considerados para a unidade de tratamento inicial

	Parâmetro	Referência
Recuperação global de açúcares	94,6%	(FURLAN et al., 2013)
Remoção de impurezas	70%	(FURLAN et al., 2013)
Consumo de energia	21 kWh/TC	(CARPIO, 2019)
Consumo de água	0,3 ton/TC	(CARPIO, 2019)
Umidade do bagaço	50%	(FURLAN et al., 2013)

3.2.2 Etapas de pré-tratamento

3.2.2.1 Explosão a vapor

O pré-tratamento de explosão a vapor consiste na adição de vapor saturado à corrente de material lignocelulósico, permitindo assim a degradação das frações de hemicelulose e celulose após a súbita depressurização do reator de pré-tratamento. Para a

obtenção dos consumos energéticos desta etapa, simulações com o simulador comercial Aspen Plus foram realizadas.

Nessas simulações foi considerado o aquecimento de uma corrente de água (promovendo a conversão de água em temperatura ambiente a vapor saturado) e o posterior encaminhamento dessa corrente para o reator de pré-tratamento juntamente com a corrente de bagaço. Ao final dessa etapa de pré-tratamento, a corrente de xilose é direcionada para umas das etapas de beneficiamento de xilose enquanto as frações de celulose e lignina são encaminhadas para as etapas de hidrólise. Os principais parâmetros para as duas configurações de processos consideradas estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais parâmetros considerados para o pré-tratamento de explosão a vapor

	Opção 1	Opção 2
Conversão celulose	4%	0,5%
Conversão hemicelulose	26%	30%
Adição de água	1 ton/TB	1 ton/TB
Aquecimento corrente de água	2.812,21 kJ/kg água	2.753,97 kJ/kg água
Consumo energético no reator	600,2 kJ/kg entrada reator%	571,04 kJ/kg entrada reator
Referência	(CONDE-MEJÍA et al., 2012)	(ROCHA et al., 2012)

3.2.2.2 Água quente líquida

Analogamente ao pré-tratamento de explosão a vapor, o pré-tratamento com água quente líquida possui a água como o principal promotor da degradação dos materiais lignocelulósicos. Por intermédio de simulações no simulador Aspen Plus foi possível a obtenção dos principais dos parâmetros de interesse.

Nas simulações, foi considerado uma unidade para o aquecimento e pressurização de uma corrente de água na temperatura ambiente até as condições de operação do pré-tratamento. Em seguida, a corrente condicionada de água é encaminhada conjuntamente a corrente de bagaço para o reator de pré-tratamento, onde ocorre os processos de degradação tanto da celulose como da hemicelulose.

Ao final do processo são formadas duas correntes: uma corrente constituída majoritariamente por xilose e hemicelulose e outra, majoritariamente por lignina e celulose. A primeira é encaminhada às etapas de beneficiamento de xilose enquanto a segunda é encaminhada à etapa de hidrólise. Os principais parâmetros para as duas configurações propostas na superestrutura são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais parâmetros considerados para o pré-tratamento com água quente líquida

	Opção 1	Opção 2
Conversão celulose	5,62%	8,12%
Conversão hemicelulose	42,31%	46,53%
Adição de água	5,25 ton/TB	9 ton/TB
Aquecimento corrente de água	777,57 kJ/kg água	806,22 kJ/kg água
Consumo energético no reator	82,86 kJ/kg entrada reator%	28,44 kJ/kg entrada reator
Referência	(CONDE-MEJÍA et al., 2012)	(CARPIO, 2019)

3.2.2.3 Ácido diluído

Analogamente aos pré-tratamentos anteriores, uma simulação via Aspen Plus foi utilizada visando a estimação dos principais parâmetros de operação. Durante a simulação, foi considerada a adição de uma corrente de ácido sulfúrico à corrente de bagaço, sendo a mistura resultante encaminhada para o reator de pré-tratamento.

Ao final do processo, obtêm-se uma corrente formada por hemicelulose e xilose (direcionada às etapas de beneficiamento de xilose) e uma corrente formada por celulose e lignina (direcionada para a etapa de hidrólise). Os principais parâmetros considerados para este pré-tratamento são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais parâmetros considerados para a unidade de pré-tratamento com ácido diluído

	Opção 1
Conversão celulose	1,76%
Conversão hemicelulose	81,39%
Adição ácido	0,02 ton/TB
Consumo energético no reator	315,21 kJ/kg entrada reator
Referência	(DIAS, 2008)

3.2.3 Hidrólises

Para a modelagem do processo de hidrólise enzimática, considerou-se que a corrente proveniente do reator de pré-tratamento é resfriada para, em seguida, ocorrer a separação entre a corrente que seguirá para o aproveitamento da xilose e a corrente que de fato é encaminhada para a etapa de hidrólise enzimática.

Após a separação das correntes, a corrente encaminhada à hidrólise é acrescida de água, visando a adaptação da fração de sólidos necessária ao processo, sendo posteriormente aquecida até a temperatura operacional e encaminhada ao reator de hidrólise.

Para a modelagem do processo de hidrólise ácida, foi considerado a adição de ácido sulfúrico à corrente de celulose e lignina obtida após a etapa de pré-tratamento, sendo a mistura posteriormente aquecida até a temperatura operacional e encaminhada ao reator de hidrólise.

Em ambos os processos de hidrólise obtém-se ao final uma corrente rica em açúcares e uma rica em lignina. A primeira é direcionada à etapa de evaporação pertinente, enquanto a segunda é encaminhada para a etapa de cogeração, podendo, portanto, servir de combustível para a geração de energia para a biorrefinaria. Os principais parâmetros considerados para os processos de hidrólise estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais parâmetros considerados para os processos de hidrólise

	Ácida	Enzimática
Conversão celulose	%	64,5%
Adição de ácido	0,007 ton/TB	-
Adição de água	-	4,71 ton/TB
Consumo energético no reator	4.030,4 kJ/kg entrada reator%	115,55 kJ/kg entrada reator
Referência	(DIAS, 2008)	(CARPIO, 2019)

3.2.4 Aproveitamento das correntes de xilose

Para o aproveitamento da corrente de pentoses geradas durante a etapa de pré-tratamento, dois processos foram contemplados: a conversão de xilose a etanol com o microrganismo *Zymomonas mobilis* (MONCADA et al., 2013b) e a produção de PHB utilizando essa mesma pentose como substrato e o microrganismo *Rastonia eutropha* (RAICHER, 2011). Em ambos os casos, os valores apresentados em (MONCADA et al., 2013b) foram utilizados como estimativa para consumos energéticos para aquecimento e resfriamento das unidades. Os principais parâmetros considerados para ambas as etapas estão descritos nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Principais parâmetros de conversão considerados para os processos de aproveitamento de xilose

	Produção de etanol	Produção de PHB
Conversão	0,3 g etanol/g xilose	0,26 g PHB/g xilose
Referência	(MONCADA et al., 2013b)	(RAICHER, 2011)

Tabela 8 – Principais parâmetros energéticos considerados para os processos de aproveitamento de xilose

	Produção de etanol	Produção de PHB
Aquecimento	443.238,45 MJ/ton etanol	44.010,42 MJ/ton PHB
Resfriamento	57.306,1 MJ/ton etanol	27.184,93 MJ/ton PHB
Referência	(MONCADA et al., 2013b)	(MONCADA et al., 2013b)

3.2.5 Tratamentos secundários

Antes que os açúcares fermentescíveis estejam disponíveis após o tratamento inicial, a corrente de caldo proveniente do tratamento inicial precisa ser encaminhada primeiramente a um conjunto de tratamentos físicos-químicos (agrupados na concepção da superestrutura) que englobam: a adição de hidróxido de cálcio e ácido fosfórico, distintos processos de aquecimento do caldo, além de um processo de decantação.

Para a produção de açúcar branco comercializável, a quantidade de hidróxido de cálcio é um pouco maior que aquela considerada para as etapas de fermentação, além da necessidade de uma tratamento extra, o processo de sulfitação, com a adição de dióxido de enxofre visando a redução da coloração do caldo.

Como os processos de tratamento físico-químicos são ligeiramente diferentes e a hexose proveniente dos processamento de segunda geração não é utilizada para a produção de açúcar, duas alternativas foram incluídas na superestrutura: uma para o aproveitamento de hexoses para os processos fermentativos (etanol/PHB) e outra para o processo produtivo de açúcar. Apesar de representarem duas alternativas distintas na superestrutura, consideraram-se os mesmos consumos energéticos e a mesma eficiência de recuperação de açúcares para ambos os processos. Os principais parâmetros para esses processos estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Principais parâmetros considerados para as alternativas de tratamento secundário

	Valor	Referência
Consumo energético	255,97 MJ/ton	(ENSINAS et al., 2007)
Recuperação global de açúcares	93,2 %	(FURLAN et al., 2013)

3.2.6 Unidades de concentração

Para as etapas de concentração de açúcares, duas alternativas foram incluídas na superestrutura. A primeira alternativa refere-se à concentração da corrente proveniente do tratamento secundário destinado aos processos fermentativos (com a adição das hexoses tornadas disponíveis pelo processamento de segunda geração), enquanto a segunda alternativa contempla a concentração da corrente de caldo destinado ao aproveitamento de açúcar. Para esse conjunto de alternativas, têm-se o consumo energético como principal parâmetro (Tabela 10) de modelagem.

Tabela 10 – Principais parâmetro considerado para as unidades de concentração

	Valor	Referência
Consumo energético	255,97 MJ/ton	(ENSINAS et al., 2007)

3.2.7 Aproveitamento da corrente de hexoses

Para o aproveitamento da corrente de hexoses, três alternativas foram contempladas: a conversão de açúcar, a fermentação alcoólica com o microrganismo *Sacharomyces cerevisiae* e a produção de PHB através do microrganismo *Cupriavidus necator*. Os principais parâmetros para essas alternativas estão descritos nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Principais parâmetros de conversão considerados para as alternativas de aproveitamento de hexoses

	Produção de açúcar	Produção de etanol	Produção de PHB
Conversão	0,65 g açúcar/g glicose	0,49 g etanol/g glicose	0,31 g PHB/g glicose
Referência	(MACHADO, 2012)	(MONCADA et al., 2013b)	(MONCADA et al., 2013b)

Tabela 12 – Principais parâmetros energéticos considerados para as alternativas de aproveitamento de hexoses

	Produção de açúcar	Produção de etanol	Produção de PHB
Consumo energético	166,47 MJ/ton de açúcar	96.623 MJ/ton etanol	71.195 MJ/ton PHB
Referência	(ENSINAS et al., 2007)	(MONCADA et al., 2013b)	(MONCADA et al., 2013b)

3.2.8 Cogeração de energia

A principal característica da etapa de cogeração de energia é a queima de combustível para a transformação de uma corrente de água em uma corrente de vapor, a fim que este seja utilizado para acionar turbinas que geram energia elétrica e utilidades para a biorrefinaria.

Considerou-se que tanto o bagaço formado na etapa de tratamento inicial, como a lignina obtida como resíduo das etapas de hidrólise e parte da palha de cana gerada durante a colheita podem ser utilizados como combustível.

Novamente com simulações usando o Aspen Plus, os parâmetros chave foram estimados. O principal é a quantidade de energia elétrica que pode ser formada a partir de 1 MJ de energia fornecido à caldeira. A configuração dos processos de cogeração de energia é baseada naquela apresentada em (FURLAN et al., 2012) e cujos principais parâmetros são descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Principais parâmetros considerado para a etapa de cogeração de energia

	Valor	Referência
Pressão caldeira	90 bar	(FURLAN et al., 2012)
Temperatura	520 °C	(FURLAN et al., 2012)
Eficiência caldeira	85 %	(FURLAN et al., 2012)
Pressão primeira turbina	22 bar	(FURLAN et al., 2012)
Eficiência primeira turbina	70 %	(FURLAN et al., 2012)
Pressão segunda turbina	2,5 bar	(FURLAN et al., 2012)
Eficiência segunda turbina	68 %	(FURLAN et al., 2012)
Potencial calorífico inferior palha	12,96 MJ/kg	(CARPIO, 2019)
Potencial calorífico inferior celulose	2.804,2 MJ/mol	(CARPIO, 2019)
Potencial calorífico inferior hemicelulose	2.170,9 MJ/mol	(CARPIO, 2019)
Potencial calorífico inferior lignina	5.243,4 MJ/mol	(CARPIO, 2019)
Coeficiente geração energia elétrica	0,06406 kW/MJ	Próprio autor

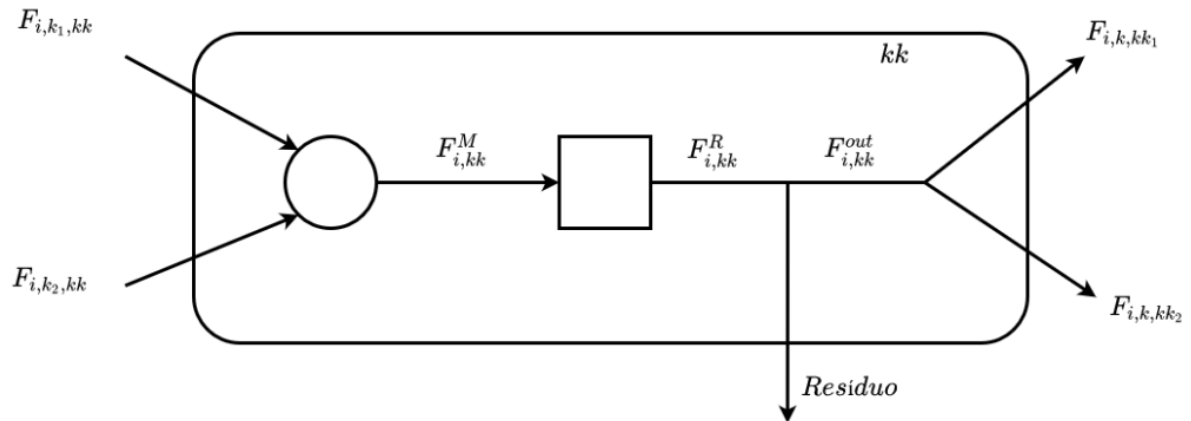
3.3 Modelagem matemática

Cada processo incluído na superestrutura é modelado conforme o esquema ilustrado na Figura 5.

Os principais índices utilizados durante a modelagem matemática são:

- i - componentes;
- k - unidades de origem das correntes materiais

Figura 5 – Esquema utilizado para a representação de um processo



Fonte: (QUAGLIA et al., 2012)

- kk - unidades de destino das correntes materiais;
- r - conjunto de reações químicas considerados;
- j - componente limitante i na reação r

As principais equações utilizadas durante a modelagem de cada processo são descritas pelas equações de 3.1 a 3.6.

$$F_{i,k,kk} = y_{kk} F_{i,kk}^{OUT} S_{k,kk} \alpha_{i,k,kk} \quad (3.1)$$

$$F_{i,kk}^M = \sum_k^K F_{i,k,kk} \quad (3.2)$$

$$F_{i,kk}^R = F_{i,kk}^M + \sum_j^J \sum_r^R \theta_{i,k,r,kk} F_{j,kk}^M \quad (3.3)$$

$$F_{i,kk}^{OUT} = (1 - \beta_{i,kk}) F_{i,kk}^R \quad (3.4)$$

$$F_{kk}^A = \gamma_k \sum_i^I F_{i,kk}^M \quad (3.5)$$

$$C_{kk}^E = \omega_{kk} F_{kk}^A + \psi_{kk} \left(F_{kk}^A + \sum_i^I F_{i,kk}^M \right) \quad (3.6)$$

A equação 3.1 estabelece que a corrente de componente i cuja origem e destino são as unidades k e kk , respectivamente ($F_{i,k,kk}$) é calculada a partir da variável binária y_{kk} , a qual representa a existência da unidade de destino no diagrama de processos final, da quantidade do componente i disponível ao final da etapa de origem k ($F_{i,k}^{OUT}$), do parâmetro de conexão de processos ($S_{k,kk}$) e do parâmetro de distribuição do componente i entre as unidades de origem e destino ($\alpha_{k,kk,i}$).

Segundo a equação 3.2, a quantidade total do componente i que participa do processo kk ($F_{i,kk}^M$) é calculada a partir do somatório de todas as correntes $F_{i,k,kk}$ cuja unidade de destino seja a unidade kk .

A equação 3.3 estabelece que a quantidade do componente i após a reação química ($F_{i,kk}^R$) é calculada a partir da variável $F_{i,kk}^M$, da taxa de formação/consumo do componente ($\theta_{i,k,r,kk}$) (conversão do componente i na reação r tendo como reagente limitante o componente j) e a vazão F^M do reagente limitante j da reação r ($F_{j,kk}^M$).

A equação 3.4 estabelece que a quantidade do componente i ao final do processo kk é calculada a partir da variável $F_{i,kk}^R$ e do coeficiente de separação de resíduo inerentes ao processo do componente i na unidade kk ($\beta_{i,kk}$).

A equação 3.5 estabelece que a quantidade externa de água adicionada ao processo kk (F_{kk}^A) depende do somatório de todos os componente que participam na unidade kk e do coeficiente de consumo de água da unidade kk (γ_k).

A equação 3.6 estabelece que o consumo energético do processo kk depende do coeficiente de consumo energético para o aquecimento da água (ω_{kk}) e do coeficiente de consumo energético global (ψ_{kk}).

3.4 Aplicação das equações durante a modelagem

3.4.1 Tratamento inicial

Para o tratamento inicial, a equação 3.1 é rearranjada dando origem à equação 3.7.

$$F_{i,k,kk} = Z_i^C \text{ CPR} \quad (3.7)$$

onde o parâmetro Z_i^C representa a composição da cana-de-açúcar (descrita na Tabela 14) e o parâmetro CPR representa a capacidade produtiva da biorrefinaria. Ao longo deste trabalho, embora haja uma diferença entre sacarose e glicose, todas as hexoses são tratadas como monômeros de glicose.

3.4.2 Divisão do bagaço formado

Como o bagaço de cana pode ser aproveitado por diferentes processos de pré-tratamento e também pela etapa de cogeração de energia, faz-se necessário a inclusão

Tabela 14 – Composição da cana-de-açúcar considerada durante a modelagem matemática

Componente	Fração mássica
Celulose	0,0592
Hemicelulose	0,0352
Lignina	0,0319
Cinzas	0,0027
Água	0,6987
Glicose	0,1452
Impurezas	0,0217

Fonte: (CARPIO, 2019)

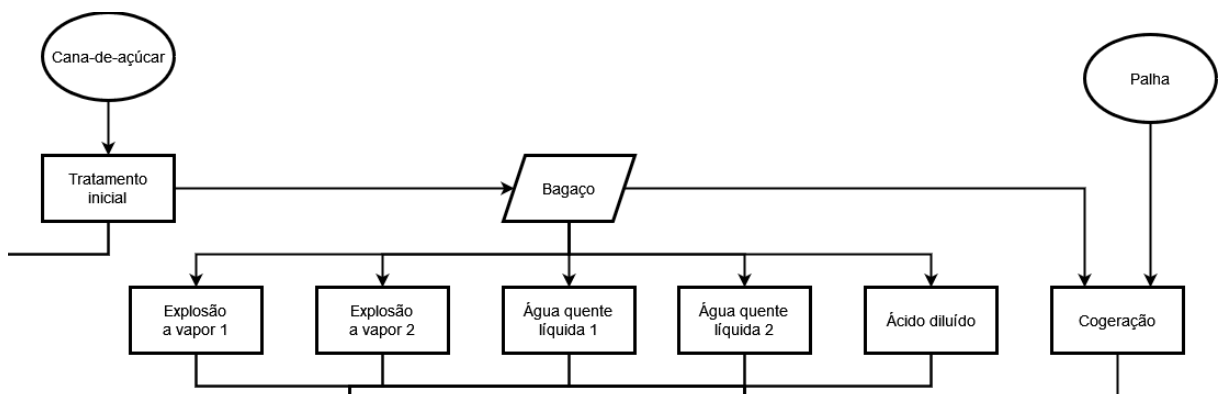
de nova variável à equação 3.1, ϕ_1 . Esta nova variável permite a livre divisão entre as alternativas propostas. Para a modelagem desse possibilidade de separação, a equação 3.1 é rearranjada nas equações 3.8 e 3.9.

$$F_{i,k,kk} = (1 - \phi_1) y_{kk} F_{i,k}^{OUT} S_{k,kk} \alpha_{i,k,kk} \quad (3.8)$$

$$F_{i,k,kk} = \phi_1 y_{kk} F_{i,k}^{OUT} S_{k,kk} \alpha_{i,k,kk} + C_{i,kk}^P CPR \quad (3.9)$$

Segundo a equação 3.9 uma fração ϕ_1 do bagaço produzido durante a etapa de tratamento inicial conjuntamente com uma quantidade de palha (calculada a partir do C^P e da quantidade de cana-de-açúcar processada, CPR) são encaminhados à etapa de cogeração, enquanto o restante é encaminhado a etapas de pré-tratamento. O esquema que representa essas equações na superestrutura é ilustrado na Figura 6

Figura 6 – Divisão da corrente de bagaço formada



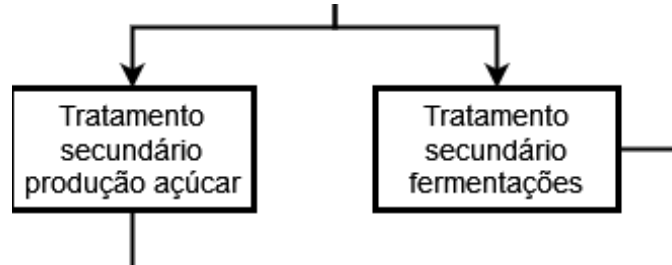
3.4.3 Divisão caldo

Analogamente à divisão da corrente de bagaço, os principais constituintes do caldo formado ao final do processo de tratamento inicial pode ser direcionado tanto para a produção de açúcar como para a produção de etanol. Entretanto, como os tratamentos físico-químicos são ligeiramente diferentes e, considerando que as hexoses provenientes dos processos de segunda geração não podem ser utilizados para a produção de açúcar, faz-se necessária a inclusão de uma equação que restrinja a seleção de apenas uma unidade para o intervalo de tratamento secundário quando o tratamento inicial for selecionado. Incluí-se, portanto, a equação 3.10

$$y_{ti} - y_{tsf} - y_{tsa} = 0 \quad (3.10)$$

onde os subscritos ti , tsf e tsa representam o tratamento inicial, o tratamento secundário para fermentações e tratamento secundário para produção de açúcar, respectivamente.

Figura 7 – Divisão da corrente de caldo proveniente da etapa de tratamento inicial



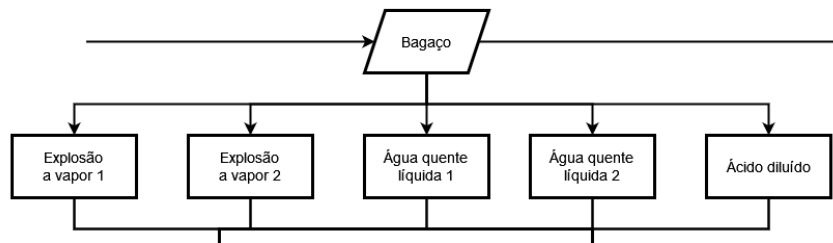
3.4.4 Pré-tratamento

Para as etapas de pré-tratamento, cinco opções estão disponíveis. Entretanto, apenas uma delas pode ser selecionada, no caso de serem escolhidas as rotas da segunda geração. Para esse conjunto de alternativas, acrescenta-se a equação 3.11 (Figura ??).

$$\sum_{kk}^{K_1} y_{kk} \leq 1 \quad K_1 = \{PT1, \dots, PT5\} \quad (3.11)$$

onde o conjunto $K_1 = \{PT1, \dots, PT5\}$ representa os cinco pré-tratamentos incluídos na superestrutura.

Figura 8 – Divisão do bagaço para os diferentes pré-tratamentos



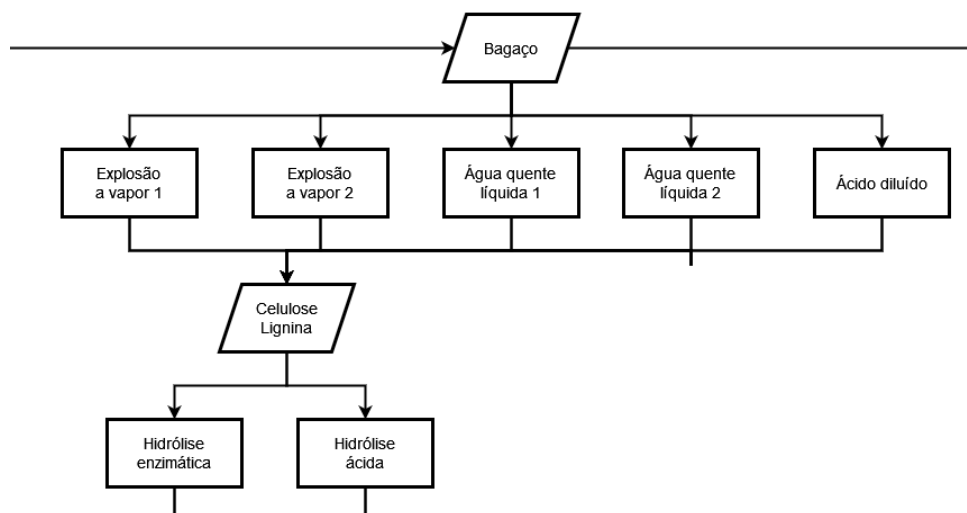
3.4.5 Hidrólise

Analogamente a divisão do caldo entre as etapas de tratamento secundário, faz-se necessária a inclusão de uma equação que restrinja a seleção de apenas uma opção de hidrólise caso um etapa de pré-tratamento tenha sido previamente selecionada. Essa restrição é contemplada com a inclusão da equação 3.12.

$$\sum_{kk}^{K_1} y_{kk} - \sum_{kk}^{K_2} y_{kk} = 0 \quad K_2 = \{HD1, HD2\} \quad (3.12)$$

onde o conjunto $K_2 = \{HD1, HD2\}$ representa as opções de hidrólise incluídas na superestrutura.

Figura 9 – Divisão da celulose e lignina entre as alternativas de hidrólise



3.4.6 Aproveitamento de xilose

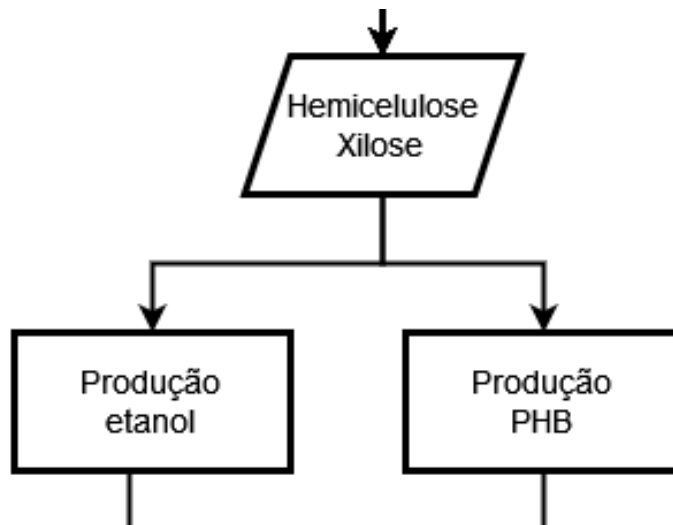
De forma similar à escolha de uma alternativa para o processo de hidrólise, apenas uma alternativa para o aproveitamento de xilose pode ser selecionado. Novamente, faz-

necessária a inclusão de uma equações visando contemplar essa restrição de seleção (equação 3.13)

$$\sum_{kk}^{K_1} y_{kk} - \sum_{kk}^{K_3} y_{kk} = 0 \quad K_3 = \{X1, X2\} \quad (3.13)$$

onde o conjunto $K_3 = \{X1, X2\}$ representa as opções para o aproveitamento das correntes de xilose incluídas na superestrutura.

Figura 10 – Divisão da corrente de pentoses provenientes dos pré-tratamentos



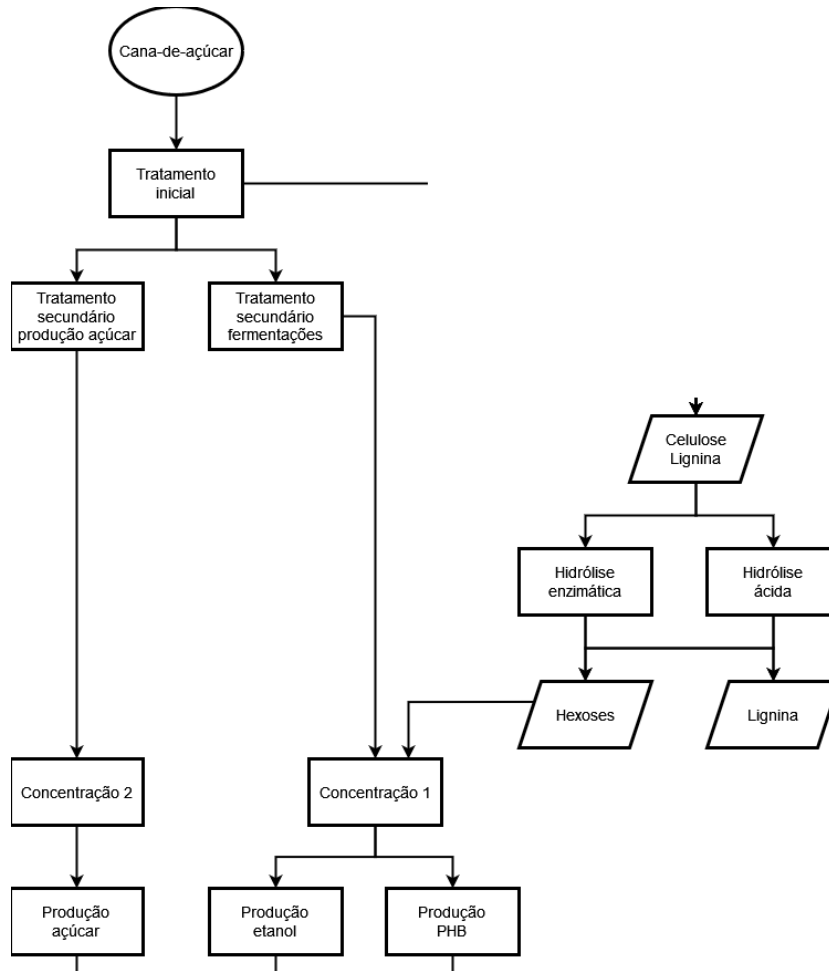
3.4.7 Aproveitamento hexoses: caldo e 2G

Similarmente à separação da corrente de xilose, das opções disponíveis para o aproveitamento da corrente de hexose destinada as etapas de fermentação, apenas uma pode ser selecionada caso a etapa de concentração 1 for escolhida previamente. Dessa maneira, incluí-se a equação 3.14 para modelar essa restrição.

$$y_{ev1} - y_{eph} - y_{pph} = 0 \quad (3.14)$$

onde os subscritos $ev1$, eph e pph representam concentração 1, produção de etanol a partir de hexoses e produção de PHB a partir de hexoses, respectivamente.

Figura 11 – Divisão da corrente de hexoses para a produção de etanol e PHB



3.4.8 Geração de energia elétrica

A quantidade de energia elétrica total que pode ser produzida pela biorrefinaria depende da quantidade de bagaço e de palha que podem ser encaminhadas para a etapa. A capacidade produtiva está, então, diretamente ligada à equação 3.9 sendo calculada a partir da equação 3.15

$$Ele = \tau \mu \sum_i^i PCI_i F_{i,K_5}^M \quad K_4 = \{COG\} \quad (3.15)$$

onde τ é a eficiência de aproveitamento de energia térmica da caldeira, μ é o coeficiente de geração de energia elétrica, PCI_i é o poder calorífico inferior da componente i e o conjunto K_4 representa a unidade de cogeração de energia.

3.4.9 Função objetivo

Como função objetivo, foi estabelecido um critério econômico: o valor presente líquido (VPL). Para o cálculo do VPL é necessário primeiro o cálculo da receita obtida com a comercialização dos produtos finais da biorrefinaria (R), dos custos operacionais com a aquisição de matérias-primas e utilidades (C^{OP}), além do custo de investimento inicial (I).

$$R = \sum_P^P P^p F_{p,K_6}^{OUT} \quad p = \{P_1, P_2, P_3, P_4\} \quad (3.16)$$

$$S_{kk} = \sum_i^I F_{i,kk}^M + F_{kk}^A \quad (3.17)$$

$$C_{kk}^{AQU} = C_1 \left(\frac{S_{kk}}{S_1} \right)^n \quad (3.18)$$

$$C^{OP} = C^{MP_1} CPR + C^{MP_2} C^P CPR + \sum_{kk}^K C^A F_{kk}^A + C^U \sum_{kk} C_{kk}^E \quad (3.19)$$

$$I = \sum_{kk}^K C_{kk}^{AQ} \quad (3.20)$$

A equação 3.16 calcula a receita da biorrefinaria, com base na quantidade final de produtos nas últimas etapas produtivas (conjunto K_6) e no preço de comercialização desses bens (P^p). A equação 3.19 calcula o custo de operação da biorrefinaria, com base na quantidade de matéria-primas processadas (CPR para a cana e $C^P CPR$ para a palha), no custo de aquisição dessas matérias-primas (C^{MP_1} e C^{MP_2}), o custo de aquisição de utilidades (C^A) e a quantidade de água necessitada para cada processo (F^A).

A equação 3.20 calcula o custo do investimento inicial para a biorrefinaria, com base no custo de aquisição dos equipamentos necessários para cada etapa do processo (C^{AQ}). Por sua vez, o custo de aquisição dos principais equipamentos do processo kk é calculado através das equações 3.17 e 3.18.

Na equação 3.17, a capacidade de processamento da unidade é calculada a partir do somatório das vazões de todos os componentes que participam do processo ($F_{i,kk}^M$), além da quantidade de água adicionada externamente ao processo F_{kk}^A . A partir da capacidade produtiva, estima-se o custo de aquisição de equipamento com capacidade (S_{kk}) a partir de dados de equipamentos similares na literatura com custo de aquisição e capacidade produtiva representadas pelos parâmetros C_1 e S_1 , respectivamente, além do fator de dimensionamento (n).

A partir destes cálculos preliminares, o VPL é calculado segundo a equação 3.21

$$VPL = -I + \sum_t^{t_f} \frac{R - C^{OP}}{(1+r)^t} \quad (3.21)$$

onde o conjunto t representa o marco temporal onde o VPL é aferido, t_f é o horizonte final de operação da biorrefinaria e r é a taxa de desconto.

Os principais parâmetros utilizados durante a análise econômica estão descritos na Tabela 15. Os dados de aquisição de equipamentos foram retirados da literatura (NADA, a; HUMBIRD et al., 2011).

Tabela 15 – text

	Valor	Referência
C^{MP_1}	22,15 US\$/ton	(CARPIO, 2019)
C^{MP_2}	15 US\$/ton	(CARPIO, 2019)
C^A	0,06 US\$/ton	(CARPIO, 2019)
C^U	0,00078 US\$/MJ	(MONCADA et al., 2013b)
t_f	20 anos	(CARPIO, 2019)
r	10%	(CARPIO, 2019)

3.4.10 Problema de otimização matemática construído

Diante das equações matemáticas propostas, o problema final é do tipo misto-inteiro não-linear cujo objetivo é a maximização do retorno financeira da operação.

O problema foi resolvido com o auxílio do programa GAMS utilizando o solver Baron, uma das estratégias de modelagem desse tipo de problema programas dentro do GAMS.

4 Resultados

Como exposto ao final da seção de metodologia, o problema de otimização matemática construído é do tipo misto inteiro não-linear (MINLP) cujo objetivo é a maximização do desempenho econômico da biorrefinaria, caracterizado pelo valor presente líquido (VLP).

O modelo matemático foi implementado no software GAMS, um sistema de modelagem de alto nível para programação matemática e otimização. O software consiste em um compilador e um conjunto de rotinas para a resolução de diferentes tipos de problema de programação matemática. Neste trabalho, a rotina de solução *BARON* (do inglês *Branch-and-Reduce Optimization Navigator*) foi empregada (TAWARMALANI; SAHINIDIS, 2005).

4.1 Cenário de referência

Inicialmente considerou-se que uma biorrefinaria sucroalcooleira tradicional nos quais os principais produtos comercializáveis são etanol, açúcar e eletricidade. Para a avaliação se há variação do diagrama ótimo de processos de acordo com a demanda mínima de etanol, um conjunto de 100 simulações foi proposto. Em cada uma dessas simulações, o valor máximo de etanol produzido por hora obedece uma distribuição uniforme randômica com limite inferior igual a 0 e limite superior igual a 60.

Das 100 simulações executadas, apenas 72 convergiram para ótimos globais (Figura 16). A partir dessas soluções, analisou-se o comportamento do indicador econômico com a produção de comercializáveis (Figura 13).

Figura 12 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos

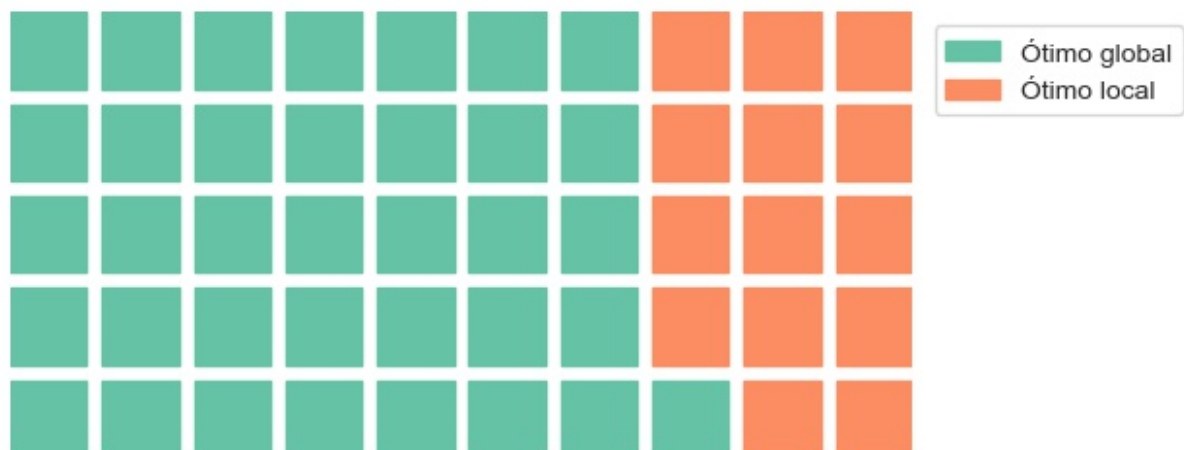
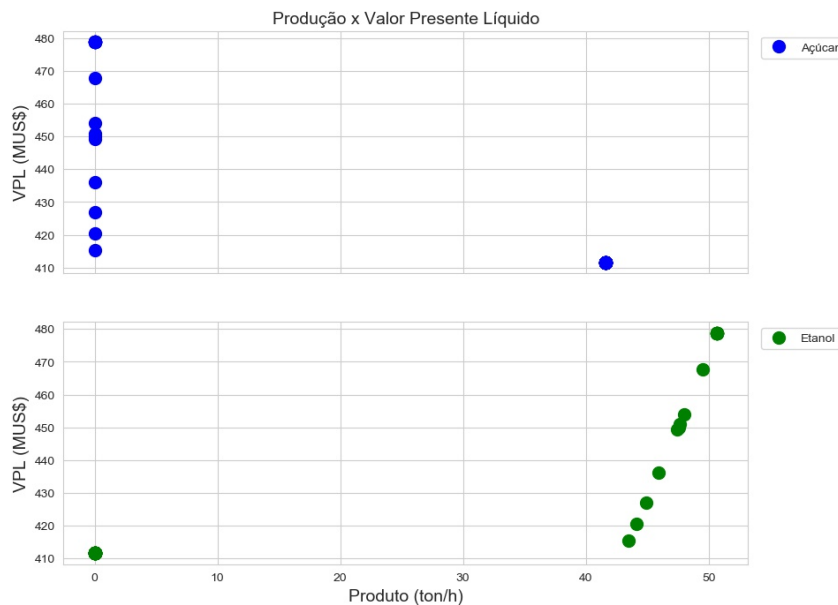


Tabela 16 – Comparação entre os cenários de maior desempenho econômico tendo produtos distintos como principal

	Melhor desempenho açúcar	Melhor desempenho etanol
VPL (MU\$)	411,59	478,83
Produção (ton/h)	41.61	50.69
Produção(ton/ano)	149.781,97	182.470,44
Eletricidade (MWh/ano)	328.994,9	170.632,6
Investimento inicial (MU\$)	66,85	335,06
Receita anual (MU\$)	98,55	157,78

Infere-se da Figura 13 que a inclusão da produção de etanol traz um benefício econômico para a operação. No cenário onde apenas açúcar é produzido, o valor de VLP é de XX milhões de dólares ao passo que já no primeiro ponto onde produção de etanol é escolhida para o diagrama de processos, o desempenho econômico é superior quando comparado à produção de açúcar, alcançando o melhor desempenho econômico de xx milhões de dólares (Tabela 16).

Figura 13 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis



Observa-se, também, o decaimento da produção de energia elétrica à medida que há mais produção de etanol. Este comportamento era esperado, pois menos bagaço está sendo direcionado para a etapa de cogeração e sendo direcionado para o conjunto pré-tratamento com ácido diluído e hidrólise ácida. O diagrama de processo ótimo para cada um dos casos é ilustrado na Figura 15.

Figura 14 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encaminhado para as etapas de pré-tratamento

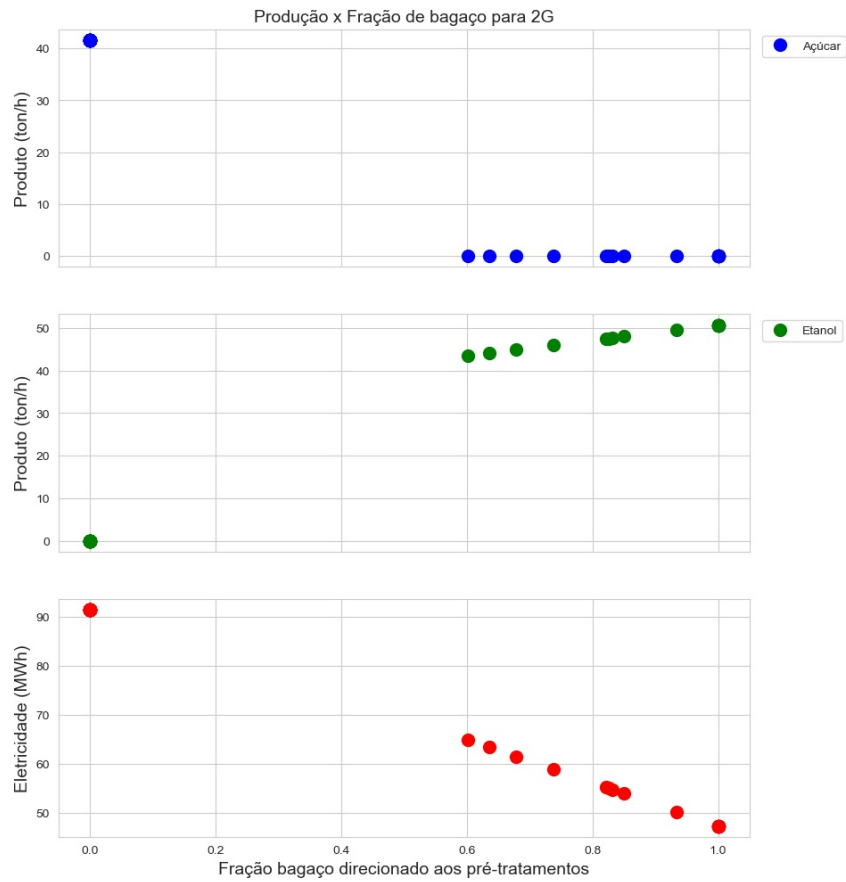
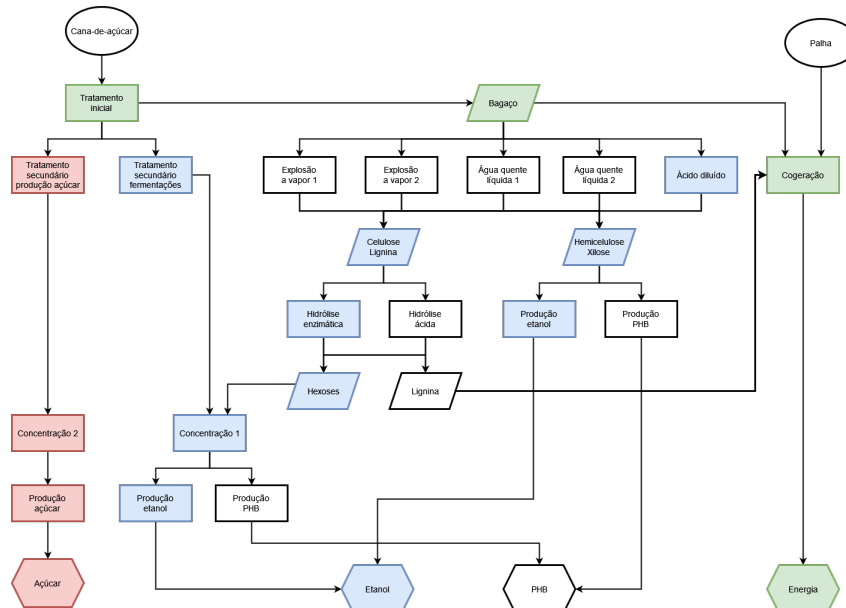


Figura 15 – Comparação dos diagramas de processo obtidos como solução para o problema de otimização. Cenário 1: unidades em azul, cenário 2: unidades em vermelho e ambos os cenário: unidades em verde

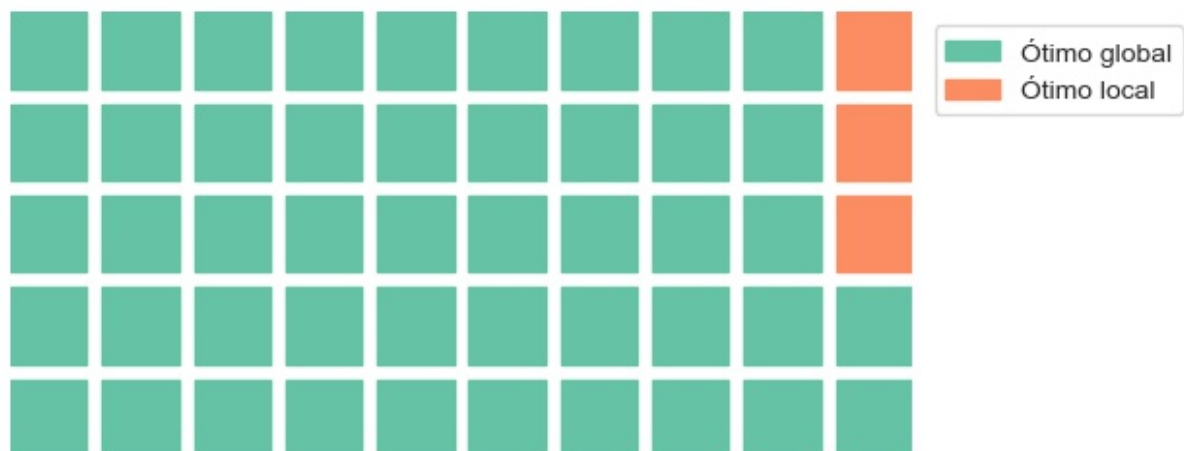


4.2 Inclusão das rotas de produção de PHB

Segundo a European Bioplastics, a capacidade mundial de produção de bioplástico em 2020 foi de 2,11 milhões de toneladas. Os PHAs representam 1,7% da produção anual, o que corresponde a uma produção anual de cerca de 35.870 toneladas de polímeros por ano. Assumindo-se que toda a demanda mundial de PHA é decorrente da comercialização de PHB, o valor de 35.800 toneladas por ano foi adotada como a capacidade produtiva máxima da biorrefinaria.

No cenário 1, verificou-se o impacto da inclusão de das rotas de PHB na biorrefinaria. Analogamente ao cenário de referência, um conjunto de 100 simulações foi proposto e, em cada uma dessas simulações, o valor máximo de PHB produzido por hora obedece uma distribuição uniforme randômica com limite inferior igual a 0 e limite superior igual a 9,94. Das 100 simulações realizadas, 94 convergiram para um ótimo global (Figura ??).

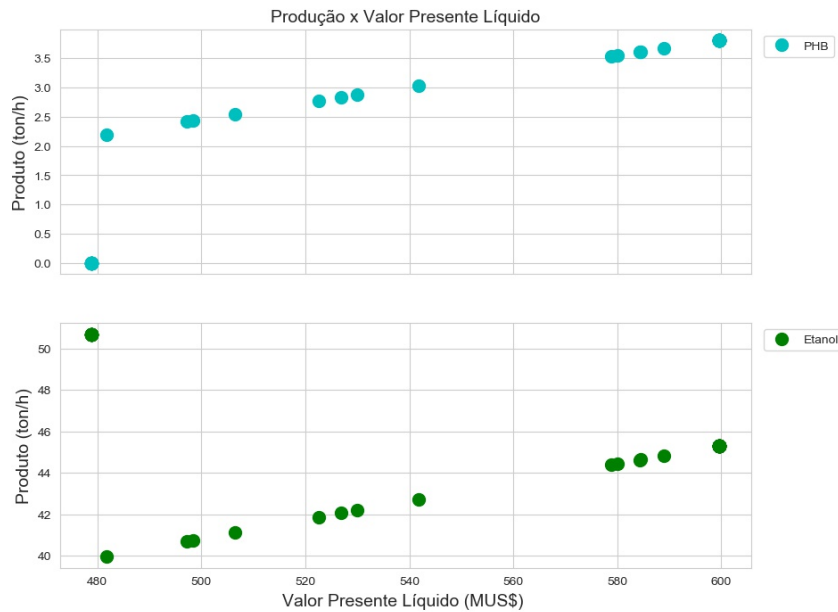
Figura 16 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos



O desempenho econômico da inclusão da rota de produção PHB pode ser visualizado na Figura 17. Nesse cenário, o desempenho econômico da biorrefinaria aumenta à medida que mais PHB e mais etanol são produzidos, uma vez que o potencial econômico do PHB é superior ao do etanol. Na Figura XX, observa-se também que à medida que a produção de PHB cresce, mais bagaço é enviado às etapas de pré-tratamento. Entretanto, a quantidade máxima de PHB que poder ser produzida apenas com o aproveitamento de pentoses é de 3,81 toneladas por hora. Caso a demanda de PHB seja maior a esse valor, a biorrefinaria

não é capaz de atender a demanda de mercado e o diagrama ótimo muda de uma produção conjunto de etanol e PHB para uma produção majoritária de etanol.

Figura 17 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis

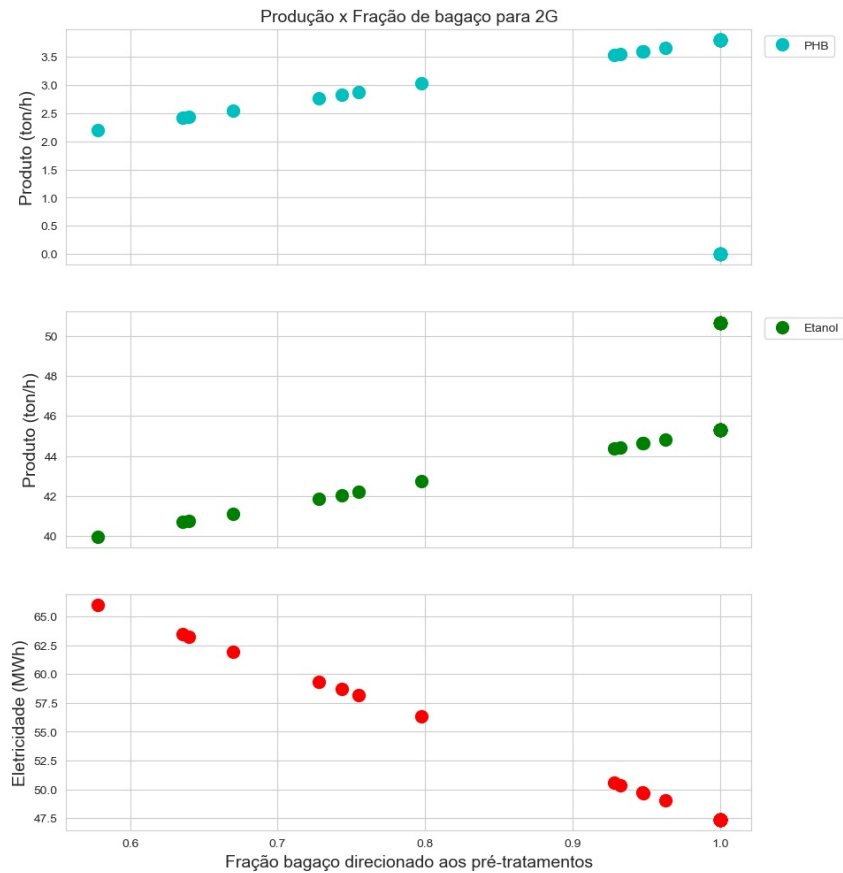


O melhor desempenho econômico para o cenário 1 possui um VPL de 599,67 milhões de dólares (um valor 25 % maior que o melhor cenário de produção de etanol como único produto principal). Os demais parâmetros associados ao cenário 1 estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultado de melhor desempenho econômico para o cenário 1

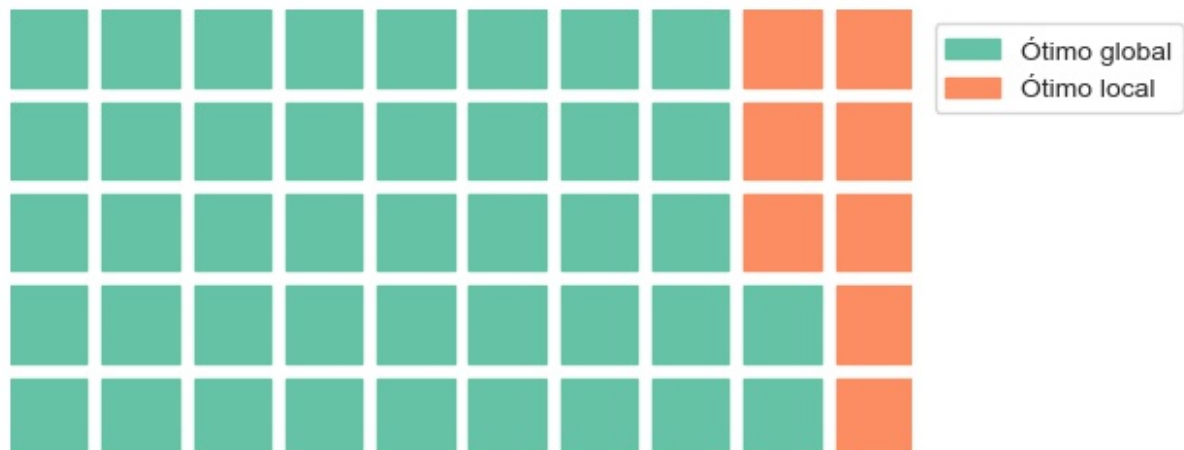
	Cenário 1
VPL (MU\$)	599.67
Produção etanol(ton/h)	45,29
Produção etanol(ton/ano)	163.060,73
Produção phb (ton/h)	3.81
Produção phb (ton/ano)	13.700,97
Eletricidade (MWh/ano)	170.632,6
Investimento inicial (MU\$)	335,06
Receita anual (MU\$)	169.71

Figura 18 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encaminhado para as etapas de pré-tratamento



No cenário 2, considerou-se e uma produção anual fixa 10.000 toneladas e uma variação de preço de comercialização de PHB. O objetivo desse cenário era observar se há um preço mínimo para a comercialização do PHB para torná-lo um produto comercializável interesse. Novamente um conjunto de um conjunto de 100 simulações foi proposto. Em cada uma dessas simulações, o valor máximo para o preço de comercialização de PHB obedece uma distribuição uniforme randômica com limite inferior igual a 1.000 e limite superior igual a 6.000. Das 100 simulações realizadas, 84 convergiram para um ótimo global (Figura ??).

Figura 19 – Comparação entre ótimos locais e ótimos locais obtidos



Com base nas Figura 20 e 21 , pode-se afirmar que o PHB torna-se economicamente interessante a partir do preço de comercialização de 1.508,66 dólares por tonelada. Além disso, com esse valor mínimo de comercialização, o desempenho econômico é melhor que o cenário de referência no qual o etanol é o principal produto comercializável (Tabela 18).

Tabela 18 – Resultado de desempenho econômico mínimo para o cenário 2

	Cenário 1
VPL (MU\$)	481,17
Produção etanol(ton/h)	41,88
Produção etanol(ton/ano)	150.759,4
Produção phb (ton/h)	2,78
Produção phb (ton/ano)	10.000,0
Eletricidade (MWh/ano)	213.410,1
Investimento inicial (MU\$)	311,78
Receita anual (MU\$)	150,66

Figura 20 – Desempenho econômico da biorrefinaria a partir de produção de comercializáveis

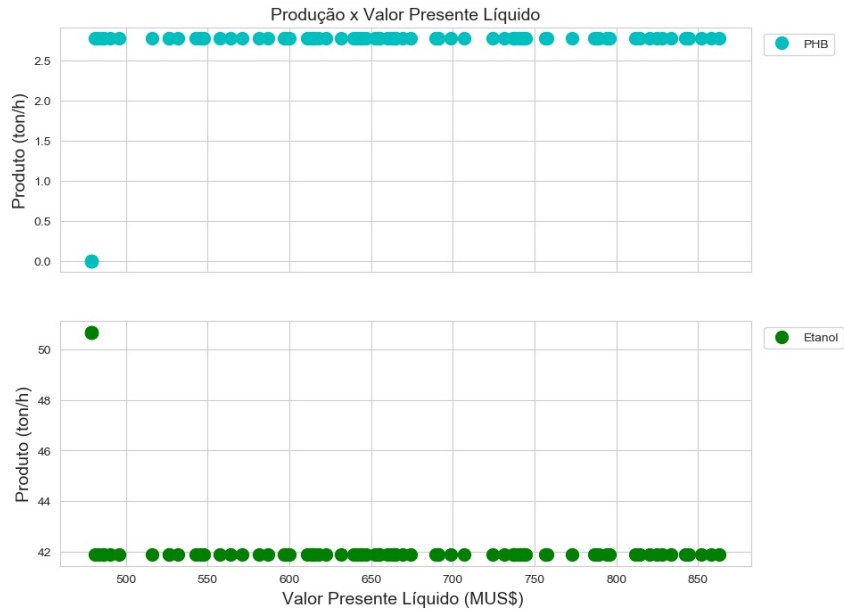
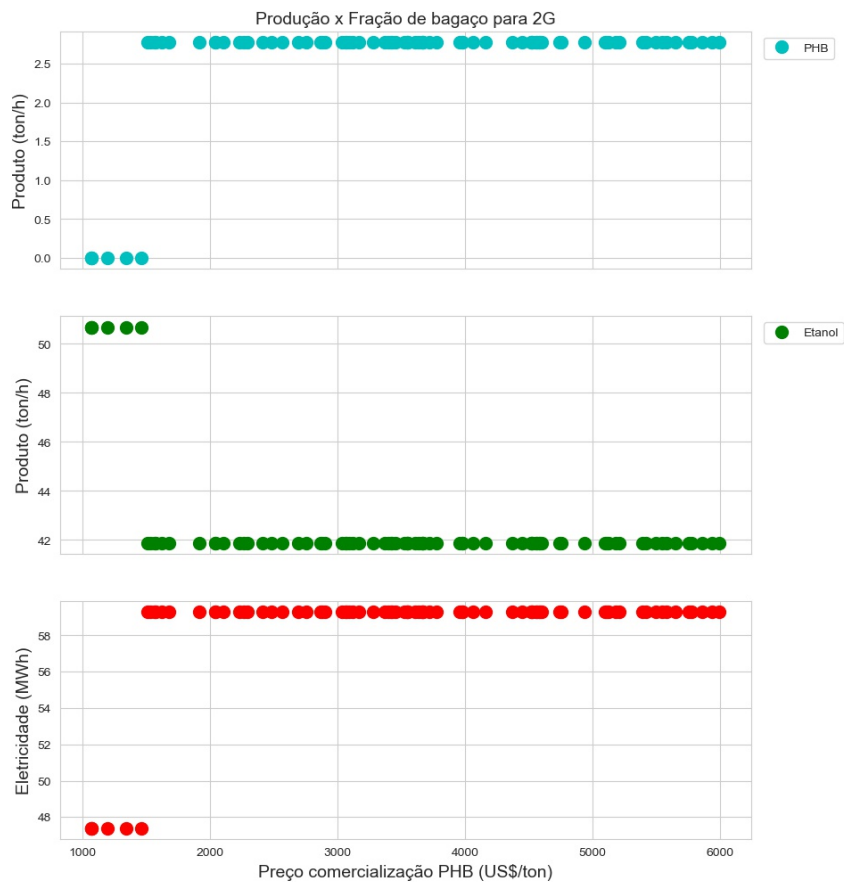
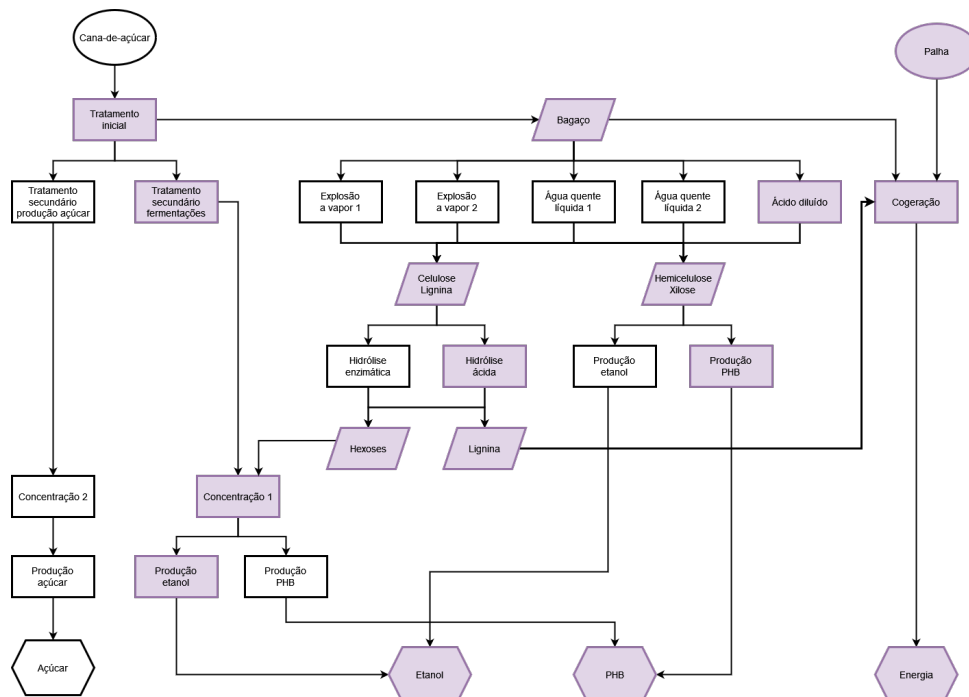


Figura 21 – Produção de comercializáveis de acordo com a quantidade de bagaço encamiñado para as etapas de pré-tratamento



Em todos os cenários, a produção de PHB mostrou-se economicamente interessante quando acoplada à indústria sucroalcooleira, uma vez que os cenários nos quais a produção fora incluída, o parâmetro de desempenho econômico foi superior quando comparada à produção de etanol e açúcar como produtos principais. Na Figura 22 está ilustrado o diagrama de processo quando há a produção conjunta de PHB e etanol como produtos principais.

Figura 22 – Diagrama ótimo de processo para a maioria dos problemas de otimização nos cenários 3 e 4



5 Conclusões

Neste trabalho foi realizada a avaliação da viabilidade econômica da inclusão de rotas de produção de PHB, a partir de duas matérias-primas distintas (hexoses e pentoses). Como resultados do estudo proposto, identificou-se que a inclusão dessas rotas podem ser atrativas economicamente, uma vez que o desempenho econômico obtido é superior quando comparado à comercialização dos produtos tradicionais individualmente (apenas etanol ou açúcar como produtos principais).

Mesmo com a flutuação do preço de comercialização do PHB e com restrições na capacidade de absorção do PHB pelo mercado mundial, as tecnologias de processamento de bagaço selecionadas para integrarem os diagramas ótimo de processos na maioria dos problemas de otimização foram o pré-tratamento com ácido diluído, seguido da hidrólise enzimática.

Além disso, observou-se que para uma demanda fixa de PHB (10.000 toneladas por ano) o preço mínimo para tornar a rota de produção atrativa economicamente é de 1.508,66 dólares por tonelada. Quando não há restrição de demanda de PHB, a capacidade máxima alcançada pela planta utilizando exclusivamente pentoses como matéria-prima é de 13.700,97 toneladas de PHB por ano. Caso seja necessário uma produção maior desse produto, uma parte da hexose destinada à produção de etanol pode ser utilizado, porém desta forma o fornecimento de etanol para o comércio de biocombustíveis seria afetado.

A metodologia implementada aqui pode ser importante para levar adiante estudos de estratégicos econômica em que se quer decidir sobre o potencial benefício de novos processos que podem ser introduzidos em uma biorrefinaria de cana de açúcar.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Diversificação de matérias-primas e rotas produtivas;
- Inclusão de oportunidades para os processos de integração de calor e integração de massa à superestrutura;
- Análise de estratégias de solução e configurações alternativas;
- Consideração de métricas de desempenho ambiental como uma estratégia que permita a comparação entre diferentes processos a partir de perspectivas diferentes.

Referências¹

TAWARMALANI, Mohit and Sahinidis, Nikolaos V.

AGUILAR, R. et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, v. 55, n. 4, p. 309–318, 2002. ISSN 02608774.

ALVES, M. I. et al. Poly(3-hydroxybutyrate)-P(3HB): Review of Production Process Technology. *Industrial Biotechnology*, v. 13, n. 4, p. 192–208, 2017. ISSN 15509087.

ANGARITA, J. D. et al. Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. *Biochemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 104, p. 10–19, 2015. ISSN 1369703X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2015.05.021>>.

BAO, B. et al. A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 35, n. 8, p. 1374–1383, 2011. ISSN 00981354. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.04.013>>.

BERNTSSON. *What Is a Biorefinery?* [S.l.: s.n.], 2012. 16–25 p. ISBN 978-91-980300-1-3.

BERTRAND, J.-L. et al. Biosynthesis of Poly- β -Hydroxyalkanoates from Pentoses by *Pseudomonas pseudoflava*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, n. 10, p. 3133–3138, oct 1990. ISSN 0099-2240. Disponível em: <<https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.56.10.3133-3138.1990>>.

BRAUNEGG, G. et al. Kinetics as a tool for polyhydroxyalkanoate production optimization. *Canadian Journal of Microbiology*, v. 41, n. SUPPL. 1, p. 239–248, 1995. ISSN 00084166.

BRODEUR, G. et al. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Research*, v. 2011, n. 1, 2011. ISSN 20900406.

CARPIO, R. R. *Otimização do processo de produção de etanol de segunda geração em um sistema integrado à primeira geração*. 245 p. Tese (Tese de doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

CHEN, Q.; GROSSMANN, I. *Recent Developments and Challenges in Optimization-Based Process Synthesis*. [s.n.], 2017. v. 8. 249–283 p. ISSN 1947-5438. ISBN 0806150335. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-chembioeng-080615-033546>>.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010. ISSN 01968904. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>>.

CHERUBINI, F. et al. Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 3, n. 5, p. 534–546, sep 2009. ISSN 1932104X. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.172>>.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

CHOI, J. I.; LEE, S. Y. Process analysis and economic evaluation for poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation. *Bioprocess Engineering*, v. 17, n. 6, p. 335–342, 1997. ISSN 0178515X.

CLEWS, R. Chapter 11 - the petrochemicals industry. In: CLEWS, R. (Ed.). *Project Finance for the International Petroleum Industry*. San Diego: Academic Press, 2016. p. 187–203. ISBN 978-0-12-800158-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128001585000116>>.

CONDE-MEJÍA, C.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; EL-HALWAGI, M. A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, Institution of Chemical Engineers, v. 90, n. 3, p. 189–202, 2012. ISSN 09575820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2011.08.004>>.

CREMASCHI, S. A perspective on process synthesis: Challenges and prospects. *Computers & Chemical Engineering*, Pergamon, v. 81, p. 130–137, oct 2015. ISSN 0098-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415001593>>.

DIAS, M. O. *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*. 282 p. Tese (Dissertação de mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2008.

DIAS, M. O. et al. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: Comparison between different biomass pretreatment methods. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 38, n. 8, p. 955–966, 2011. ISSN 13675435.

DIAS, M. O. et al. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012. ISSN 09608524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.120>>.

DIAS, M. O. et al. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 43, n. 1, p. 246–252, 2012. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.034>>.

DIAS, M. O. de S. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development*, v. 15, p. 35–51, 2015. ISSN 2211-4645. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464515000147>>.

ENSINAS, A. V. et al. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 11, p. 2978–2987, 2007. ISSN 0196-8904. 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890407002385>>.

FLOUDAS, C. A. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and applications*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.

FURLAN, F. F. et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers and Chemical Engineering*, v. 43, p. 1–9, 2012. ISSN 00981354.

FURLAN, F. F. et al. Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: Is it worth being flexible? *Biotechnology for Biofuels*, v. 6, n. 1, 2013. ISSN 17546834.

GALBE, M.; WALLBERG, O. Pretreatment for biorefineries: A review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials. *Biotechnology for Biofuels*, BioMed Central, v. 12, n. 1, p. 1–26, 2019. ISSN 17546834. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-019-1634-1>>.

GIULIANO, A.; POLETTO, M.; BARLETTA, D. Process optimization of a multi-product biorefinery: The effect of biomass seasonality. *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, v. 107, p. 236–252, 2016. ISSN 02638762. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.011>>.

GROSSMANN, I. E. Mixed-integer nonlinear programming techniques for the synthesis of engineering systems. *Research in Engineering Design*, v. 1, n. 3-4, p. 205–228, set. 1990. ISSN 0934-9839, 1435-6066. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007-BF01581212](http://link.springer.com/10.1007/BF01581212)>.

GU, T. Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production. *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*, p. 107–125, 2013. ISSN 2212-9898. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-6052-3>>.

HARMSSEN, P. et al. *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. [S.l.], 2010. 54 p.

HOUGHTON, R. A.; HOLE, W. Quantities of Biomass Importance. *Small*, n. 1990, p. 448–453, 2008.

HUMBERT, D. et al. Process design and economics for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *NREL technical report NREL/TP-5100-51400*, v. 303, n. May 2011, p. 275–3000, 2011. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/51400.pdf%5Cnpapers2:-/publication/uuid/49A5007E-9A58-4E2B-AB4E-4A4428F6EA66>>.

HUON, A.-G. *Même les méchants rêvent d'amour*. [S.l.]: Albin Michel, 2019. 10 p.

JONG, E. de; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. In: *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Elsevier, 2015. p. 3–33. ISBN 9780444634535. Disponível em: <[https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii-B978044463453500001X](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044463453500001X)>.

KADAM, K. L.; RYDHOLM, E. C.; MCMILLAN, J. D. Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biotechnology Progress*, v. 20, n. 3, p. 698–705, 2004. ISSN 87567938.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 64, n. 2, p. 137–145, 2004. ISSN 01757598.

KELLOWAY, A.; DAOUTIDIS, P. Process synthesis of biorefineries: Optimization of biomass conversion to fuels and chemicals. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 13, p. 5261–5273, 2014. ISSN 15205045.

KOKOSSIS, A. C.; TSAKALOVA, M.; PYRGAKIS, K. Design of integrated biorefineries. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 81, p. 40–56, 2014. ISSN 00981354. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.05.021>>.

MACHADO, S. S. *Tecnologia da Fabricação do Açúcar*. [s.n.], 2012. 56 p. Disponível em: <http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/tecnologia_fabricacao_acucar.pdf>.

MCADAM, B. et al. Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics. *Polymers*, v. 12, n. 12, p. 1–20, 2020. ISSN 20734360.

MESA, L. et al. Techno-economic evaluation of strategies based on two steps organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*, v. 86, p. 270–279, 2016. ISSN 18790682.

MONCADA, J.; EL-HALWAGI, M. M.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 135, p. 533–543, 2013. ISSN 18732976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>>.

MONCADA, J.; MATALLANA, L. G.; CARDONA, C. A. Selection of process pathways for biorefinery design using optimization tools: A colombian case for conversion of sugarcane bagasse to ethanol, poly-3-hydroxybutyrate (PHB), and energy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 11, p. 4132–4145, 2013. ISSN 08885885.

MURILLO-ALVARADO, P. E. et al. Optimization of pathways for biorefineries involving the selection of feedstocks, products, and processing steps. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 14, p. 5177–5190, 2013. ISSN 08885885.

NARANJO, J. M.; CARDONA, C. A.; HIGUITA, J. C. Use of residual banana for polyhydroxybutyrate (PHB) production: Case of study in an integrated biorefinery. *Waste Management*, Elsevier Ltd, v. 34, n. 12, p. 2634–2640, 2014. ISSN 18792456. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.007>>.

NG, D. K. S. Automated targeting for the synthesis of an integrated biorefinery. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 1, p. 67–74, ago. 2010. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710004031>>.

NIEDER-HEITMANN, M.; HAIGH, K.; GÖRGENS, J. F. Process design and economic evaluation of integrated, multi-product biorefineries for the co-production of bio-energy, succinic acid, and polyhydroxybutyrate (PHB) from sugarcane bagasse and trash lignocelluloses. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 13, n. 3, p. 599–617, 2019. ISSN 19321031.

NISHIDA, N.; STEPHANOPOULOS, G.; WESTERBERG, A. W. A review of process synthesis. *AIChE Journal*, v. 27, n. 3, p. 321–351, maio 1981. ISSN 0001-1541, 1547-5905. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690270302>>.

NITSOS, C. K.; MATIS, K. A.; TRIANTAFYLIDIS, K. S. Optimization of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass in the bioethanol production process. *ChemSusChem*, v. 6, n. 1, p. 110–122, 2013. ISSN 18645631.

NONATO, R. V.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 57, n. 1-2, p. 1–5, 2001. ISSN 01757598.

- OBRUCA, S. et al. Use of lignocellulosic materials for PHA production. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 29, n. 2, p. 135–144, 2015. ISSN 03529568.
- PARDALOS, P.; RESENDE, M. *Handbook of Applied Optimization*. [S.l.]: Oxford University Press, 2002.
- PHAM, V.; EL-HALWAGI, M. Process synthesis and optimization of biorefinery configurations. *AIChE Journal*, v. 58, n. 4, p. 1212–1221, apr 2012. ISSN 00011541. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.12640>>.
- PITARELO, A. P. et al. Ethanol production from sugarcane bagasse using phosphoric acid-catalyzed steam explosion. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 10, p. 1889–1898, 2016. ISSN 16784790.
- QUAGLIA, A. et al. Integrated business and engineering framework for synthesis and design of enterprise-wide processing networks. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 38, p. 213–223, 2012. ISSN 00981354. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.12.011>>.
- RAICHER, G. *Análise Econômica da Produção de Polímeros Biodegradáveis no contexto de uma Biorefinaria a partir de cana-de-açúcar*. 178 p. Tese (Tese de doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.
- ROCHA, G. J. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n. 1, p. 274–279, 2012. ISSN 09266690.
- RODRIGUES GURGEL DA SILVA, A.; ERRICO, M.; RONG, B. G. Techno-economic analysis of organosolv pretreatment process from lignocellulosic biomass. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 20, n. 7, p. 1401–1412, 2018. ISSN 16189558.
- SABIHA-HANIM, S.; Asyikin Abd Halim, N. Sugarcane Bagasse Pretreatment Methods for Ethanol Production. In: *Fuel Ethanol Production from Sugarcane*. IntechOpen, 2019. i, n. tourism, p. 13. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/fuel-ethanol-production-from-sugarcane/sugarcane-bagasse-pretreatment-methods-for-ethanol-production>>.
- SAHA, B.; JORDAN, D.; BOTHAST, R. Enzymes, industrial (overview). In: SCHAECHTER, M. (Ed.). *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*. Third edition. Oxford: Academic Press, 2009. p. 281–294. ISBN 978-0-12-373944-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123739445001462>>.
- SAMMONS, N. E. et al. Optimal biorefinery product allocation by combining process and economic modeling. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 86, n. 7, p. 800–808, 2008. ISSN 02638762.
- SANTIBANEZ-AGUILAR, J. E. et al. Optimal Planning of a Biomass Conversion System Considering Economic and Environmental Aspects. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 14, p. 8558–8570, 2011. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie102195g> <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960349100&partnerID=tZOtx3y1%5Cnhttp://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960349100&partnerID=40&md5=99f70f00b76584e3c31cae06250b347a>>.

- SHARMA, V.; SEHGAL, R.; GUPTA, R. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications. *Polymer*, Elsevier Ltd, v. 212, n. October 2020, p. 123161, 2021. ISSN 00323861. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123161>>.
- SILVA, L. F. et al. Perspectives on the production of polyhydroxyalkanoates in biorefineries associated with the production of sugar and ethanol. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 71, p. 2–7, 2014. ISSN 18790003.
- SILVA, L. F. da et al. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1732–1743, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700040&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.
- SONNENBERG, A.; BAARS, J.; HENDRICKX, P. Iea bioenergy task 42 biorefinery. *Avantium, Biomass Research and Wageningen University and Research Centre: Wageningen, The Netherlands*, 2007.
- TAWARMALANI, M.; SAHINIDIS, N. V. Digital Object Identifier (A polyhedral branch-and-cut approach to global optimization. *Math. Program., Ser. B*, v. 103, p. 225–249, 2005. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10107-005-0581-8.pdf>>.
- TOWLER, G.; SINNOTT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plants and Process Design*. First. [S.l.]: Science, Elsevier, 2007. 1266 p. ISBN 9780080556956.
- TRESPALACIOS, F.; GROSSMANN, I. E. Review of mixed-integer nonlinear and generalized disjunctive programming methods. *Chemie-Ingenieur-Technik*, v. 86, n. 7, p. 991–1012, 2014. ISSN 15222640.
- VAZ ROSSELL, C. E. et al. Sugar-based Biorefinery - Technology for Integrated Production of Poly(3-hydroxybutyrate), Sugar, and Ethanol. *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, v. 1, p. 209–226, 2008.
- YOUNG, F. K.; KASTNER, J. R.; MAY, S. W. Microbial Production of Poly- β -Hydroxybutyric Acid from D-Xylose and Lactose by *Pseudomonas cepacia*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 60, n. 11, p. 4195–4198, nov 1994. ISSN 0099-2240. Disponível em: <<https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.60.11.4195-4198.1994>>.
- YUAN, Z.; CHEN, B.; GANI, R. Applications of process synthesis: Moving from conventional chemical processes towards biorefinery processes. *Computers & Chemical Engineering*, v. 49, p. 217–229, fev. 2013. ISSN 00981354. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135412002980>>.
- ZHUANG, K. H.; HERRGÅRD, M. J. Multi-scale exploration of the technical, economic, and environmental dimensions of bio-based chemical production. *Metabolic Engineering*, Elsevier, v. 31, p. 1–12, 2015. ISSN 10967184. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ymben.2015.05.007>>.
- ZONDERVAN, E. et al. Optimal design of a multi-product biorefinery system. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 35, n. 9, p. 1752–1766, 2011. ISSN 00981354. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.042>>.