

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCELO HOLANDA VASCONCELOS

**Avaliação de sustentabilidade econômica de biorrefinarias integradas 1G2G
com coprodução de xilana e lignossulfonato**

Lorena
2023

MARCELO HOLANDA VASCONCELOS

**Avaliação de sustentabilidade econômica de biorrefinarias integradas 1G2G
com coprodução de xilana e lignossulfonato**

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

Orientador: Prof. Dr. Júlio César dos
Santos

Versão Corrigida

Lorena
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

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

Vasconcelos, Marcelo Holanda
Avaliação de sustentabilidade econômica de
biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de
xilana e lignossulfonato / Marcelo Holanda
Vasconcelos; orientador Julio Cesar Santos - Versão
Corrigida. - Lorena, 2023.
110 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de
Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo. 2023

1. Biorrefinaria. 2. Xilana. 3. Lignossulfonato.
4. Cana-de-açúcar. 5. Análise econômica. I. Título. II.
Santos, Julio Cesar, orient.

Dedico esta TESE a uma pessoa muito importante em minha vida e trajetória. Seus incentivos, e a felicidade por eu estar neste lugar, me impulsionaram a chegar até o presente momento e posição.

A você, eterna Du, Hermênia Martins da Silva (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

GRATIDÃO! Não há outra forma para começar a agradecer. Sou/serei sempre grato a todos que, direto e indiretamente, me incentivaram e contribuíram para que eu chegasse até presente momento e pela minha evolução pessoal e profissional.

Primeiramente, agradeço a Deus por me permitir estar aqui, com saúde e sabedoria, acompanhando meus passos;

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

A toda minha família Holanda e Vasconcelos, tios e tias, avó, primos, que sempre estiveram comigo ajudando e apoiando, incondicionalmente, as minhas decisões;

À minha família agregada de Lorena-SP, Leal e Ribeiro. O carinho, companheirismos e apoio de vocês foram fundamentais;

Ao Jonathan, pelo amor, paciência, companheirismo e compreensão durante parte da caminhada. Obrigado por estar ao meu lado em um dos momentos mais enriquecedores para mim;

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

Ao meu orientador Júlio, pelos ensinamentos, paciência, excelente orientação e disponibilidade constante. Sua orientação pôde me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, na qual tive a oportunidade de compartilhar de suas experiências e sabedoria durante minha jornada. Sempre ressalto (e destacarei) a magnitude que foi ser seu estudante (orientado), bem como o espelho de orientador que devemos ser;

A minha eterna gratidão a profissionais/amigos que encontrei nesta jornada: Talita, Marina, Valdeir, André Ferraz, Adriane, Fernanda Mendes, Silvio Silvério, Rita. Obrigado pela amizade, orientações e importante contribuição na construção do meu conhecimento. Vocês são incríveis;

A todos meus amigos, pelas sinceras amizades, que passaram e também se fazem presentes, pelo apoio e contribuição para que eu chegasse até este momento;

Ao Laboratório Nacional de Biorrenováveis, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNBR/CNPEN), em nome da Tássia Junqueira, Marcos Watanabe, Mateus Chagas, Isabelle Sampaio e Narie Souza, pela parceria/contribuição concedida, tornando possível a realização desta pesquisa;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO) pelos incentivos de qualificação (EDITAL Nº 18/2018/REIT e PIQ-IFRO);

À Fundação Rondônia de Amparo ao Desenvolvimento das Ações Científicas e Tecnológicas e à Pesquisa do Estado de Rondônia (FAPERRO) pelo suporte financeiro na execução desta pesquisa (chamada 008/2018);

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro (projeto temático 2014/06923-6);

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) -Código de Financiamento 001;

A pesquisa foi, parcialmente, realizada utilizando-se das instalações abertas do Laboratório Nacional de Biorrenováveis, especialmente a divisão de Avaliação tecnológica da Biorrefinaria Virtual (BVC/LNBR/CNPEM/MCTIC);

Ao Instituto SENAI de Inovação em Biotecnológicos e Fibras (Rio de Janeiro-RJ), em nome do Engenheiro de Processos João Bruno, pela parceria e contribuição na disponibilidade do simulador de processos;

Ao RCGI – Research Centre for Greenhouse Gas Innovation, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em nome do diretor executivo, Julio Meneghini, e diretor científico, Bruno Carmo, pela enorme contribuição em disponibilizar acesso ao simulador de processos, bem como sua equipe no auxílio de instalação;

À Universidade de São Paulo (USP), à Escola de Engenharia de Lorena (EEL), a todos o Departamento de Biotecnologia (DEBIQ) e ao grupo de pesquisa LBBSim que, de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho, como também me oportunizaram a concretização de mais um sonho.

A todas e todos vocês, **MUITO OBRIGADO!!!**

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

(Joshua J. Marine)

Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda.

(Mario Sergio Cortella)

RESUMO

VASCONCELOS, M. H. **Avaliação de sustentabilidade econômica de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonato**. 2023. 110p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

As biorrefinarias surgem como matrizes industriais de processos sustentáveis com objetivo de empregar fontes renováveis na geração de bioprodutos. Essa abordagem renovável, no entanto, precisa ser atraente economicamente para que efetivamente substitua os processos não-renováveis. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a sustentabilidade econômica de cenários de biorrefinarias integradas de produção de etanol 1G, etanol 2G e eletricidade, com a coprodução, individual e simultânea, de xilana e lignossulfonato, empregando cana-de-açúcar como matéria-prima. Para isso, foram definidos setes cenários, que incluíram a produção de etanol 1G e sua integração com a produção de etanol 2G, com subsequente integração da coprodução dos bioprodutos, xilana e lignossulfonatos, tanto individualmente quanto simultaneamente. Para os cenários com produção de xilana, dois métodos de extração foram considerados, um por via biológica (enzimática) e outro por via química (hidróxido de sódio). Foram realizadas as simulações dos cenários com auxílio do software Aspen Plus®, obtendo-se os dados de balanço de massa e energia e, subsequentemente, sendo realizada a avaliação de sustentabilidade econômica. Para as xilanas, foi calculado o preço mínimo de venda (PMV) por meio de uma análise incremental. O rendimento da produção de etanol anidro e eletricidade excedente variaram de 81,1 a 105,87 L/TC e de 83 a 189,2 kWh/TC, respectivamente. Já a xilana e o lignossulfonatos tiveram rendimentos de 8,1 a 98,3 kg/TC e de 8,5 a 15,6 kg/TC, respectivamente. A coprodução individual de xilana na biorrefinaria 1G2G apresentou redução de 2,17% e 17,5% no rendimento de etanol e um aumento de 0% e 39,5% no excedente de eletricidade nas formas de extração enzimática e química, respectivamente. A fração de bagaço queimado foi largamente maior quando se empregou a via química para produção de xilana, resultado do maior consumo energético. A coprodução de lignossulfonatos na biorrefinaria 1G2G teve comportamento similar. Entretanto, os cenários com coprodução simultânea de xilana e lignossulfonatos apresentaram maiores vantagens sobre os cenários isolados. Com relação aos custos com investimento, a produção de xilana por via enzimática foi quase 4,5 vezes maior em comparação ao cenário da xilana obtida por via química. No cenário em que a taxa interna de retorno (TIR) correspondeu a 12% ao ano (valor presente líquido (VPL)=0), o PMV da xilana foi de R\$0,35 e R\$4,38 para a produção por via enzimática e química, respectivamente. Para a coprodução de lignossulfonato, alcançou-se uma TIR anual de 13,22%, acompanhada de um VPL de aproximadamente R\$92 milhões. Entretanto, melhores perspectivas econômicas foram alcançadas quando houve a coprodução simultânea dos bioprodutos, ao observar reduções de 77% e 14% no PMV para as xilanas por via enzimática e química, respectivamente. Ficou notória a contribuição da coprodução de xilana e lignossulfonatos em biorrefinarias com produção integrada de etanol 1G2G, tendo como pré-tratamento da biomassa o método de sulfito alcalino. Melhor desempenho econômico pode ser alcançado integrando coprodutos de maior valor agregado, o que também resulta no fomento da bioeconomia. Ademais, as análises permitiram a identificação dos gargalos tecnológicos, bem como a definição de metas operacionais a serem solucionadas em trabalhos de pesquisa.

Palavras-chave: Biorrefinaria. Xilana. Lignossulfonato. Cana-de-açúcar. Análise Econômica.

ABSTRACT

VASCONCELOS, M. H. **Economic sustainability assessment of 1G2G integrated biorefineries with xylan and lignosulfonate co-production.** 2023. 110 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

Biorefineries are emerging as industrial matrices of sustainable processes aiming to employ renewable sources in bioproduct generation. However, this renewable approach must be economically attractive to replace non-renewable processes effectively. Thus, the main objective of this study was to evaluate the economic sustainability of integrated biorefinery scenarios with 1G ethanol, 2G ethanol, and electricity production, and the, both individually and simultaneously, xylan and lignosulfonate co-production, using sugarcane as the feedstock. For this purpose, seven scenarios were defined, including the 1G ethanol production and its integration with the 2G ethanol production, followed by xylan and lignosulfonates co-production, both individually and simultaneously. Two extraction methods were considered for the scenarios involving xylan production: biologically (enzymatic) and chemically (sodium hydroxide). The scenarios were simulated using the Aspen Plus® software, obtaining mass and energy balance data and conducting the economic sustainability assessment. The minimum selling price (MSP) for xylan was calculated through an incremental analysis. Anhydrous ethanol production and surplus electricity yields varied from 81.1 to 105.87 L/TC and 83 to 189.2 kWh/TC, respectively. Xylan and lignosulfonates had yields ranging from 8.1 to 98.3 kg/TC and 8.5 to 15.6 kg/TC, respectively. The xylan individual co-production in the 1G2G biorefinery showed a 2.17% and 17.5% reduction in ethanol yield and a 0% and 39.5% increase in surplus electricity for enzymatic and chemical extraction, respectively. Burnt bagasse fraction was significantly higher when the chemical route was employed for xylan production, as a result in higher energy consumption. Lignosulfonates co-production in the 1G2G biorefinery exhibited similar behavior. However, simultaneous co-production scenarios with xylan and lignosulfonates demonstrated greater advantages over individual scenarios. Regarding investment costs, the xylan enzymatic production was almost 4.5 times higher than the xylan obtained chemically. In the scenario where the internal rate of return (IRR) corresponded to 12% per year (net present value (NPV) = 0), the xylan MSP was R\$0.35 and R\$4.38 for enzymatic and chemical production, respectively. Approximately 13.22% annual IRR was achieved for lignosulfonate co-production, accompanied by R\$92 million NPV. However, better economic prospects were achieved when there were simultaneous co-production bioproducts, resulting in 77% and 14% reductions in MSP for enzymatic and chemical xylans, respectively. The contribution of xylan and lignosulfonate co-production in biorefineries with 1G2G ethanol integrated production, utilizing the alkaline sulfite method as biomass pretreatment, was evident. Better economic performance can be achieved by integrating co-products with higher added value, which results also in fostering the bioeconomy. Furthermore, the analysis allowed the technological bottlenecks identification, as well as the operational goals definition, to be addressed in future research.

Keywords: Biorefinery. Xylan. Lignosulfonate. Sugarcane. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos biocombustíveis e respectivas gerações	20
Figura 2 – Principais macroetapas do processo de produção de etanol 2G a partir de cana-de-açúcar	22
Figura 3 – Representação da atuação sinérgica das enzimas para degradar celulose	23
Figura 4 – Representação da estrutura da biomassa lignocelulósica	24
Figura 5 – Representação da cadeia linear da celulose.....	24
Figura 6 – Componentes monoméricos da fração hemicelulósica da biomassa vegetal	25
Figura 7 – Representação estrutural da lignina e suas unidades constituintes.....	26
Figura 8 – Comportamento da lignina e hemicelulose da parede celular de biomassa sob o efeito da variação de pH na etapa de pré-tratamento. A) Parede celular não tratada B) Parede celular durante ou após tratamento	28
Figura 9 – Representação da estrutura da hemicelulose	31
Figura 10 - Produtos obtidos a partir da hemicelulose e de sua despolimerização ...	34
Figura 11 – Princípios básicos de uma biorrefinaria	38
Figura 12 – Representação esquemática do conceito de biorrefinaria.....	39
Figura 13 – Levantamento de artigos científicos publicados entre o ano de 2015-2021 a respeito dos softwares de simulação de processos mais utilizados nos processos de engenharia.....	42
Figura 14 – Diagrama de bloco simplificado das principais etapas dos cenários ¹ de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção integrada de etanol (1G e 2G), eletricidade, xilana (via química ou enzimática) e lignossulfonatos	54
Figura 15 – Diagrama de bloco do processo de extração de xilana pelo método químico-alcálico considerado para simulação no programa Aspen Plus®	57
Figura 16 – Diagrama de bloco do processo de extração de xilana pelo método enzimático considerado para simulação no Aspen Plus®	58
Figura 17 – Fluxograma de simulação do cenário de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção de etanol 1G/2G, eletricidade e xilana	67

Figura 18 – Fluxograma simulado da hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, cofermentação do licor C ₅ C ₆ , além das etapas correspondentes à produção de xilana (extração e purificação) por via química.....	69
Figura 19 – Fluxograma simulado da hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, cofermentação do licor C ₅ C ₆ , além das etapas correspondentes à produção de xilana (extração e purificação) por via enzimática.....	70
Figura 20 – Fluxograma de simulação do cenário de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção de etanol 1G/2G, eletricidade, xilana e lignossulfonato.	71
Figura 21 – Fluxograma simulado da hierarquia LIGNOSUL, que representa as etapas de reação e concentração correspondentes à produção do lignossulfonato.....	73
Figura 22 – Análise de investimento de capital fixo (CAPEX) dos cenários de biorrefinarias 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos. A) investimento total 1G2G por cenários; B) distribuição dos investimentos 1G por seções predefinidas do processo produtivo; C) distribuição dos investimentos 2G por seções predefinidas do processo produtivo.....	76
Figura 23 – Balança comercial (importações e exportações) do lignossulfonato no período de jan/2000 a jun/2023.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de pré-tratamentos alcalinos	29
Tabela 2 – Métodos de extração de hemicelulose	32
Tabela 3 – Efeitos dos métodos de extração de hemicelulose	33
Tabela 4 – Cenários propostos para a simulação dos modelos de biorrefinarias	52
Tabela 5 – Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de extração de xilana pelo método químico e enzimático	59
Tabela 6 – Principais parâmetros adotados na simulação para produção de lignossulfonato.....	60
Tabela 7 – Dados econômicos usados para calcular as despesas de capital (investimentos) e as despesas operacionais do sistema de ultrafiltração na subárea de produção de xilana por via enzimática	63
Tabela 8 – Principais parâmetros financeiros para avaliação econômica.....	65
Tabela 9 – Rendimento dos produtos da biorrefinaria por tonelada de cana-de-açúcar e da fração percentual de bagaço queimado	74
Tabela 10 – Resultados econômicos dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos	81
Tabela 11 – Participação dos produtos na receita financeira dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos.....	82
Tabela 12 – Receita financeira anual dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos cujo o valor presente líquido é nulo..	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G	Primeira geração
1G2G	Primeira e segunda geração
2G	Segunda geração
BVC	Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar
C12	Sacarose
C5	Pentose
C6	Hexose
CAPEX	<i>Capital expenditure</i> (despesas de capital)
CHP	Cogeração de vapor e eletricidade
EH	Hidrólise Enzimática
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation and Optimization</i>
IRR	<i>Internal Rate of Return</i>
MSP	<i>Minimum Selling Price</i>
NPV	<i>Net Present Value</i>
OPEX	<i>Operational expenditure</i> (despesas operacionais)
PMV	Preço mínimo de venda
PT	Pré-tratamento
TC	Tonelada métrica de colmo de cana-de-açúcar
TIR	Taxa interna de retorno
TMA	Taxa mínima de atratividade
VPL	Valor presente líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	Biocombustíveis: produção de etanol e as principais etapas envolvidas	20
2.2	Composição dos materiais lignocelulósicos	23
2.3	Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.....	26
2.3.1	Pré-tratamento alcalino.....	27
2.4	Hemicelulose, métodos de isolamento e potenciais aplicações.....	31
2.5	Biorrefinarias e Bioprodutos: modelos sustentáveis de produção.....	37
2.6	Simulação e avaliação de sustentabilidade de bioprocessos	40
2.7	Avaliação econômica de biorrefinarias: os aspectos relacionados à produção de etanol e à integração de bioproduto em sua cadeia produtiva.....	43
3	OBJETIVOS	51
4	METODOLOGIA.....	52
4.1	Definição dos cenários	52
4.2	Síntese e simulação dos cenários de biorrefinarias	54
4.3	Área de produção 1G (preparo e extração da matéria-prima) e sistema de cogeração de energia.....	55
4.4	Área de produção 2G e subáreas de produção dos bioprodutos.....	55
4.4.1	Subárea de produção: xilana.....	56
4.4.2	Subárea de produção: Lignossulfonato	60
4.5	Áreas de fermentação, destilação e retificação.....	61
4.6	Avaliação econômica.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Síntese e simulação dos cenários.....	67
5.2	Resultados de balanço de massa e energia obtidos com a simulação dos cenários.....	72

5.3	Avaliação de investimentos, econômico-financeira e possibilidades mercadológicas.	75
5.3.1	Análise de Investimentos dos cenários de biorrefinarias	75
5.3.2	Análise econômica das biorrefinarias e possibilidades mercadológicas dos bioprodutos	79
6	CONCLUSÕES	92
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A exploração sustentável de recursos biológicos para produção de bens e serviços centra-se no que se denomina de bioeconomia. Para o futuro da humanidade, faz-se necessário que este mercado econômico seja crescente e ofereça soluções nas áreas sociais, econômicas e ambientais, considerando seu importante papel na economia de baixo carbono, ou seja, na substituição das fontes não renováveis por alternativas renováveis. De fato, a transição de uma economia que utiliza fontes não renováveis para uma bioeconomia não é uma tarefa fácil e exige grandes esforços, incluindo as áreas de pesquisa, industrial e governamental, com políticas públicas estratégicas.

Com o aumento da industrialização e da população, há mais demandas energéticas, que é uma das grandes preocupações mundiais. Sabe-se que o setor de transportes e de energia são responsáveis por uma parcela significativa da produção de gases de efeito estufa, sendo os combustíveis fósseis os principais atores neste cenário. A sua substituição na matriz energética por uma fonte alternativa é fundamental e, para isso, os biocombustíveis - em especial o etanol - têm se destacado, apresentando características econômica e ambiental positivas.

É notório que as biorrefinarias tiveram seu crescimento e desenvolvimento como uma alternativa sustentável para substituir os recursos fósseis na obtenção de produtos petrolíferos, ou dependentes do petróleo como matéria-prima. Conseqüentemente, com esta abordagem, possibilita-se agregar valor à biomassa vegetal e/ou resíduos por meio de uma produção sustentável contribuindo, assim, para o fomento da bioeconomia.

A sustentabilidade em toda a cadeia de valor é uma consideração principal quando se busca o estabelecimento de biorrefinarias. Parte-se do princípio que ao se implementar uma biorrefinaria, independentemente do tipo de conceito, possa-se fornecer/obter produtos ambientalmente superiores e cadeias de produção economicamente lucrativas em comparação aos seus equivalentes convencionais.

No Brasil, o etanol é o biocombustível largamente mais produzido tendo como matéria-prima a cana-de-açúcar, que está inserida no contexto histórico e cultural nacional. São diversas usinas produtoras de etanol principalmente anexadas à produção de açúcar (este etanol é o denominado primeira geração-1G, por ser advindo

da fermentação do caldo da cana). Adicionalmente, vem ganhando espaço no mercado a produção de etanol de segunda geração (2G), ou seja, a partir do material lignocelulósico, no contexto em particular, o bagaço de cana-de-açúcar.

A integração da produção de etanol de primeira e segunda geração (1G2G) já tem sido estudada no intuito de melhorar a atratividade econômica do processo. Entretanto, o biocombustível de segunda geração ainda enfrenta entraves técnicos e gargalos econômicos, apresentando baixa maturidade tecnológica e custos de produção maiores em comparação com a produção convencional.

São diversos os estudos na literatura que descrevem as tecnologias para conversão de biomassa em biocombustíveis e bioprodutos. A escolha do caminho tecnológico é fortemente influente à performance econômica da biorrefinaria e, por isso, é substancial entender as implicações da escolha dos caminhos da tecnologia na viabilidade econômica para que possa haver desenvolvimento das tecnologias para ser comercialmente bem-sucedidas.

A diversificação de produtos, sem dúvida, tem um papel importante na viabilização da produção do etanol de segunda geração em um contexto de biorrefinaria. A grande vantagem das biorrefinarias é a sua adequação para maximizar a valorização dos potenciais estruturais e energéticos da biomassa. Integrar bioprodutos com valor agregado à produção de bioenergias pode melhorar a viabilidade econômica de biorrefinarias e, sobretudo, contribuir para o fomento da bioeconomia. Diante disso, é necessário buscar maneiras de maximizar a performance econômica de biorrefinarias que produzem etanol 1G2G. Em consequência, podem-se encontrar propostas de aproveitamento dos subprodutos e/ou resíduos, bem como geração de novos produtos com maior valor agregado para que no final se alcance maior desempenho econômico-financeiro.

Há na literatura diversas propostas de coprodução de bioprodutos em biorrefinarias integradas 1G2G; entretanto, grande parte não são de contextos brasileiros, que tem como matéria-prima a cana-de-açúcar. Não obstante, a presente pesquisa ocupou-se da avaliação específica a biorrefinaria produtora de etanol 1G e 2G empregando como pré-tratamento da biomassa, nas etapas de segunda geração, o método sulfito alcalino (hidróxido de sódio e sulfito de sódio). Este método produz um licor negro que é, por muitas vezes, descartado (destinado ao tratamento de efluentes). Por outro lado, há trabalhos experimentais na literatura que relatam sua potencialidade de utilização para obtenção de lignossulfonatos (que integrado a uma biorrefinaria 1G2G seria um novo bioproduto na cadeia de produção), porém, nunca houve uma

avaliação do contexto econômico para saber, de fato, a viabilidade da sua coprodução em um cenário como esse. Paralelo a isso, também foi objeto desta pesquisa a proposição de avaliação econômica de cenários com extração de hemicelulose, no caso xilana, também como um novo bioproduto na cadeia de produção integrada 1G2G. Particularmente para este bioproduto, avaliaram-se dois métodos de extração, um de base biológica (enzimático) e outro por via química-alcálica (hidróxido de sódio). Estas estratégias basearam-se em trabalhos que tiveram êxito experimental, mas que careciam de uma perspectiva de viabilidade tecnoeconômica, trazendo retornos aos setores de pesquisa e desenvolvimento para uma possível ampliação de escala e futuramente comercialização em escala industrial.

A simulação de processo é uma ferramenta interessante voltada para quando se deseja esta avaliação. Ela permite avaliar configurações alternativas de processo de maneira relativamente rápida, de modo que seja possível fazer comparação de diferentes configurações/cenários, como também mensurar os impactos em todo o processo. Efetivamente, torna-se inviável alcançar resultados dessa magnitude em escala experimental, em particular no setor de pesquisa, desenvolvimento e inovação. Por meio da simulação, obtêm-se os balanços de massa e energia do processo que servem de base para que seja realizada a avaliação nas dimensões da sustentabilidade. Por fim, as ferramentas de avaliação econômica tornam-se muito úteis, permitindo avaliar a competitividade econômica das diferentes opções de cenários incipientes existentes, até que se alcance uma produção em escala comercial. O estudo de sustentabilidade econômica em paralelo a trabalhos experimentais traz respostas norteadoras para a continuação da pesquisa e possibilita caminhos para o escalonamento de produção em níveis industriais.

Nesta conjuntura, objetivou-se com esta pesquisa a avaliação tecnoeconômica da coprodução de xilana e lignossulfonatos em biorrefinarias integradas de primeira e segunda geração com produção de etanol (biocombustível) e eletricidade (bioenergia).

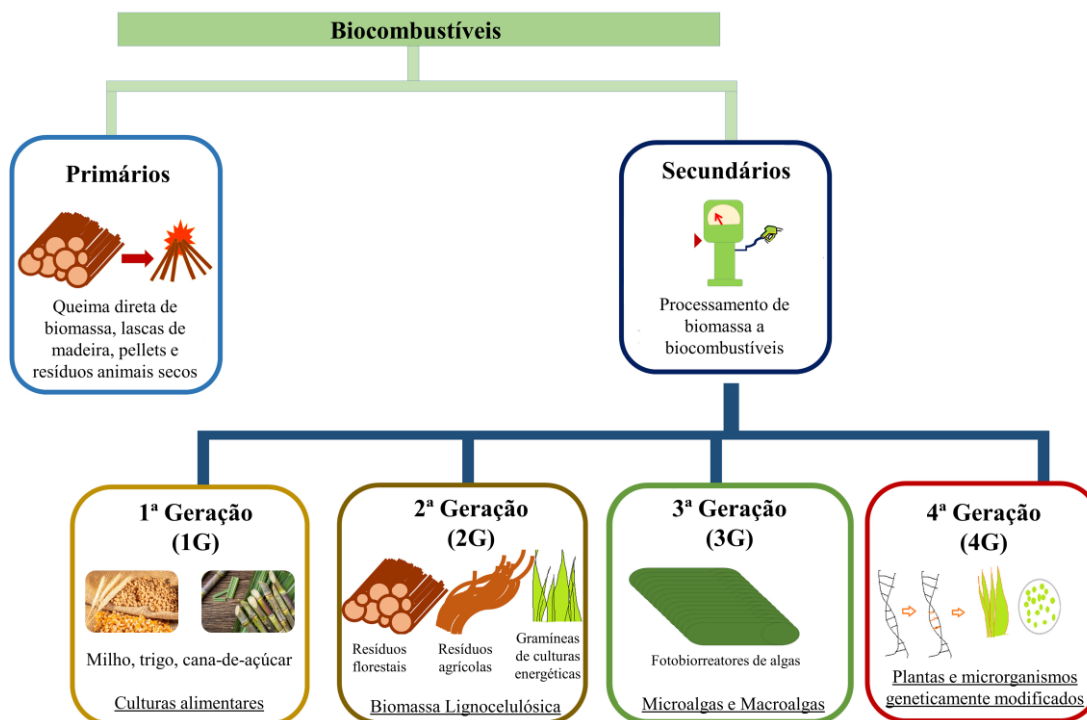
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biocombustíveis: produção de etanol e as principais etapas envolvidas

A queima dos combustíveis fósseis implica diretamente em um aumento da emissão de GEE, incluindo, em especial, o CO₂. A sua substituição por uma fonte alternativa e renovável faz-se necessária para redução destas emissões, além de colaborar para o desenvolvimento de uma economia sustentável e, conseqüentemente, uma matriz energética mais limpa (CRISTÓBAL *et al.*, 2016; SCARLAT *et al.*, 2015; PINTO *et al.*, 2022).

Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de biomassa vegetal de resíduos e subprodutos agroindustriais. Sua produção pode ser classificada em primária e secundária, conforme apresentado na Figura 1. Basicamente, os biocombustíveis primários são assim designados por não necessitar processamento inicial para preparar a matéria-prima, como por exemplo, o uso de lenha para obtenção de energia. Por outro lado, os biocombustíveis secundários necessitam de etapas preliminares, ou seja, de preparo da matéria-prima. São ainda subdivididos em gerações (primeira, segunda, terceira e quarta geração) a depender da matéria-prima e processo empregado (MENEZES; MAIA; CARVALHO, 2017; KUMAR *et al.* 2020).

Figura 1 – Classificação dos biocombustíveis e respectivas gerações



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2020).

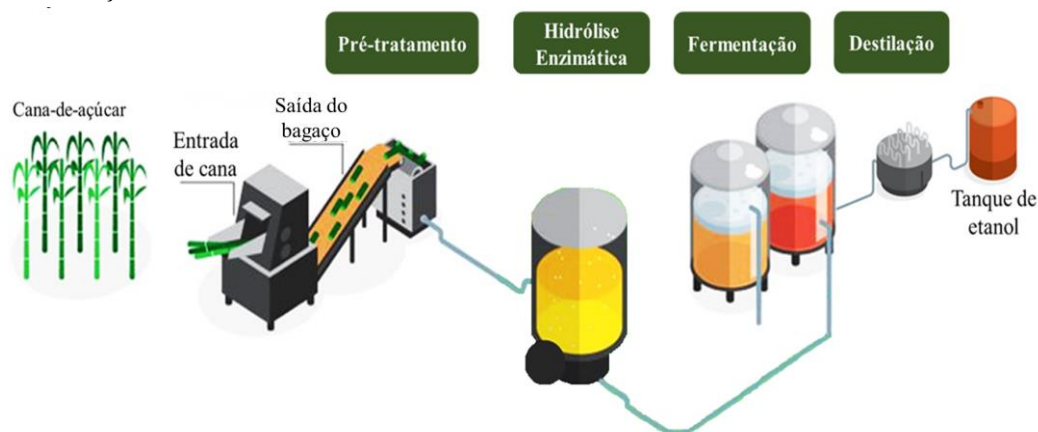
O etanol está entre as fontes alternativas de combustível em substituição aos de origem fóssil. O Brasil e os Estados Unidos são responsáveis por 80% da produção mundial de etanol, sendo os maiores produtores e exportadores, porém empregando matérias primas distintas (MACHADO, 2013; CORREA *et al.*, 2017).

O etanol de primeira geração (1G) já possui tecnologia bem estabelecida e com custos inferiores em relação às outras gerações. A produção brasileira é majoritariamente feita a partir de cana-de-açúcar (matéria-prima sacarina), enquanto nos Estados Unidos utiliza-se o milho (matéria-prima amilácea). No Brasil as instalações industriais podem ter a produção de álcool conjunta à de açúcar (usinas anexas) ou de forma autônoma (destilarias autônomas). Basicamente, o processo de produção de etanol 1G a partir de cana-de-açúcar inicia-se pela colheita da matéria-prima. Esta passará pelas etapas de limpeza e preparação e então será encaminhada às moendas para extração do caldo, gerando duas correntes, o bagaço e o caldo extraído. Geralmente, em usinas 1G, o bagaço é queimado para cogeração de eletricidade e vapor, mas também pode ser estocado e utilizado como matéria-prima para o processo de produção de segunda geração. O caldo extraído é tratado e, quando necessário, concentrado, para que seja feito o preparo do mosto. Feito isso, o mosto é enviado ao processo de fermentação e o fermentado resultante é destilado e desidratado obtendo-se o etanol anidro como produto final (ALBARELLI, 2013; CORREA *et al.*, 2017).

Por outro lado, o etanol de segunda geração (2G) apresenta uma tecnologia emergente, ainda em processo de maturação e consolidação de mercado. Possui um custo de produção superior ao de primeira geração, ainda com vários gargalos no processo que limitam o funcionamento e sua produção em larga escala. Este etanol corresponde ao produzido a partir de materiais lignocelulósicos, como madeira ou resíduos e subprodutos agrícolas e florestais (MATHEW *et al.*, 2016).

Uma vantagem interessante de produzir etanol 2G é o fato de aumentar a disponibilidade deste biocombustível no mercado sem expandir a área agrícola plantada. Considerando a cana-de-açúcar como matéria-prima, a Figura 2 apresenta as principais macroetapas que integram o processo de produção do etanol 2G. Vale a pena ressaltar que as etapas da segunda geração são iniciadas pelo recebimento do bagaço de cana-de-açúcar, seguido do processo de moagem da cana.

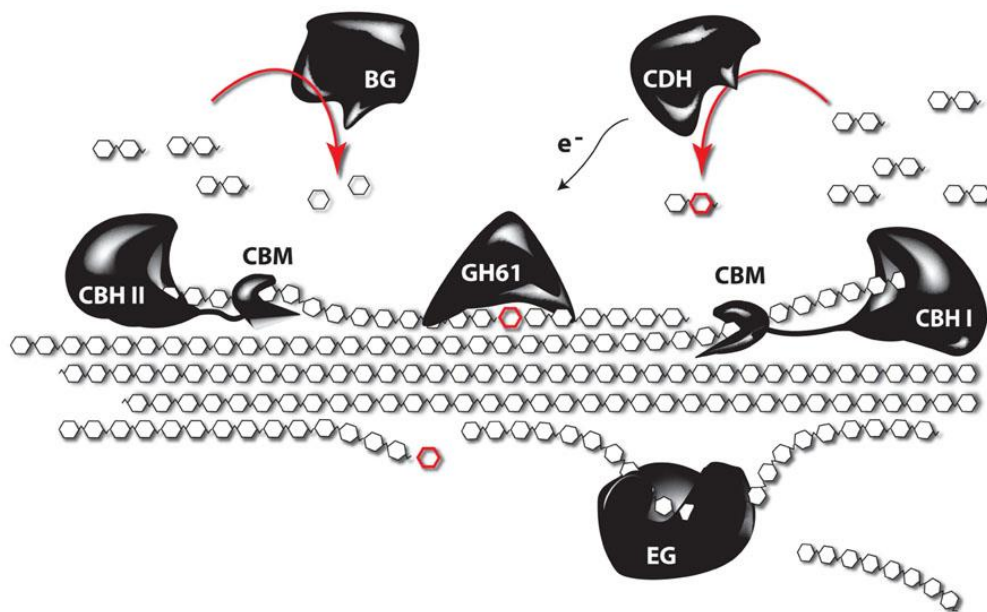
Figura 2 – Principais macroetapas do processo de produção de etanol 2G a partir de cana-de-açúcar



Fonte: Adaptado de Oliveira (2012).

Inicialmente, o bagaço de cana-de-açúcar é encaminhado para a etapa de pré-tratamento realizado com a finalidade de alterar a estrutura da parede celular da biomassa, aumentando a área de superfície e, conseqüentemente, a porosidade do material. Posteriormente, a fração sólida do bagaço pré-tratado é hidrolisada enzimaticamente, ocorrendo a sacarificação do carboidrato presente e liberação dos monossacarídeos (açúcares fermentescíveis). Este processo é realizado por enzimas, majoritariamente da classe de hidrolases, sendo capazes de romper as ligações glicosídicas, e agrupadas de acordo com o seu local de atuação no substrato celulósico. A Figura 3 apresenta a atuação do grupo de enzimas celulolíticas que atuam nesta etapa de hidrólise. Similarmente ao processo 1G, o licor oriundo da etapa de hidrólise enzimática é fermentado a etanol, sendo posteriormente destilado e desidratado para obtenção do etanol anidro (BECHARA *et al.*, 2018; CHEN-GUANG *et al.*, 2019)

Figura 3 – Representação da atuação sinérgica das enzimas para degradar celulose



EG: endoglucanases; CBH: celobiohidrolases; BG: β-glucosidases;
CDH: celobiose desidrogenase; GH61: Glicosil hidrolases família 61

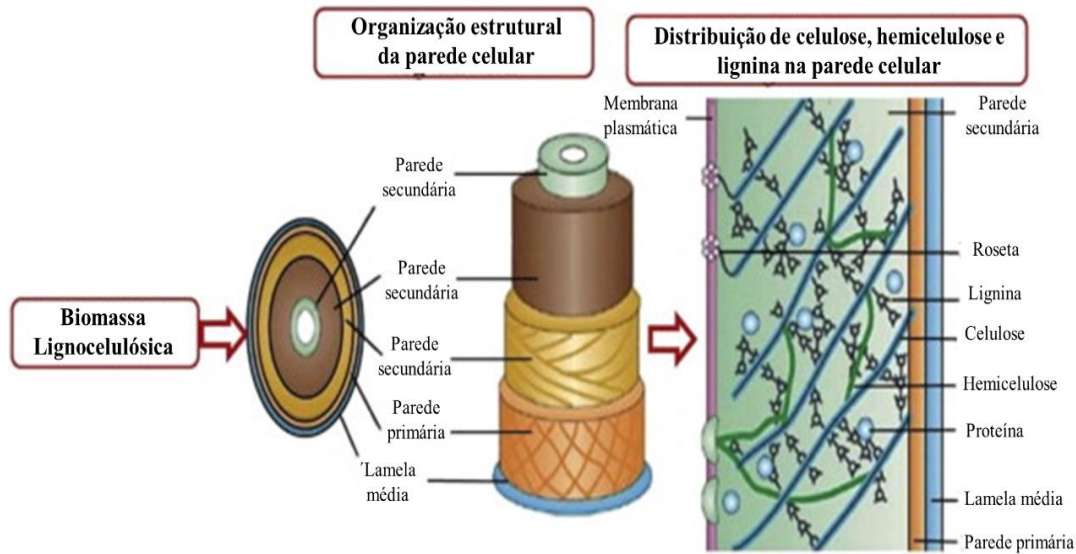
Fonte: Vanholme *et al.* (2013).

A cadeia produtiva do etanol de segunda geração tem sua eficiência associada à recalcitrância do material lignocelulósico, a qual está ligada à composição da matéria-prima utilizada. Alterações composicionais entre biomassas afetam rendimentos finais da produção de etanol, bem como de energia.

2.2 Composição dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por duas frações polissacarídicas: celulose e hemicelulose; e uma fração polifenólica - a lignina, além de outros compostos e minerais. As frações do material constituem-se em uma estrutura fechada, a qual compõe a parede celular do vegetal (RUBIN, 2008; KUMAR *et al.* 2020). Uma estrutura representativa da biomassa lignocelulósica é ilustrada na Figura 4.

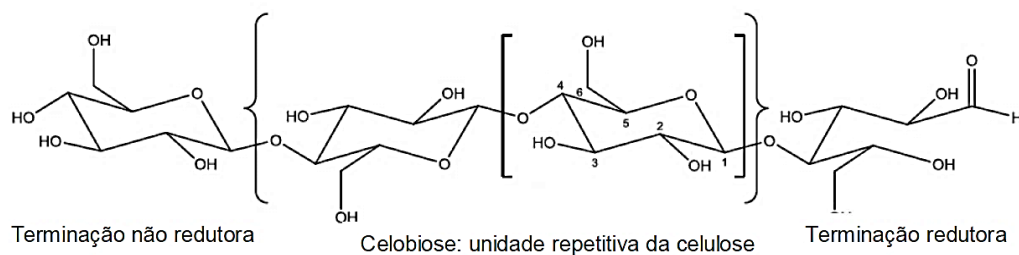
Figura 4 – Representação da estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: Menon; Rao (2012)

A celulose (Figura 5) é o carboidrato mais abundante na natureza, sendo um homopolissacarídeo de cadeia linear constituído por unidades de glicose e tendo como unidade repetitiva a celobiose (dímero de glicose). Está presente em todos os vegetais, desde os mais simples até as árvores mais complexas. O elevado grau de ordenação da celulose resulta em partes desta fração com alta cristalinidade, tendo como consequência elevada resistência ao ataque hidrolítico (SUN; CHENG, 2002; RUBIN, 2008).

Figura 5 – Representação da cadeia linear da celulose.

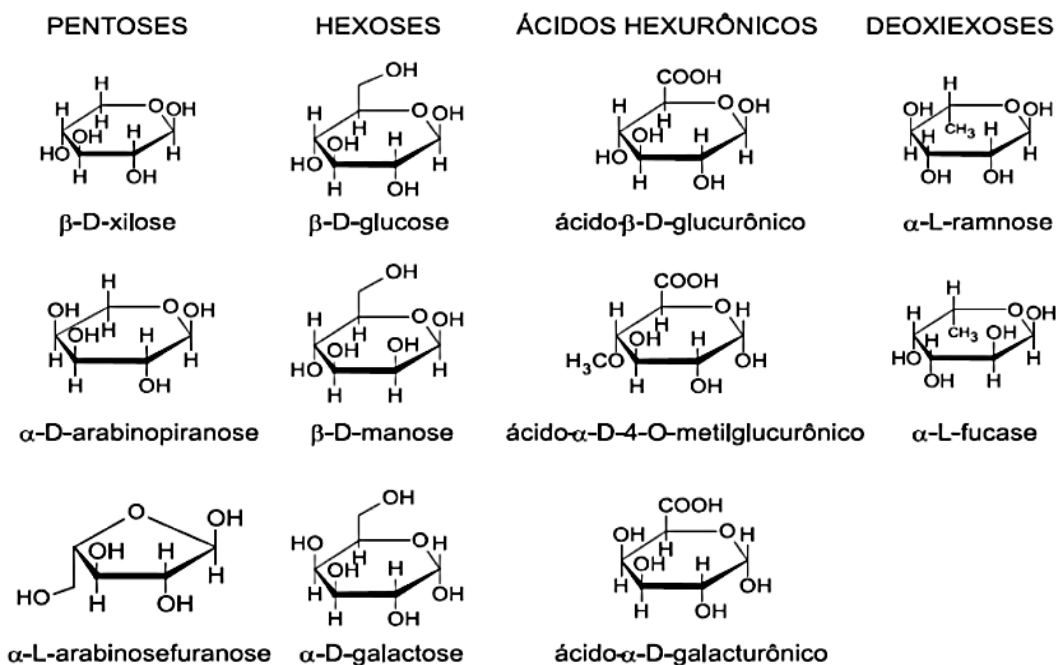


Fonte: Adaptado de Klemm *et al.* (2005).

A hemicelulose apresenta composição heteropolissacarídica, de baixa massa molecular, constituída por vários açúcares, tanto pentoses como hexoses, além de ácidos urônicos e outros componentes (Figura 6), resultando em macromoléculas geralmente ramificadas. A proporcionalidade dos componentes constituintes varia de

acordo com a origem e espécie do vegetal. Além disso, a hemicelulose não contém regiões cristalinas e, portanto, pode ser hidrolisada sob condições mais brandas em comparação à celulose (SUN; CHENG, 2002; KOOTSTRA *et al.*, 2009).

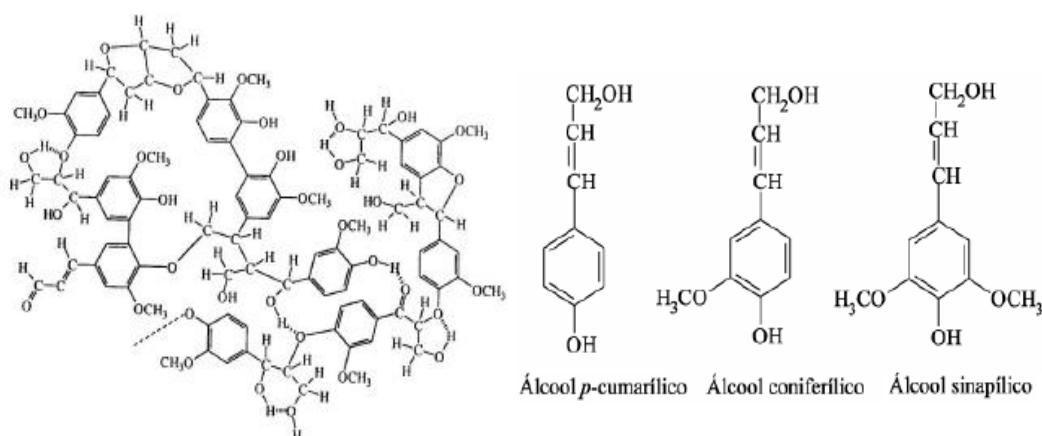
Figura 6 – Componentes monoméricos da fração hemicelulósica da biomassa vegetal



Fonte: Adaptado de Rodrigues; Camargo (2008).

A lignina corresponde a uma fração macromolecular que está associada à celulose e à hemicelulose. Possui estrutura polifenólica (Figura 7) amorfa, composta principalmente por unidades de fenilpropano (LEE, 1997; KUMAR *et al.*, 2020). Por não ser de natureza polissacarídica, não é pretendida para produção de etanol por rota fermentativa. Sua principal função na parede celular é conferir rigidez, impermeabilidade, além de resistência ao ataque de microrganismos, dificultando a acessibilidade enzimática ao tecido vegetal (RUBIN, 2008).

Figura 7 – Representação estrutural da lignina e suas unidades constituintes.



Fonte: Adaptado de Rosa; Garcia (2009); Budziak *et al.* (2004).

2.3 Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica

A primeira macroetapa de um bioprocesso de produção de etanol 2G é o pré-tratamento. Esta etapa é primordial no processo, pois a biomassa lignocelulósica, independentemente do tipo ou origem, possui uma recalcitrância à ação das enzimas hidrolíticas, as quais têm sido empregadas para obtenção de carboidratos monoméricos a partir dos polissacarídeos presentes no material. De fato, a estrutura complexa e fechada da matriz lignocelulósica leva à necessidade de um processamento preliminar para diminuir o efeito das barreiras físicas e químicas que dificultam e, conseqüentemente, diminuem o rendimento da etapa subsequente de hidrólise enzimática (LYND *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2011; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Por isso, estudos têm mostrado que o pré-tratamento é a fase com maior significância e determinante no processo de obtenção de bioproduto a partir de lignocelulósicos (YANG; WYMAN, 2008; MASARIN *et al.*, 2011; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Diante disso, os principais objetivos do pré-tratamento incluem aumentar a porosidade da parede celular e melhorar a digestibilidade e acessibilidade das enzimas durante a sacarificação.

Para a realização do pré-tratamento, podem ser empregados métodos químicos, físicos, biológicos ou a combinações destes. Embora diversos métodos já tenham sido desenvolvidos, não há um universal tecnicamente e economicamente viável. A escolha de um pré-tratamento pode ter um impacto significativo nos custos da biorrefinaria e na maioria das outras decisões de processamento, incluindo seleção de matérias-primas, seleção de enzimas e microrganismos e aplicações de tratamento de resíduos

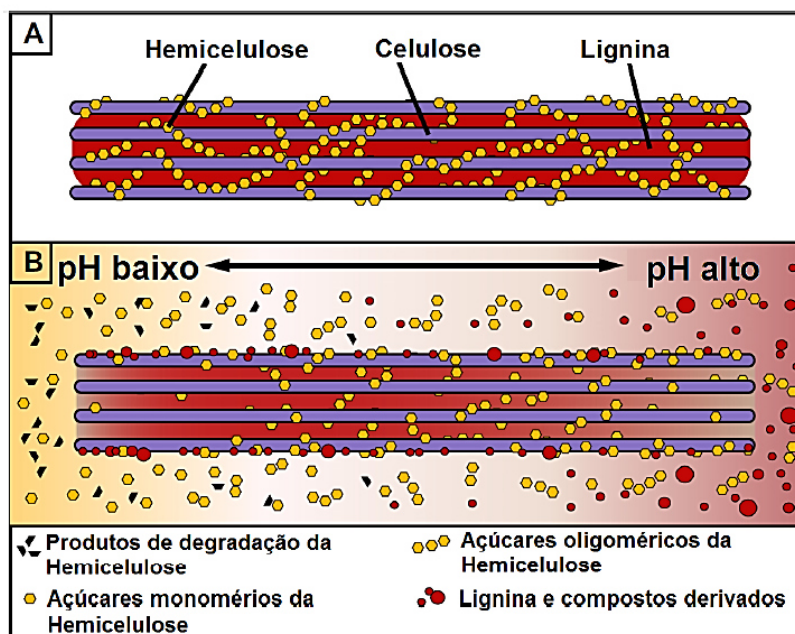
(YANG; WYMAN, 2008; GARLOCK *et al.*, 2011). Para que seja feita uma escolha ideal, algumas características desejáveis devem ser levadas em consideração, incluindo elevada eficiência, baixo custo de capital e operacional, baixa degradação de açúcares, não formação de inibidores (compostos tóxicos), mínimo uso de reagentes químicos e baixa demanda de energia/água, bem como evitar a geração de resíduos e corrosão dos equipamentos (MOSIER *et al.*, 2005; TAHERZADEH; KARIMI, 2008; MACHADO, 2013). Sem dúvidas, a decisão não é uma tarefa simples, uma vez que há inúmeras opções de pré-tratamento e cada uma com vantagens e desvantagens; no entanto, a decisão também deve ser guiada pelo tipo de matéria-prima empregada no processo e o produto a ser obtido.

No tocante ao escopo desta tese, considerou-se emprego do pré-tratamento alcalino, o qual é ideal para solubilização da lignina e extração da hemicelulose em forma macromolecular. Sendo assim, ênfase foi dada a uma revisão da literatura mais detalhada com relação a este pré-tratamento químico.

2.3.1 Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino destaca-se por apresentar características desejáveis quando comparado a outros pré-tratamentos químicos (por exemplo, o ácido). Empregam reagentes químicos e são realizados sob condições mais suaves (em alguns casos até em temperatura ambiente), eliminando ou reduzindo a necessidade de materiais caros e projetos especiais para lidar com a corrosão e condições severas de reação. Sua atuação dá-se, principalmente, por meio da atuação dos reagentes alcalinos sobre a lignina, transformando-a em formas solúveis (KIM *et al.*, 2016). O álcali causa o “inchamento” da biomassa, levando a um aumento da área superficial interna, uma redução na cristalinidade e rompimento das ligações estruturais entre lignina e carboidratos, aumentando a porosidade do material (SUN; CHENG, 2002; BALAT, 2011). Devido à maior solubilização da lignina, o rendimento da digestibilidade enzimática da celulose (etapa comumente subsequente ao pré-tratamento) é aumentada. Este tipo de método também se torna interessante quando se tem o propósito de obter hemicelulose na forma macromolecular, diferente do método com emprego de reagentes ácidos que resultam, majoritariamente, em açúcares monoméricos (ALVIRA *et al.*, 2010; SPORCK *et al.*, 2017), conforme mostrado esquematicamente na Figura 8.

Figura 8 – Comportamento da lignina e hemicelulose da parede celular de biomassa sob o efeito da variação de pH na etapa de pré-tratamento. A) Parede celular não tratada B) Parede celular durante ou após tratamento



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

Um dos maiores fatores limitantes que esse método pode apresentar é o elevado custo dos reagentes; no entanto, trabalhos na literatura já mostram que é possível recuperar e reutilizar estes reagentes químicos em alguns dos métodos de pré-tratamento alcalino (ZHU *et al.*, 2009; MESQUITA *et al.*, 2016). Ainda no tocante à reutilização do reagente, Terán-Hilares *et al.* (2016), utilizando hidróxido de sódio, buscou reutilizar o licor negro em sucessivos pré-tratamentos, mostrando que há possibilidade de fazer este reciclo com eficiência e, conseqüentemente, reduzir o custo do processo.

Para este tipo de pré-tratamento vários reagentes alcalinos podem ser empregados. Entre estes, incluem-se o hidróxido de sódio (TERÁN-HILARES *et al.*, 2016), hidróxido de cálcio (CHANG *et al.*, 2001), hidróxido de amônio (PRIOR; DAY, 2008) e carbonato de sódio (KAUR; PHUTELA, 2016). Utilizam-se também combinações com outros reagentes, como hidróxido de sódio com peróxido de hidrogênio (SAHA; COTTA, 2007) e sulfito de sódio com hidróxido de sódio (MENDES *et al.*, 2013). A Tabela 1 mostra uma comparação das características de processo com os reagentes mais empregados para pré-tratamento alcalino.

Com relação ao método de sulfito alcalino, este foi por muito tempo empregado em madeiras para produção de polpas celulósicas, sendo seu uso reduzido pela

introdução do processo denominado de polpação Kraft, por este apresentar algumas vantagens como melhores propriedades mecânicas da polpa, recuperação de produtos químicos e menor gasto de energia e tempos de cozimento (MENDES *et al.*, 2011).

Tabela 1 – Comparação de pré-tratamentos alcalinos

Descrição	NH ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂
Pressão	Alta	Baixa	Baixa	Baixa
Temperatura	Alta	Baixa	Alta	Baixa
Carregamento Químico	15-30% aquoso ou gás	1-5%	5-15%	0,1g Ca(OH) ₂ /g sólido
Processo Recuperação	Evaporação simples e requerimento de alta pressão no equipamento	Processo Kraft, alto custo	Processo Kraft parcial, baixo custo	Carbonatação de CO ₂ , baixo custo
Corrosividade	Baixa	Alta	Média	Baixa
Vantagens	Alta seletividade (deslignificação) e retenção de carboidratos Eliminação da etapa de destoxificação Alta eficiência de fermentação por causa da ausência de tóxicos e inibidores			

Fonte: Adaptado de Kim *et al.* (2016)

Quando se emprega sulfito simultaneamente ao reagente alcalino (por exemplo, hidróxido de sódio) na etapa de pré-tratamento da biomassa, há uma sulfonação da lignina residual, o que traz benefícios para a hidrólise enzimática (etapa subsequente). A lignina sulfonada residual no material pré-tratado apresenta menor adsorção improdutiva de celulasas em comparação com a lignina hidrofóbica original (ZHU *et al.*, 2009; MENDES *et al.*, 2013). Assim, as principais vantagens deste método são a alta deslignificação e retenção de polissacarídeos, além da sulfonação parcial da lignina (MESQUITA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018). Tavares *et al.* (2018) acrescentam que, em razão deste método de pré-tratamento ser praticado industrialmente (no segmento de papel e celulose), maquinaria e equipamentos estão disponíveis em escala industrial no mercado, reduzindo barreiras tecnológicas para comercialização.

O método sulfito alcalino tem sido avaliado na literatura por diversos autores para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, seja para obtenção de

biocombustíveis, seja para outros bioprodutos. Liu *et al.* (2015), por exemplo, realizaram um estudo de otimização do pré-tratamento com sulfito alcalino em palha de milho, alcançando um rendimento de hidrólise enzimática de 74,73%, além de lignina dissolvida na forma de lignossulfonato (um potencial co-produto de alto valor agregado). Ademais, concluíram que o pré-tratamento com sulfito alcalino para a conversão da palha do milho em açúcares fermentáveis é um processo adequado. Em outro trabalho, Bu *et al.* (2012) também reportaram sucesso, obtendo elevadas conversões de hidrólise do material pré-tratado com sulfito alcalino, além de aumento da sulfonação e solubilização da lignina, porém empregando sabugo de milho como matéria-prima. Em outro trabalho, Yang *et al.* (2017) observaram uma excelente digestibilidade enzimática realizando pré-tratamento sulfito alcalino em Pennisetum híbrido. Adicionalmente, também reportaram que o pré-tratamento sulfito alcalino reduziu a proporção de lignina e aumentou a de carboidratos na superfície do híbrido, além de reduzir a adsorção improdutiva das enzimas devido à sulfonação da lignina.

Empregando bagaço de cana-de-açúcar, Mendes *et al.* (2011) utilizaram o pré-tratamento químico-mecânico em meio sulfito alcalino e mostraram uma conversão de 85% da celulose de amostras pré-tratadas, com remoção em cerca de 50% da lignina e 33% da hemicelulose. Trabalhando com a mesma matéria prima, Mesquita *et al.* (2016) empregaram o método sulfito alcalino visando a aumentar a digestibilidade enzimática para produção de etanol. Foram empregados Na_2SO_3 e NaOH na proporção de 2:1, sendo usadas cargas químicas variando de 4 a 8% m/m Na_2SO_3 em relação à biomassa presente. Os autores reportaram que o aumento na carga de reagentes do processo sulfito alcalino diminuiu o teor de lignina no material pré-tratado em até 35,5% (para maior carga química). Maior rendimento de glicose durante a hidrólise enzimática foi obtido em função da severidade do pré-tratamento, sendo o rendimento máximo de glicose de 64% (maior carga química). Tavares *et al.* (2018), por sua vez, empregaram pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com 5% NaOH e 10% Na_2SO_3 a 140-160°C por 30-60min. Com isso, obtiveram elevada remoção de lignina (43-77%), com parcial extração de xilana (até 25 % em massa), além de alto rendimento de glicose (até 80%).

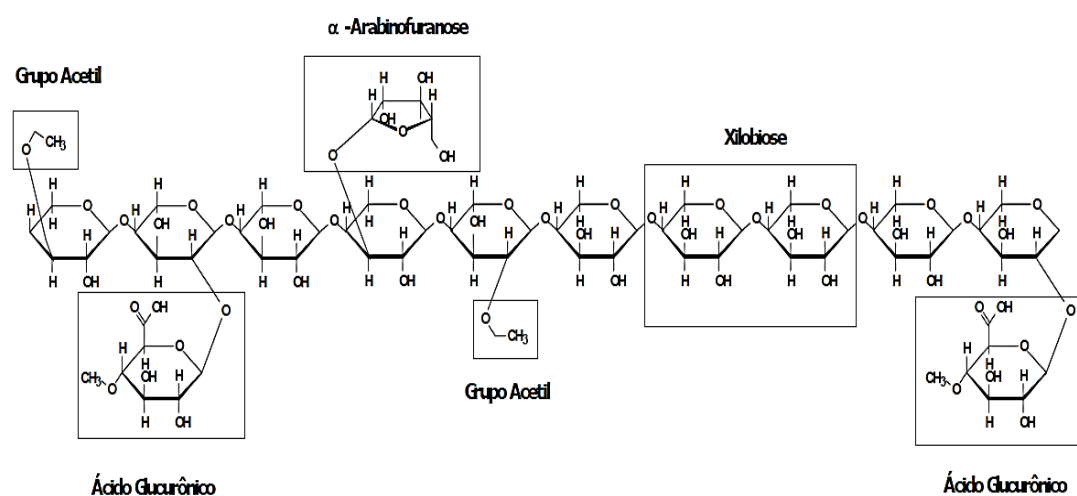
Com finalidade de buscar novos conceitos de biorrefinaria de cana-de-açúcar, Sporck *et al.* (2017) estudaram a extração de xilana em sua forma macromolecular empregando pré-tratamento sulfito alcalino no material lignocelulósico. Ficou claro pelos resultados dos autores que pré-tratar a biomassa com reagentes do processo sulfito alcalino contribuiu para a extração da hemicelulose na forma macromolecular,

dado vez que os reagentes praticamente não hidrolisaram o polissacarídeo em monômeros. Este resultado é importante, uma vez que a obtenção de xilana amplia possibilidades de uso da hemicelulose presente no material, considerando suas aplicações em diferentes setores industriais.

2.4 Hemicelulose, métodos de isolamento e potenciais aplicações

A fração hemicelulósica (Figura 9) corresponde a um grupo de macromoléculas complexas em termos de componentes e estrutura molecular, de baixa massa molecular, que representam cerca de 15-45% do material lignocelulósico (massa seca). Sua composição consiste, principalmente, de resíduos de pentoses, hexoses e ácidos urônicos, podendo conter grupos acetil e metil, variando conforme a origem do material. Sua classificação é dada de acordo com o carboidrato predominante na cadeia principal e na ramificação lateral (DELGENES; MOLETTA; NAVARRO, 1988; HARMSSEN *et al.*, 2009; KOOTSTRA *et al.*, 2009).

Figura 9 – Representação da estrutura da hemicelulose



Fonte: Betancur (2010).

A hemicelulose, por apresentar uma estrutura aberta, tem a difusão do catalisador facilitada dentro da cadeia polimérica, o que aumenta o rendimento das reações de hidrólise. Este fato, associado à sua estrutura heterogênea e baixo grau de polimerização, faz com que este constituinte da biomassa seja atrativo para uso em processos químicos ou fermentativos (ZHANG, 2008; BAJPAI, 2013).

A extração de hemicelulose a partir de biomassa vegetal é um passo essencial para a produção de uma ampla gama de combustíveis, biomateriais e químicos

(FARHAT *et al.*, 2017a; AJAO *et al.*, 2018). Muitos métodos eficazes e diferentes têm sido descritos na literatura para extração e isolamento da hemicelulose, seja de material lenhoso ou não lenhoso. Esses métodos de extração podem incluir tratamento com peróxido alcalino (DONER; HICKS, 1997), aquoso (água quente líquida) (SASKA; OZER, 1995), micro-ondas (PALM; ZACCHI, 2003), vapor (AZHAR *et al.*, 2015), líquido iônico (FROSCHAUER *et al.*, 2013), extração alcalina (com NaOH) (SPORCK *et al.*, 2017; ORIEZ *et al.*, 2019) e enzimas (KUMAR; CHRISTOPHER *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2019). A Tabela 2 mostra uma comparação entre os métodos de extração de hemicelulose, apresentando as diferentes condições e resultados que podem ser alcançados.

Tabela 2 – Métodos de extração de hemicelulose

Métodos de extração	Biomassa	Condições	Rendimento^a (%)	M_m (g/mol)
Autohidrólise	Palha de milho	180 °C	100	1267
Alcalino	Switchgrass	10% NaOH, 50°C	76-96	85700
Micro-ondas	Picea	200 °C, 5 min	70	3400
Ácido diluído	Populus	0,5-1% ácido sulfúrico, 160-220 °C	90	Açúcares monoméricos

^a Porcentagem de rendimento de hemicelulose extraída por cada método relativo à quantidade inicial de hemicelulose na biomassa

Fonte: Adaptado de Farhat *et al.* (2017b)

A decisão sobre qual método usar para a extração de hemicelulose é altamente dependente da aplicação final da hemicelulose recuperada (Tabela 3) (BRIENZO; SIQUEIRA; MILAGRES *et al.*, 2009). Por exemplo, para produção de etanol é ideal que toda a hemicelulose seja hidrolisada à forma monomérica dos açúcares e assim empregam-se tratamentos como o uso de ácidos (VASCONCELOS, 2017). Por outro lado, quando se deseja utilizar a forma oligomérica ou polimérica dos componentes da hemicelulose, a técnica que apresenta o melhor resultado é a extração alcalina, associada ou não a uma etapa de caráter deslignificante (clorito de sódio, ultrassom ou micro-ondas) (PENG *et al.*, 2012; PENG; SHE, 2014).

Tabela 3 – Efeitos dos métodos de extração de hemicelulose

Métodos de extração	Forma da hemicelulose recuperada	Formação de produtos de degradação de açúcares	Custos e riscos ambientais
Autohidrólise	Oligomérica	Baixa quantidade	Barato e baixo risco ambiental
Alcalino	Polimérica	Baixa quantidade	Mais barato que o ácido diluído, mas com alto risco ambiental considerável
Explosão a vapor	Oligomérica	Baixa quantidade	Barato e baixo risco ambiental
Ácido diluído	Monomérica	Alta quantidade	Caro e problemas na eliminação de resíduos

Fonte: Adaptado de Farhat *et al.* (2017b)

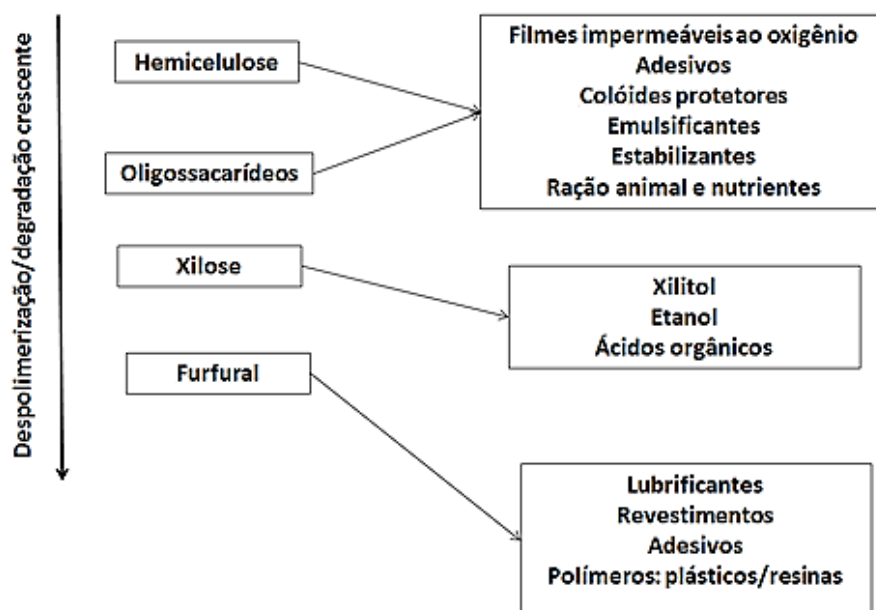
Sixta e Schild (2009) mostraram que, quando se utiliza tratamento alcalino, as cadeias de xilanas são preservadas com maior massa molar, diferentemente de outros tratamentos, como ácidos, os quais despolimerizam grande parte da hemicelulose, resultando em monômeros. Após a extração, a hemicelulose se encontra em solução e, então, passa por um processo de recuperação, sendo os mais comuns a precipitação com etanol (PENG *et al.*, 2009), a precipitação com sulfato de amônio (CYRAN; SAULNIER, 2007) e a cromatografia de troca aniônica (SUBBA RAO; MURALIKRISHNA, 2006). No caso do trabalho de Oriez *et al.* (2019), o processo de recuperação da hemicelulose foi baseado em ultrafiltração com membrana. Neste trabalho, os autores realizaram um tratamento alcalino leve (NaOH 1,5% m/v) em bagaço de cana-de-açúcar, com relação sólido:líquido de 1:20 a 60 °C por 6 h, produzindo um extrato composto de hemiceluloses, lignina, monômeros fenólicos e ácido acético. O maior êxito na purificação deste extrato foi quando empregaram ultrafiltração com membrana de fibra oca de 10 kDa, sendo o retentado composto por hemicelulose e lignina e o permeado por sais, monômeros fenólicos e ácido acético.

O emprego de enzimas em processos de isolamento da hemicelulose a partir de biomassa lignocelulósica também tem sido estudado ultimamente. Alternativas que objetivam reduzir o emprego de reagentes químicos nos processos são de grande valia

quando se visa a fomentar a bioeconomia e a sustentabilidade do processo, sobretudo obtendo-se um produto final mais puro, i.e., com menor teor de contaminantes (HAKALA *et al.*, 2013; SPORCK *et al.*, 2017). Corroborando, Santos *et al.* (2019) elencaram que, com o uso de enzimas auxiliando a extração de hemicelulose, as principais vantagens sobre os outros métodos são o não requerimento de altas cargas alcalinas, não produção de subprodutos indesejáveis e não requerimento de equipamentos específicos para reação, além do alto grau de pureza final.

No que concerne às aplicações da hemicelulose, estas são muito diversificadas, a depender da forma molecular em que é recuperada. Os produtos da hidrólise da fração de hemicelulose constituem-se em uma mistura de açúcares, principalmente, no caso do bagaço de cana-de-açúcar, a xilose. Uma aplicação tradicional é a produção de furfural, um solvente bastante reativo, utilizado, por exemplo, nas indústrias farmacêuticas para purificação de óleos minerais, além de outras moléculas (PEREIRA JR *et al.*, 2008). Alternativamente, quando utilizada em sua forma monomérica, a xilose pode ser hidrogenada a xilitol, um edulcorante com características anticariogênicas, utilizado em produtos odontológicos, farmacêuticos e alimentícios (MUSSATTO; ROBERTO, 2002; QUEIROZ *et al.*, 2022). Não obstante, a hemicelulose também pode ser aproveitada em sua forma oligomérica ou macromolecular. A Figura 10 relaciona alguns dos diversos produtos que podem ser obtidos a partir da hemicelulose e de sua despolimerização.

Figura 10 - Produtos obtidos a partir da hemicelulose e de sua despolimerização



Fonte: Zhang (2008).

A xilana presente na hemicelulose é um biopolímero com vasto potencial de aplicações devido à sua afinidade hidrofílica. Este biopolímero permite criar matriz permeável a substâncias oleofílicas, assim como também possui propriedades diferenciadas como alta transmitância luminosa e baixa permeabilidade ao oxigênio e aroma, o que torna a xilana um substrato interessante para várias aplicações (PINALES-MÁRQUEZ *et al.*, 2021)

Trabalhos na literatura reportam potenciais aplicações industriais de uso da hemicelulose para produção de produtos com valor agregado que incluem hidrogéis, termoplásticos, revestimentos e aditivos na fabricação de papel, aplicações farmacêuticas como transportadores de drogas, nutrição e tecnologia de alimentos, novos materiais para embalagem e aplicações de cosméticos (GABRIELII *et al.*, 2000; JAIN *et al.*, 2000; FREDON *et al.*, 2002; DEUTSCHMANN; DEKKER, 2012; PITKÄNEN *et al.*, 2008; MIKKONEN; TENKANEN, 2012; RAMOS *et al.*, 2017; FARHAT *et al.*, 2017a; AJAO *et al.* 2018; SANTOS *et al.*, 2019). Uma das maiores limitações relatada na literatura para aplicação mais ampla da hemicelulose em produtos de interesse é a sua alta solubilidade em água, o que muitas vezes leva à necessidade de fazer modificações químicas em sua estrutura, tornando-a mais hidrofóbica. A pesquisa de Farhat *et al.* (2017a) aborda uma revisão sobre os derivados hidrofóbicos de hemicelulose ou combinações destas com materiais hidrofóbicos, mostrando as vias mais úteis para alterar o caráter hidrofílico das hemiceluloses e assim ter uma ampla gama de destinação desse polissacarídeo.

Ainda assim, é possível encontrar trabalhos na literatura estudando aplicações da xilana em segmentos de mercado diferentes. Por exemplo, Oliveira (2006) e Oliveira *et al.* (2010) reportaram uma aplicação farmacêutica para a xilana, a qual foi extraída a partir de sabugo de milho com finalidade de desenvolver microcápsulas para liberação de medicamentos em órgãos específicos. Outra finalidade farmacêutica, desta vez com êxito comercial, é o uso de membrana biológica a partir de hemicelulose para curativo de feridas. O Veloderm® é um biofilme (curativo) com uma estrutura polimérica baseada em microfibras de hemicelulose e que se encontra comercializado. A *Medestea Research & Production SpA* é a empresa farmacêutica italiana que distribuiu o Veloderm® no mercado, produto feito a partir de cana-de-açúcar por um processo biotecnológico (FERREIRA *et al.*, 2009; FARHAT *et al.* 2017b).

Na área alimentícia, Hu *et al.* (2009) avaliaram a inserção de hemicelulose como ingrediente funcional adicionado aos produtos de panificação. Tiveram como

resultado uma alta capacidade de ligação de gordura bem como o inchamento (retenção de água), características desejáveis para o desenvolvimento de produtos alimentícios com propriedades dietéticas. Além disso, o produto teve boa aceitação em sua análise sensorial. Por fim, concluíram que a adição de hemicelulose em produtos alimentícios pode contribuir para benefícios à saúde, como a diminuição do colesterol no sangue e a prevenção do câncer de cólon. Em outro trabalho, Reddy e Krishnan (2016) abordaram a extração de xilana de bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilooligosacarídeos (XOS) prebióticos de alta pureza, demonstrando sua eficiente atividade terapêutica quando aplicado a produtos alimentícios.

A xilana também pode ser empregada na indústria de papel e celulose. Foi demonstrado o uso das xilanas no processo de polpação de madeira para fabricação de papel, no qual podem ser utilizadas como agentes de modificação biodegradáveis e renováveis de fibras de celulose, devido à sua afinidade inerente a este polissacarídeo, aumentando as propriedades de tração (resistência) do produto final (SCHONBERG *et al.*, 2005). A respeito desta aplicação, Han *et al.* (2012) estudaram o efeito da deposição de xilana de bétula nas propriedades físicas de polpa Kraft branqueada por sequência ECF. Neste estudo, reportou-se a deposição da xilana sobre as fibras celulósicas, sob condições brandas, sendo que este processo resultou na melhoria de algumas propriedades mecânicas do papel, como os índices de tração e de arrebatamento. Pedrazzi *et al.* (2015), por sua vez, avaliaram as propriedades de polpas Kraft marrons de madeiras de duas espécies de *Eucalyptus*, avaliando principalmente o conteúdo de xilanas para a fabricação de papéis, baseando-se nas análises de propriedades físico-mecânicas e ópticas das polpas. Com isso, observaram que as propriedades de resistência dos papéis foram beneficiadas pelo conteúdo de xilanas, as quais se mostraram adequadas para uso no segmento de papéis de imprimir e escrever. Além do mais, mostraram uma redução no consumo de energia no processo que foi alcançada devido ao aumento do conteúdo de xilanas nas polpas marrons de eucalipto.

Assim, são diversos os processos que envolvem uso de xilana, seja como matéria-prima, seja como aditivo. Suas aplicações perfazem vários segmentos de mercado em níveis de maturidade que vão desde a fase de estudo de possíveis potencialidades, como também algumas já implantadas comercialmente.

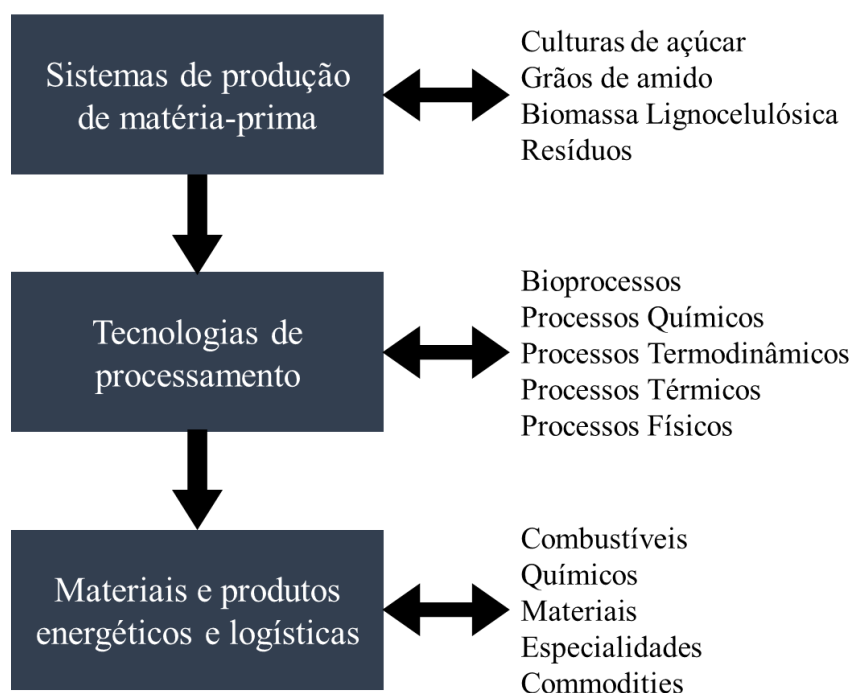
2.5 Biorrefinarias e Bioprodutos: modelos sustentáveis de produção

O conceito de biorrefinarias é análogo ao da refinaria de petróleo, ou seja, a partir de uma determinada matéria-prima rica em carbono têm-se a geração de uma variedade de produtos de interesse. Diferentemente das refinarias de petróleo, que empregam uma fonte não renovável, as biorrefinarias utilizam matérias-primas de fontes renováveis.

Na literatura científica, é possível encontrar vários conceitos de biorrefinarias, embora sejam poucas as diferenças encontradas. O IEA *Bioenergy* (2010), por exemplo, define biorrefinaria como o processamento sustentável de biomassas em um espectro de produtos comercializáveis (alimentos, rações, materiais, químicos) e/ou energia (combustíveis, eletricidade, calor). Para o NREL - National Renewable Energy Laboratory (2009), biorrefinaria é uma instalação que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produção de combustíveis, energia e produtos químicos.

A ideia de biorrefinar em si não é nova (por exemplo, produção de óleos vegetais, produção de papel e dentre outras), mas os conceitos avançados de biorrefinaria projetam uma valorização mais ampla de biomassa em uma gama de produtos e energia (DE JONG; JUNGMEIER, 2015; ROSENFELD *et al.*, 2019). Com a denominação de biorrefinaria, o termo resíduo torna-se obsoleto, uma vez que os fluxos de produção têm o potencial de ser convertido em um fluxo de produtos e subprodutos, em vez de fluxos residuais (KAMM, B.; KAMM, M., 2007). Budzianowski (2017) traz um uma visão conceitual interessante quando reporta que biorrefinarias são sistemas industriais emergentes que visam a utilização sustentável e eficiente da biomassa, valorizam os potenciais existentes nos recursos de biomassa e fornecem bioenergias e bioprodutos úteis. A Figura 11 apresenta os princípios básicos de uma biorrefinaria.

Figura 11 – Princípios básicos de uma biorrefinaria

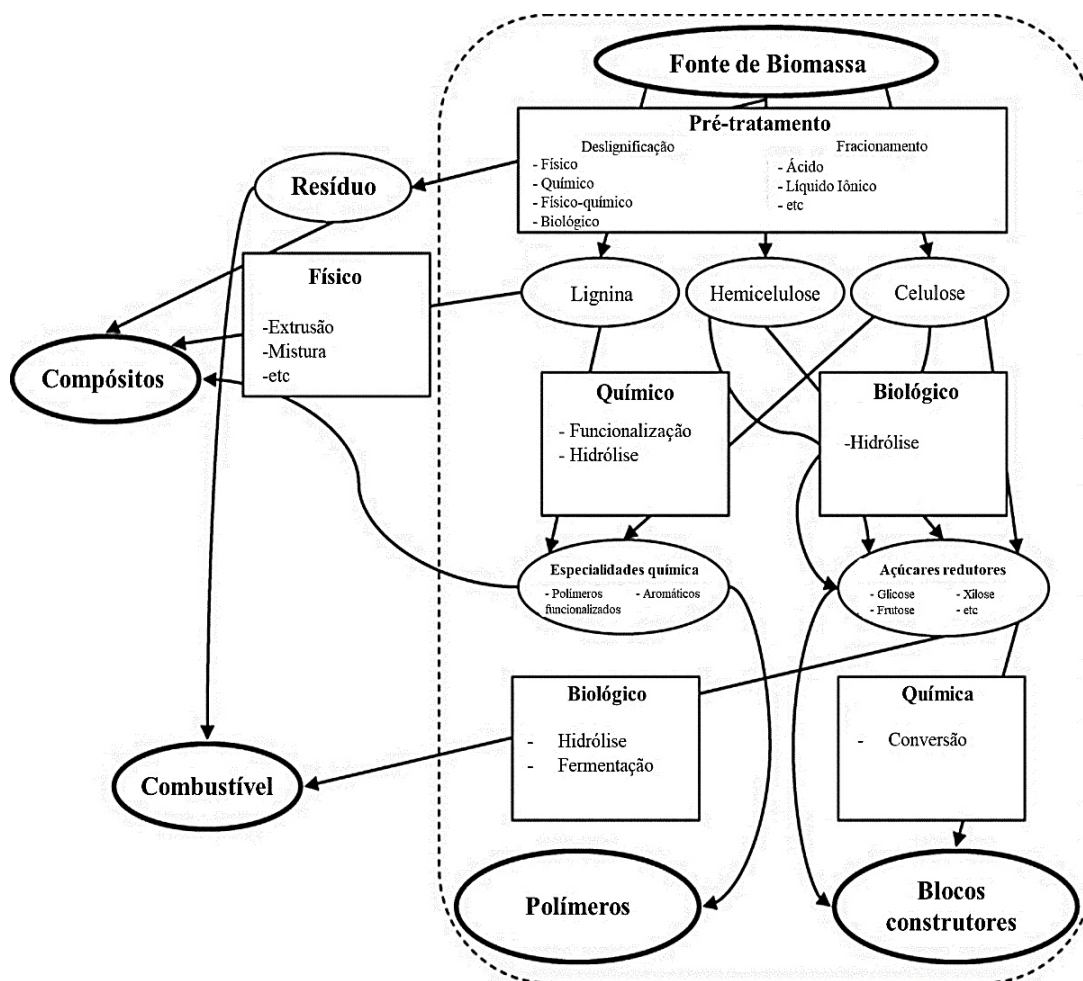


Fonte: Bonomi *et al.* (2016)

De fato, biorrefinarias devem integrar processos de bioconversão e, com isso, podem resultar em diversos produtos, como combustíveis, energia, materiais, produtos químicos, dentre outros. Sendo assim, há uma hibridização de tecnologias de diversas áreas que incluem bioengenharia, sucoenergética, química, alimentos e agricultura (FITZPATRICK *et al.*, 2010; ISLAM *et al.*, 2020).

De maneira genérica, pode-se dizer que a biorrefinaria engloba macroetapas primordiais para o processamento da biomassa. Inicialmente, há a seleção da matéria-prima e então o seu tratamento inicial, que envolve o tratamento da biomassa contendo o precursor para torná-la mais passível de processamento posterior, conhecido como etapa de pré-tratamento. Após isso, os componentes da biomassa estão sujeitos a combinação de tratamentos biológicos (por muitas vezes enzimáticos) e/ou químicos para que ocorra a liberação dos açúcares redutores. Feito isso, a solução açucarada está disponível para conversões em produtos de interesse que podem ser materiais bioquímicos, fonte de combustível e/ou energia, polímeros ou outros compostos, podendo ser até mesmo produtos intermediários (FITZPATRICK *et al.*, 2010; PINALES-MÁRQUEZ *et al.*, 2021). A Figura 12 apresenta um diagrama que exemplifica, em forma de esquema, o conceito de biorrefinaria ilustrando as possíveis ramificações de processo, tecnologia e produtos que podem se resultar.

Figura 12 – Representação esquemática do conceito de biorrefinaria



Fonte: Adaptado de Fitzpatrick et al. (2010)

Diferentes conceitos de biorrefinaria estão em desenvolvimento e, portanto, apresentam diferentes estágios de desenvolvimento (maturidade da tecnologia) que reflete diretamente nos custos associados à produção. Particularmente, biorrefinarias convencionais, ou seja, aquelas que utilizam como matéria-prima o amido (por exemplo, o milho) e a sacarose (por exemplo, a cana-de-açúcar) possuem o nível TRL (*Technology Readiness Level*) mais próximo da escala 9, que caracteriza uma larga maturidade do processo com disponibilidade tecnológica. Este fato resulta em custos de produção significativamente menores comparados a outras tecnologias com escala TRL inferior. Em contraste, as biorrefinarias lignocelulósicas, aquelas que utilizam como matéria-prima a biomassa vegetal (de forma residual), possuem nível de TRL inferior ao das biorrefinarias convencionais, podendo variar em torno da escala 3 a 8, que reflete os gargalos presentes na cadeia de produção associada às tecnologias existentes. Em razão disso, o custo de produção dos bioprodutos oriundos por parte

deste último tipo de biorrefinaria ainda são comparativamente mais altos (DE JONG; JUNGMEIER, 2015; ROSENFELD *et al.*, 2019; ROSALES-CALDERON; ARANTES, 2019).

É notório que as biorrefinarias tiveram seu crescimento e desenvolvimento como uma alternativa sustentável para substituir os recursos fósseis na obtenção de produtos petrolíferos, ou dependentes do petróleo como matéria-prima. Conseqüentemente, com esta abordagem, possibilita-se agregar valor à biomassa vegetal e/ou resíduos por meio de uma produção sustentável contribuindo, assim, para o fomento da bioeconomia (ISLAM *et al.*, 2020; BOSE *et al.*, 2020). A sustentabilidade em toda a cadeia de valor é uma consideração principal quando se busca o estabelecimento de biorrefinarias. Parte-se do princípio que ao se implementar uma biorrefinaria, independentemente do tipo de conceito, possa se fornecer/obter produtos ambientalmente superiores e cadeias de produção economicamente lucrativas em comparação aos seus equivalentes convencionais.

É importante ressaltar, no entanto, que somente pelo emprego de uma matéria-prima renovável (como por exemplo a biomassa vegetal) ou, por outro lado, o produto ser de base biológica, não aduz a este processo a designação de sustentável, seja do ponto de vista econômico e/ou ambiental. Sustentabilidade não se baseia exclusivamente em ser renovável ou na dimensão ambiental (PFAU *et al.*, 2014; VASCONCELOS *et al.*, 2020). É preciso estudar a sustentabilidade de toda a cadeia produtiva, avaliar os impactos socioeconômicos e ambientais aderidos a este processo, uma vez que pode envolver, inclusive, commodities alimentícias ou até competição por terras agricultáveis. Além disso, muitos dos processos também podem usufruir largamente de insumos de origem fóssil, produtos químicos que podem causar danos à saúde e ao meio ambiente, ou até demandar extensa energia em sua produção, o que conseqüentemente influencia na pegada ecológica para cada segmento. Portanto, de forma sólida, é necessário fazer uma avaliação integrada, completa e detalhada do processo garantindo uma análise sobre todo o aspecto sustentável de processo (ROSEGRANT; MSANGI, 2014; PARADA *et al.*, 2017; ROSALES-CALDERON; ARANTES, 2019; CLAUSER *et al.*, 2021).

2.6 Simulação e avaliação de sustentabilidade de bioprocessos

Em biorrefinarias, são diversas as rotas de produção ou fluxos e processos que podem ocorrer. É necessário que as escolhas e decisões sobre quais caminhos

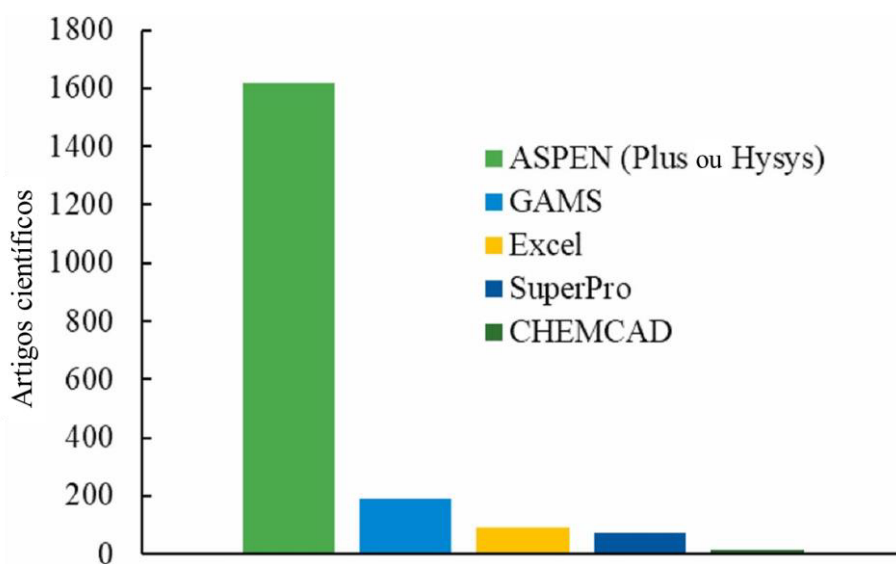
percorrerem e/ou quais produtos serão obtidos, sejam sustentáveis em suas três dimensões, a saber, econômica, ambiental e social (AZAPAGIC, 2014). A simulação de processo é uma ferramenta interessante voltada para quando se deseja estas avaliações. Ela permite avaliar configurações alternativas de processo de maneira relativamente rápida, de modo que seja possível fazer comparação de diferentes configurações/cenários, como também mensurar os impactos em todo o processo. Além disso, é possível analisar o escalonamento do processo, bem como a possibilidade de trabalhar com dados operacionais de nível industrial. Efetivamente, torna-se inviável alcançar resultados dessa magnitude em escala experimental, em particular no setor de pesquisa, desenvolvimento e inovação. Por meio da simulação, obtém-se os balanços de massa e energia do processo que servem de base para que seja realizada a avaliação nas dimensões da sustentabilidade. Não obstante, os resultados simulados também permitem uma avaliação técnica e, desta forma, auxiliam em estudos de viabilidade de processo bem como nas respectivas tomadas de decisões (VASCONCELOS *et al.*, 2020; CLAUSER *et al.*, 2021).

Em mais detalhes, pode se dizer que a simulação de processo juntamente com a avaliação de sustentabilidade são as abordagens para análises de viabilidade de biorrefinarias. No cunho tecnológico, por exemplo, pode se objetivar em avaliar substituição e/ou inserção de tecnologias no processo adjacente. Nos estudos de viabilidade econômica visa-se avaliar a lucratividade de produção de um determinado produto ou até mesmo de modificação no processo, permeando-se por resultados como custos de produção e indicadores econômicos. Na avaliação ambiental, é possível mensurar os impactos ambientais no que concerne a cada categoria avaliada, tendo o objetivo e o escopo previamente definidos. Referente à análise social, sem dúvidas, esta avaliação tem sua importância como, por exemplo, a determinação do impacto social, seja positivo, seja negativo, mediante à adoção de uma nova tecnologia. Entretanto, esta análise ainda é pouco explorada e reportada em trabalhos científicos pelo fato de que lidar com a complexidade do comportamento social torna a quantificação dos impactos uma tarefa laboriosa e, dependendo do ponto de vista abordado, subjetiva, sem contar com a carência de ferramentas adequadas para execução (CAMBERO; SOWLATI, 2014; WATANABE *et al.*, 2016). Sobre os aspectos de sustentabilidade, Parada *et al.* (2017) destacaram que as avaliações dos aspectos sociais são mais frequentemente medida em termos qualitativos, expressando

subjetividade às inferências relacionadas, diferentemente dos aspectos econômicos e ambientais com cálculos em termos mais quantitativos.

Diversos simuladores de processos podem ser encontrados no mercado, bem como reportado o seu uso em trabalhos científicos, como os softwares Aspen Plus®, EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), SuperPro Designer®, CHEMCAD™ e, inclusive o Microsoft Excel (CLAUSER *et al.*, 2021). Cada um deles possui suas vantagens e desvantagens, uma vez que trazem características distintas a depender do tipo de processo a ser avaliado e/ou resultados em que se esperam. Entretanto, o Aspen Plus® é o simulador de processos industriais mais utilizado seja no ambiente industrial, seja no ambiente acadêmico-científico. Este fato pode ser observado nos resultados reportado por Clauser *et al.* (2021) (Figura 13) que realizaram um levantamento de artigos científicos publicados entre o ano de 2015 e 2021 a respeito dos softwares de simulação de processos mais utilizados nos processos de engenharia coletando os dados na base de dados Scopus com os termos de busca: “Biorefinery/Biorefineries” juntamente com “ASPEN, GAMS, Excel, SuperPro, CHEMCAD”

Figura 13 – Levantamento de artigos científicos publicados entre o ano de 2015-2021 a respeito dos softwares de simulação de processos mais utilizados nos processos de engenharia



Fonte: Clauser *et al.* (2021)

2.7 Avaliação econômica de biorrefinarias: os aspectos relacionados à produção de etanol e à integração de bioproduto em sua cadeia produtiva

A avaliação econômica de um projeto industrial é uma das etapas primordiais na decisão de investimento. Nesta etapa busca-se examinar os custos e a lucratividade dos processos e/ou produtos, podendo compará-los do ponto de vista econômico. No meio industrial/comercial, a avaliação econômica auxilia o gestor/investidor a determinar a viabilidade de um projeto ou sua rentabilidade nos diferentes cenários que podem ser analisados. Por outro lado, no meio acadêmico, a ferramenta pode ser empregada para retroalimentar o estudo de pesquisa e desenvolvimento científico com o retorno de informações de modo a direcionar os esforços para uma viabilidade econômica, seja do processo, tecnologia ou produto, bem como para a escalabilidade industrial visando uma expansão comercial. A análise econômica consiste em várias etapas: avaliação da viabilidade do projeto, custos de capital, custos operacionais, receitas e medidas de lucratividade. O escopo e a precisão da análise técnico-econômica são definidos pela empresa ou grupo de pesquisa, que determina o nível de detalhamento necessário; ou seja, o processo e procedimento necessários para a análise (MUSSATTO; BIKAKI, 2016; RAJENDRAN; MURTHY, 2017).

As biorrefinarias surgem como matrizes industriais de processos sustentáveis com objetivo de empregar fontes renováveis na geração de bioprodutos. De fato, toda essa abordagem renovável precisa ser atraente economicamente para que efetivamente substituam os processos não-renováveis. Nesta busca incessante à substituição dos processos, são vastas as alternativas tecnológicas de produção ou até mesmo de produtos finais em uma biorrefinaria. Dentro deste contexto, as ferramentas de avaliação econômica são muito úteis pois permitem avaliar a competitividade econômica das diferentes opções de cenários incipientes existentes, até que se alcance uma produção em escala comercial.

A produção de etanol tem sido destaque no processamento de biocombustíveis sustentáveis e, portanto, tem recebido atenção cada vez maior. Os estudos têm empregado ferramentas de análise econômica para determinação da viabilidade de produção como um todo e, até mesmo, para estudos de comportamento técnico-econômico de diferentes espécies de matérias-primas. As biorrefinarias convencionais, de primeira geração, apresentam custo de produção de etanol inferior às biorrefinarias lignocelulósicas, em razão do contraste de maturidade tecnológica em que elas se

encontram. As tecnologias de cogeração avançadas baseadas em biomassa para geração de eletricidade estão bastante maduras e disponíveis comercialmente (KHATIWADA *et al.*, 2012; DANTAS *et al.*, 2013; KHATIWADA *et al.*, 2016). Por outro lado, o biocombustível de segunda geração, ou seja, a partir de biomassa lignocelulósica ainda enfrenta entraves técnicos e gargalos econômicos como altos custos de investimento e produção (HO *et al.*, 2014; VASCONCELOS *et al.*, 2020).

No entanto, uma das formas de melhorar a performance econômica de processo de etanol de segunda geração é a sua integração com as biorrefinarias convencionais. No estudo realizado por Dias *et al.* (2012), os autores obtiveram uma taxa interna de retorno inferior (TIR=10,0%) para a produção independente (*stand-alone*) de etanol de segunda geração empregando bagaço de cana-de-açúcar, quando comparado à produção integrada de primeira e segunda geração (TIR variável entre 11,6–16,8%, dependendo da tecnologia empregada). Portanto, infere-se que a produção de etanol de segunda geração (oriundos de matéria-prima lignocelulósica) se torna mais atraente economicamente quando o processo de produção está integrado ao etanol de primeira geração (a partir da sacarose). Analogamente, Albarelli *et al.* (2014) mostraram o benefício econômico da integração do processo de produção de etanol de segunda geração com o processo de produção convencional de etanol de primeira geração, resultando em maiores TIR e menores tempo de retorno. Alguns trabalhos trazem justificativas para este fato, reportando que, quando o processo está integrado, o compartilhamento de infraestrutura da atual usina de primeira geração beneficia os custos de produção do etanol 2G com redução dos custos de capital (JUNQUEIRA *et al.*, 2017; BECHARA *et al.*, 2018; VASCONCELOS *et al.*, 2020)

A partir disso, os estudos que envolvem a avaliação de viabilidade econômica de biorrefinaria de segunda geração estão, majoritariamente, no contexto integrado de biorrefinarias. Importante salientar que estas integrações também geram benefícios ambientais além dos benefícios econômicos (DIAS *et al.*, 2012). Uma vez estabelecidos os benefícios da integração, alguns estudos levantaram a hipótese de poder destinar a matéria-prima do processo para o produto que fosse mais rentável, uma maneira de flexibilização dos processos da biorrefinaria. Além disso, consideraram a hipótese de oscilação de preço de mercado do etanol e energia elétrica durante o ano, podendo a biorrefinaria direcionar o processo para o que for mais rentável no momento. Desta forma, Furlan *et al.* (2013) sugeriram um cenário de biorrefinaria flexível, ou seja, que fosse capaz de alternar entre o etanol 2G e a produção de energia elétrica, absorvendo as flutuações nos preços direcionando a

produção para aquele que for mais atraente no momento. Os autores verificaram que, apesar das vantagens da adaptabilidade às flutuações de preços, o impacto dos preços da energia elétrica sobre a TIR não demonstrou ser significativo conforme era esperado, não compensando o seu maior custo de capital. Portanto, uma biorrefinaria flexível apresentaria uma TIR menor que uma biorrefinaria integrada de primeira e segunda geração.

Os resultados apresentados por Furlan *et al.* (2013) não vêm totalmente ao encontro com os resultados apresentados por Dias *et al.* (2013), apesar de algumas informações convergirem. Sobre esta questão, os autores desse último trabalho corroboram que a biorrefinaria flexível exigirá investimentos maiores quando comparada ao processo convencional de produção integrada de etanol de primeira e segunda geração. Não obstante, em sua avaliação econômica de três cenários, isto é, produção máxima de etanol, produção máxima de eletricidade e biorrefinaria flexível, os autores alcançaram valores de taxa interna de retorno, respectivamente, em 18,1%, 17,1% e 18,4%, atingindo maior valor de TIR para biorrefinaria flexível. É importante salientar que este fato ocorreu devido os preços da eletricidade estarem vantajosos no momento da análise. Embora a usina flexível apresente uma taxa interna de retorno mais elevada, até mesmo favorecida pelo preço de mercado da eletricidade, mostrando vantajoso a possibilidade de desviar uma fração do material lignocelulósico tanto para o etanol 2G quanto para a produção de eletricidade, os autores reportaram que foram as variações nos preços do etanol que tiveram um efeito muito mais significativo sobre o resultado do projeto (DIAS *et al.*, 2013).

A oscilação de preço, seja do etanol ou da energia elétrica, bem como de qualquer produto da biorrefinaria, impacta diretamente a TIR da biorrefinaria, alguns com maior impacto e outros com menor impacto, a depender da relação preço:volume produzido, como pôde ser visto nos trabalhos supramencionados. Ainda corroborando sobre esta questão, Mendes *et al.* (2017) avaliaram cenários de biorrefinaria 1G produtora de açúcar, etanol e eletricidade e observaram que a variação do preço da eletricidade apresentou a menor influência nos valores da TIR tanto para as destilarias autônomas como para as anexas, ao contrário dos preços do etanol que influenciaram fortemente na TIR das destilarias, especialmente a autônoma que tinha como produto majoritário o etanol.

Variações na análise de parâmetros também podem ser encontradas empregando a análise de sensibilidade a fim de avaliar os pontos estratégicos referentes ao custo da

cadeia produtiva. Um exemplo, é o trabalho de Mendes *et al.* (2018), que ao avaliar biorrefinarias integradas 1G2G com produção de etanol e energia elétrica, identificaram uma forte influência dos insumos no custo de produção global, sendo o uso do pré-tratamento sulfito alcalino para conversão da biomassa. Seus resultados mostraram que os custos com insumos químicos, naquele caso sulfito de sódio e hidróxido de sódio, impactaram diretamente no custo de produção do etanol, mesmo que as altas cargas tenham favorecido o aumento de produção final. Este impacto resultou em TIR abaixo do aceitável para que um investimento seja considerado atraente economicamente. No entanto, os autores, por meio da análise de sensibilidade dos preços dos insumos químicos, observaram que somente o sulfito de sódio apresentava influência relevante nos valores da TIR da biorrefinaria, indicando que o mesmo deveria ter custo pelo menos 70% menor para atingir a taxa de retorno mínima aceitável. De modo semelhante, Vasconcelos *et al.* (2020) também mostraram o impacto causado pelos insumos químicos e a respectiva influência dos preços na TIR da biorrefinaria. Neste caso, os autores empregaram ácido sulfúrico diluído no pré-tratamento da biomassa e posteriormente hidróxido de sódio para neutralização do licor hemicelulósico e observaram a forte influência da carga dos insumos químicos no custo de produção do etanol quando se utiliza tecnologias de pré-tratamento baseada em reagentes químicos. Adicionalmente, os autores também apresentaram uma análise de sensibilidade simultânea observando oscilações dos preços de ambos insumos químicos. Outros trabalhos com análise de parâmetros na influência da performance econômica de biorrefinarias podem ser encontrados na literatura como os de Roy *et al.* (2012), Junqueira *et al.* (2017), Rajendran e Murthy, (2017), Smullen *et al.* (2017) e Khounani *et al.* (2019).

São diversos os estudos na literatura que descrevem as tecnologias para conversão de biomassa em biocombustíveis e bioprodutos. A escolha do caminho tecnológico é fortemente influente à performance econômica da biorrefinaria e, por isso, é substancial entender as implicações da escolha dos caminhos da tecnologia na viabilidade econômica para que possa haver desenvolvimento das tecnologias para ser comercialmente bem-sucedidas. Outros fatores, como as premissas econômicas, podem interferir nos resultados das análises econômicas. No entanto, seria imperativa a exclusão do efeito dos diferentes níveis de prontidão entre as tecnologias existentes. Nesse contexto, é possível encontrar na literatura científica inúmeros estudos que têm finalidade de avaliar a viabilidade econômica da produção de biocombustíveis, em especial o etanol. Conforme já supramencionado, é o etanol a partir de materiais

lignocelulósico que ainda se perfaz da necessidade de esforços extenuantes para viabilidade tecnológica comercial. No contexto de biorrefinaria, diversas análises técnico-econômicas já foram realizadas para quantificar a viabilidade econômica da produção de etanol de segunda geração. Os estudos tem se concentrado em vários aspectos que incluem as diferentes matérias-primas e configurações de processo (WINGREN *et al.*, 2003; HAMELINCK *et al.*, 2005; SASSNER *et al.*, 2008; HE; ZHANG 2011; MACRELLI *et al.*, 2012; ROY *et al.*, 2012; GNANSOUNOU *et al.*, 2015; BOAKYE-BOATEN *et al.*, 2017; MENDES *et al.*, 2018; SARTORI *et al.*, 2019; MESA *et al.*, 2020), além das tecnologias de pré-tratamento, carregamento de sólidos e o efeito de um aumento no rendimento de enzimas (CHANDEL *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2009; BANERJEE *et al.*, 2010; GARLOCK *et al.*, 2011; CHEN; FU, 2016; MESA *et al.*, 2016; MATHEW *et al.*, 2016; MESA *et al.*, 2017; LARNAUDIE *et al.*, 2019; VASCONCELOS *et al.*, 2020).

Rajendran e Murthy (2017) reportaram as várias tentativas que já foram feitas no passado para melhorar o potencial de comercialização do etanol de segunda geração e que, no entanto, o seu custo de produção ainda não é competitivo no mercado. Longati *et al.* (2018) corrobora, por meio de uma análise retro-técnico-econômica, reportando que a produção de etanol 2G ainda não seria viável. De acordo com Stephen *et al.* (2012), os custos de produção do etanol de segunda geração estão na faixa de 250 a 300% maiores do que no processo de produção de primeira geração. De fato, o custo de produção de etanol 2G ainda é elevado mas há perspectivas de que ele possa se tornar mais competitivo no mercado e até mesmo superar o custo do etanol 1G, a depender dos avanços tecnológicos e incentivos de políticas públicas, conforme foi mostrado pela pesquisa de Junqueira *et al.* (2017). Os autores mostraram o grande potencial da produção de etanol 2G em termos econômicos e ambientais, no aspecto do cenário brasileiro. Foram estimados os custos de produção do etanol para diferentes horizontes de tempo e, de fato, observaram que o etanol de segunda geração possui um custo superior ao etanol de primeira geração, de aproximadamente US\$0,67/L contra US\$0,50/L, respectivamente. Entretanto, a longo prazo, o etanol 2G tornaria mais competitivo e o cenário se inverteria, apresentando custos de produção, aproximados, em US\$0,32/L (etanol 1G) e US\$0,25/L (etanol 2G), mesmo considerando as incertezas de mercado e tecnologias.

Não obstante, é preciso buscar estratégias para maximizar a performance econômica de biorrefinarias com produção de etanol 1G2G. Nesta linha, há uma

proposta de aproveitamento dos subprodutos como, por exemplo, digestão anaeróbia da vinhaça para se obter biogás (FONSECA *et al.*, 2020). Porém, os autores não demonstraram êxito nos cenários estabelecidos, tendo apresentado altos custos de investimento e operação, além de dados econômicos pouco atrativos. No mesmo contexto, outros trabalhos também sugeriram o aproveitamento do licor hemicelulósico para produção de biogás (DIAS *et al.*, 2013; DIAS *et al.*, 2012), mas com resultados insustentáveis economicamente, análogos ao do anterior. Sobre esta última proposta, Macrelli *et al.* (2014) e Longati *et al.* (2018) reportaram um efeito negativo no valor presente líquido do processo quando consideraram destinar o licor hemicelulósico para produção de biogás.

Contudo, propostas que direcionam parte da matéria-prima ou subproduto para obtenção de bioprodutos com maior valor agregado têm se demonstrado interessantes para ter uma atraente performance econômica em biorrefinarias. A diversificação de produtos, sem dúvida, tem um papel importante na viabilização da produção do etanol de segunda geração em um contexto de biorrefinaria (ALBARELLI *et al.*, 2014). A grande vantagem das biorrefinarias é a sua adequação para maximizar a valorização dos potenciais estruturais e energéticos da biomassa. Integrar bioprodutos com valor agregado à produção de bioenergias tem indicativos de melhorar a viabilidade econômica de biorrefinarias e, sobretudo, contribuir para o fomento da bioeconomia (BUDZIANOWSKI, 2017).

Para a seleção do bioproduto a ser coproduzido na biorrefinaria, Budzianowski (2017) sugere que alguns critérios sejam considerados: (1) o custo da matéria-prima necessária; (2) o custo de processamento da matéria-prima; (3) preço de mercado atual e futuro esperado do bioproduto; (4) capacidade de mercado; (5) características técnicas adequadas às necessidades do mercado.

Alguns estudos considerando a produção de bioprodutos a fim de melhorar o desempenho econômico são encontrados na literatura. Apprich *et al.* (2014), por exemplo, sugere uma biorrefinaria à base de farelo de trigo para valorização dos produtos, uma vez que o farelo de trigo pode ser fracionado em duas partes: glicídica, podendo ser direcionado para produção de bioetanol; e a não glicídica (proteica), para produção de bioprodutos de alto valor como ácido γ -aminobutírico (GABA), vanilina e arabinosilanos. Scott *et al.* (2014) já fazem uma indicação para o aproveitamento dos fluxos residuais do processo de produção de etanol, como a torta de filtro e outros subprodutos vegetais, para obtenção de aminoácidos e a sua derivação em um produto com maior valor agregado. Em consideração similar, Bals *et al.* (2009) relataram que

o isolamento de aminoácidos de DDGS (dried distillers grains and soluble) de trigo melhoraria o valor econômico dos subprodutos do bioetanol contribuindo na viabilidade econômica de toda a cadeia produtiva.

No caso de Nghiem *et al.* (2013), os autores propuseram um processo integrado de produção de etanol combustível e a astaxantina como coproduto de valor agregado para aumentar a viabilidade de biorrefinarias. No mesmo segmento (suplementos nutracêuticos), Lau *et al.* (2012) projetaram uma biorrefinaria celulósica que produz etanol e células de leveduras para serem comercializadas como suplemento, agregando valor à produção de biocombustível. Os autores reportaram, por meio da análise econômica, que a biorrefinaria proposta apresenta resultados com mais custo-efetivos que os modelos sem a coprodução de bioproduto de alto valor, atribuindo, então, esse efeito à obtenção das células de levedura.

Em um trabalho recente, Özüdoğru *et al.* (2019), investigaram a rentabilidade de cenários de biorrefinaria utilizando o material lignocelulósico de cana-de-açúcar (bagaço e resíduos de colheita) para a coprodução de energia elétrica e bioprodutos (xilitol, ácido cítrico ou ácido glutâmico) anexados a uma usina de açúcar existente. Os autores mostraram que o cenário com a coprodução de ácido cítrico não foi lucrativo. Em compensação, os cenários com a coprodução de xilitol e de ácido glutâmico demonstraram viabilidade econômica com TIR de 12,3% e 31,5%, respectivamente. O cenário base do trabalho, sem a coprodução dos bioprodutos, apresentou TIR de 10,3%, ficando notório o quão significativo os bioprodutos interferiram positivamente na receita correspondente à cadeia produtiva analisada. Estudo semelhante, também com sucesso econômico, foi realizado por Nieder-Heitmann *et al.* (2018), mas dessa vez com a coprodução de ácido itacônico. Em outro trabalho, Nieder-Heitmann *et al.* (2019) demonstram, mais uma vez, o potencial econômico de integrar bioprodutos à uma biorrefinaria. Neste caso, os autores investigaram a coprodução de ácido succínico, polihidroxitirato (PHB) e eletricidade a partir do material lignocelulósico de cana-de-açúcar. Observaram que a configuração de cenário mais favorável foi quando houve a coprodução dos dois bioprodutos e a eletricidade. O PHB foi produzido a partir de 25% da corrente de glicose fermentável e o ácido succínico a partir do hidrolisado de hemicelulose junto com 75% da glicose. Nesse cenário, os autores resultaram em uma taxa interna de retorno de 24,1% com um valor presente líquido de US\$ 477,2 milhões. Um outro estudo de viabilidade de produção do xilitol, mas dessa vez, com a produção

simultânea de etanol, ambos a partir de material lignocelulósico, foi apresentado com êxito econômico por Morales-Rodriguez *et al.* (2016).

De fato, a sustentabilidade econômica das biorrefinarias lignocelulósicas pode ser significativamente melhorada pela coprodução de produtos bioquímicos de valor agregado junto com biocombustíveis (como o etanol), fato também reportado por Giuliano *et al.* (2018). Foram avaliados pelos autores, por meio de uma análise técnico-econômica, processos alternativos que incluíram a coprodução de xilitol ou furfural a partir da hemicelulose e a produção de etanol a partir da celulose, dentro de um contexto de biorrefinaria lignocelulósica. Observaram que a produção de eletricidade reduziu em cerca de 30% ao incluir a coprodução dos bioprodutos, seja xilitol, seja furfural. No entanto, do ponto de vista de lucratividade, maiores receitas foram identificadas com a obtenção dos bioprodutos. Os autores afirmaram que a coprodução de xilitol teve dados econômicos mais vantajosos que a do furfural ou apenas a produção do etanol, atribuindo o fato devido ao preço de venda do xilitol significativamente mais elevado, o que prevaleceu receitas maiores (GIULIANO *et al.*, 2018).

Há também estudos que propõem que a cadeia produtiva não se limite ao produto etanol, mas à possibilidade de geração de seus derivados com maior valor agregado melhorando o desempenho econômico-financeiro da biorrefinaria. Este é o caso de Cheali *et al.* (2015), que propuseram a produção de derivados de parte do etanol em uma biorrefinaria lignocelulósica, ou seja, conversão catalítica de etanol em derivados de valor agregado. Os seus resultados indicaram que existe um potencial significativo de melhoria do lucro operacional para biorrefinarias que produzissem os produtos químicos derivados do etanol.

Esses estudos publicados na literatura científica demonstram o cerne do conceito e aplicação de uma biorrefinaria. A multiprodução, aproveitamento máximo da matéria-prima, minimização de resíduos, bem como geração de valor para subprodutos, são os pontos-chaves da biorrefinaria. Somente por meio de uma análise de sustentabilidade de processo para avaliar as diversas alternativas de processo, tecnologia e produtos em uma biorrefinaria, para que assim as propostas resultantes sejam, no mínimo, sustentáveis economicamente para uma viabilidade comercial. Sobretudo, os resultados mesmo quando insustentáveis economicamente, possuem um espectro relevante para o setor de pesquisa e desenvolvimento, pois apresentam valores que direcionam decisões a respeito dos gargalos e entraves técnicos, com possibilidade de aperfeiçoamento.

3 OBJETIVOS

Tem-se como objetivo principal avaliar a sustentabilidade econômica de cenários de biorrefinarias integradas de produção de etanol 1G, etanol 2G e eletricidade, com a coprodução, individual e simultânea, de xilana e lignossulfonato, empregando cana-de-açúcar como matéria-prima.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Propor modelos de biorrefinarias que possibilitem o melhor aproveitamento da cana-de-açúcar e gerar produtos de maior valor agregado;
- Avaliar os impactos tecnológicos pela integração da produção de xilana em modelos de biorrefinaria com produção de etanol 1G, 2G e eletricidade, a partir de cana-de-açúcar como matéria-prima;
- Avaliar os impactos tecnológicos pela integração da produção de lignossulfonatos em modelos de biorrefinaria com produção de etanol 1G, 2G e eletricidade, a partir de cana-de-açúcar como matéria-prima;
- Comparar, tecnoeconomicamente, a produção de xilana por dois métodos de extração, químico e enzimático, coproduzidos em biorrefinarias de cana-de-açúcar integradas 1G2G;
- Avaliar economicamente a coprodução de lignossulfonatos em biorrefinarias de cana-de-açúcar integradas 1G2G;
- Analisar, tecnoeconomicamente, a coprodução simultânea de xilana (por via química ou enzimática) e lignossulfonatos em biorrefinarias de cana-de-açúcar integradas 1G2G;
- Analisar as possibilidades mercadológicas dos bioprodutos para um estudo comparativo da viabilidade econômica de sua coprodução em biorrefinarias de cana-de-açúcar integradas 1G2G;
- Detectar gargalos operacionais para melhoria de processos com finalidade de direcionar futuros desenvolvimentos de pesquisas que envolvem estudos das etapas de produção de etanol, xilanas e lignossulfonatos, com aplicação industrial.

4 METODOLOGIA

4.1 Definição dos cenários

Os cenários definidos para estudo são de biorrefinarias de cana-de-açúcar e foram concebidos de modo a integrar um novo sistema de produção ao seu cenário utilizado como base. A saber, o primeiro cenário correspondeu a uma biorrefinaria de produção de etanol 1G e eletricidade (denominado de cenário 0, representando uma destilaria autônoma). O segundo cenário integrou a produção de etanol 2G a este primeiro cenário, resultando em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G2G (denominado de cenário I). Este último cenário é utilizado como base para a integração da coprodução dos bioprodutos lignossulfonato e xilana, sendo a xilana obtida por duas vias de produção: química e enzimática. Para tanto, a produção de xilana e do lignossulfonato foi integrada à biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G2G, de modo que ambos os processos ocorressem em separado e também simultaneamente, resultando em sete cenários, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Cenários propostos para a simulação dos modelos de biorrefinarias

EVENTOS	CENÁRIOS						
	0	I	II	III	IV	V	VI
Produção de etanol 1G	X	X	X	X	X	X	X
Produção de etanol 2G		X	X	X	X	X	X
Extração enzimática da xilana			X			X	
Extração química da xilana				X			X
Produção de lignossulfonato					X	X	X
Produção de energia elétrica	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Elaboração própria.

Estes cenários seguiram um padrão de configuração e processamento conforme segue:

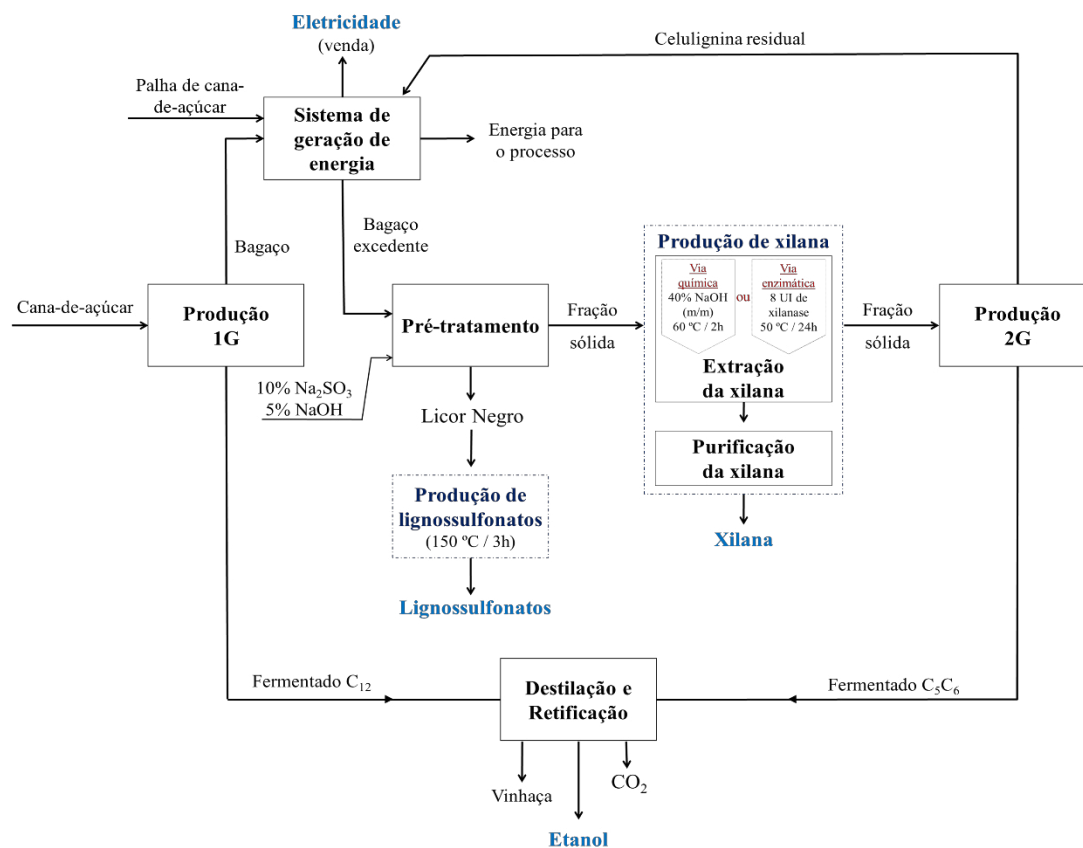
- ✓ Consideraram-se usinas que processam 500 toneladas de colmo de cana-de-açúcar por hora (TC/h), operando 24 horas por dia e 200 dias por ano, o que totaliza um processamento anual de 2.400.000 toneladas de cana;
- ✓ A configuração do processo de etanol 1G incluiu a extração do caldo da cana-de-açúcar, o qual foi posteriormente fermentado. Além disso, o subproduto da moagem, bagaço de cana-de-açúcar, seguiu para queima, juntamente com a

palha da cana, para geração de vapor e eletricidade no sistema de cogeração. A produção de palha de cana adotada foi de 140 kg (base seca) por tonelada de cana-de-açúcar. Foi considerado que 50% da palha (com 15% de umidade) era recolhida do campo por meio de sistema de enfardamento e encaminhada à usina para queima;

- ✓ Um sistema de cogeração de energia com caldeiras otimizadas operando a 65 bar e 485 °C foi considerado, uma vez que a integração térmica e os sistemas de alta pressão para cogeração de vapor e eletricidade permitem aos modelos de biorrefinaria serem autossuficientes em termos energéticos, possibilitando também a venda do excedente de eletricidade;
- ✓ O bagaço excedente, ou seja, aquele que não foi queimado, da cogeração de energia foi submetido ao pré-tratamento quimiotermodinâmico sulfito alcalino, conforme dados dos trabalhos de Laurito-Friend *et al.* (2015) e Mendes *et al.* (2018);
- ✓ O bagaço pré-tratado foi destinado para a extração da xilana (fração hemicelulósica). Nesse caso, foram avaliados dois métodos de extração, um químico (alcalino) e um enzimático, seguindo as metodologias empregadas por Sporck *et al.* (2017);
- ✓ A fração sólida resultante (rica em celulose e contendo hemicelulose residual) foi enviada à etapa de hidrólise enzimática e, então, direcionada para a cofermentação;
- ✓ O lignossulfonato foi produzido a partir do licor negro gerado após a etapa de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. Nos cenários que não consideraram sua produção, este licor foi enviado para o tratamento de efluentes;
- ✓ A matéria-prima utilizada como referência foi a cana-de-açúcar. Os dados composicionais adotados foram os mesmos de Mendes *et al.* (2018) e complementados com base em Bonomi *et al.* (2016).

Maiores detalhes de cada configuração para obtenção dos produtos são descritos nas seções posteriores. Um diagrama simplificado dos principais blocos de processo e respectivos produtos provenientes está apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Diagrama de bloco simplificado das principais etapas dos cenários¹ de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção integrada de etanol (1G e 2G), eletricidade, xilana (via química ou enzimática) e lignossulfonatos



¹Nos cenários em que houve a produção de lignossulfonatos, a celulignina residual passa a ser incorporada na produção do bioproduto, por um processo de sulfonação da lignina, para depois o resíduo de lignina insolúvel ser enviado ao sistema de geração de energia.

Fonte: Elaboração própria.

4.2 Síntese e simulação dos cenários de biorrefinarias

A síntese e simulação dos cenários de biorrefinarias foi realizada por meio do software Aspen Plus®, v.10 (Aspen Technology, Inc., Belford, MA, USA). Estas simulações forneceram os balanços de massa e energia dos processos de modo a possibilitar a realização dos cálculos de dimensionamento e das estimativas de custos de investimentos e operacionais, a serem empregados na análise econômica.

Para a realização das simulações foram necessárias toda as especificações dos componentes, incluindo a composição da cana-de-açúcar, reagentes e insumos, além dos produtos formados pelas reações que acontecem ao longo do processo. Alguns desses componentes já estão na base de dados do simulador, mas outros foram necessários ser adicionados e suas propriedades especificadas. Este processo foi

conduzido conforme Dias *et al.* (2011), Bonomi *et al.* (2016), Mendes *et al.* (2018) e Vasconcelos *et al.* (2020).

Adiante, serão elencadas as particularidades de cada área de produção, bem como as respectivas subáreas que as compõe.

4.3 Área de produção 1G (preparo e extração da matéria-prima) e sistema de cogeração de energia

A produção 1G incluiu as etapas de preparo da cana-de-açúcar, extração do caldo, tratamento e concentração do caldo, além das filtrações correspondentes necessárias. No sistema de cogeração de energia foi considerada uma unidade combinada de calor e energia, permitindo que a biorrefinaria seja energeticamente autossuficiente, além da venda do excedente de eletricidade. A síntese e simulação destas seções, bem como os parâmetros necessários para o desenvolvimento, foram baseadas em Bonomi *et al.* (2016) e Mendes *et al.* (2018).

4.4 Área de produção 2G e subáreas de produção dos bioprodutos

A produção 2G inicia-se com o recebimento do excedente de bagaço de cana-de-açúcar, oriundo do sistema de cogeração de energia. Nesta seção, incluíram-se as etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática da biomassa, concentração e cofermentação do licor C_5C_6 , bem como as subáreas de coprodução da xilana e do lignossulfonato.

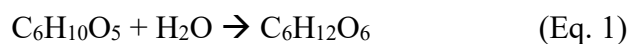
Para o pré-tratamento da biomassa foi utilizado o método sulfito alcalino baseado na metodologia empregada por Laurito-Friend *et al.* (2015). Basicamente, uma corrente de sulfito alcalino, cuja vazão é função da quantidade de bagaço, foi alimentada no reator de pré-tratamento, na concentração de 5% de NaOH, combinado com 10% de Na_2SO_3 (ambos m/m em relação à massa de bagaço seco).

A síntese e simulação, bem como todos os parâmetros necessários para o desenvolvimento das seções de pré-tratamento e hidrólise enzimática, foram baseados em Mendes *et al.* (2018).

4.4.1 Subárea de produção: xilana

Dois métodos de extração de xilana foram considerados para avaliação e comparação - o químico-alcálico e o enzimático, ambos baseados no trabalho de Sporck *et al.* (2017). O processo de extração de xilana basicamente consiste em solubilizar parte da hemicelulose do material pré-tratado, removendo-a da fração sólida para a líquida.

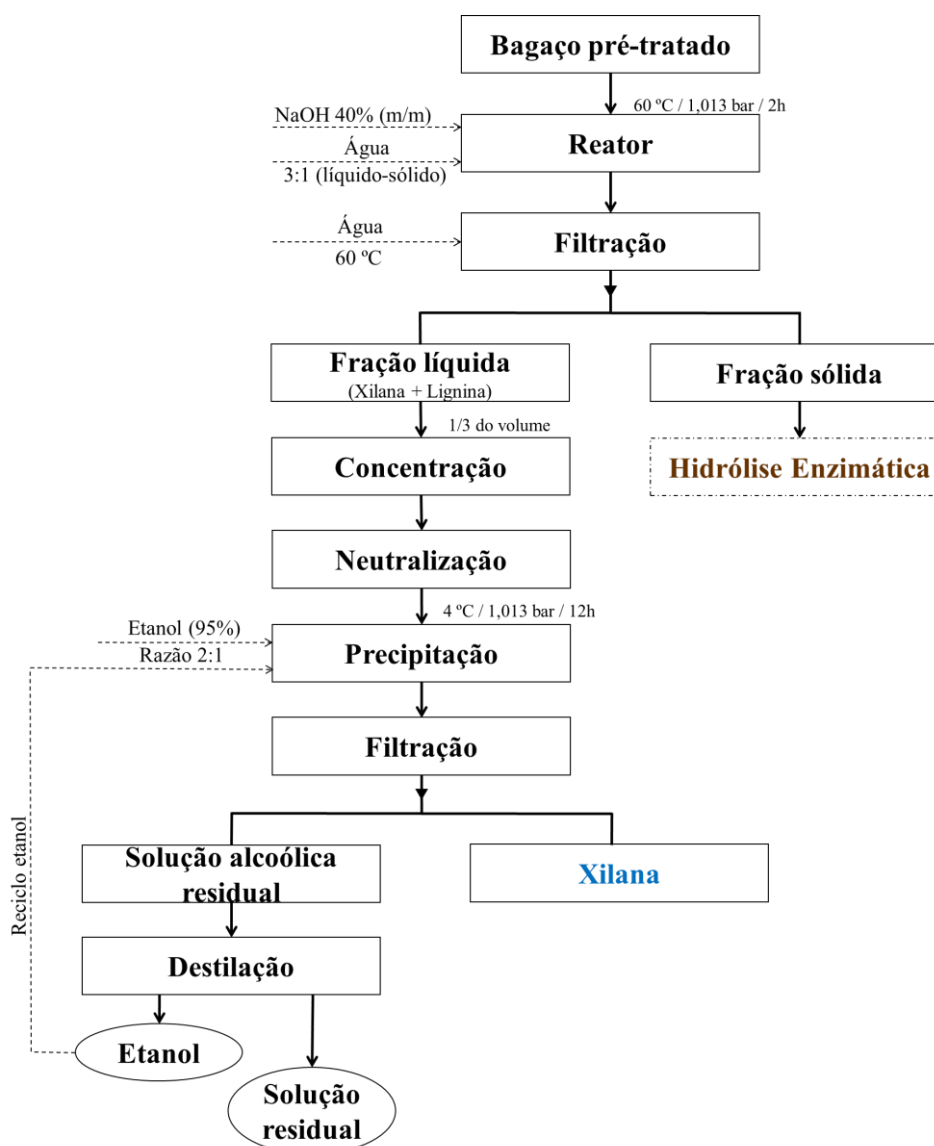
Para síntese e simulação da seção de extração de xilana, em ambos os métodos, foi utilizado um reator estequiométrico (*Rstoicmodel*), no qual as reações são especificadas por suas equações químicas. Nas Equações 1, 2 e 3 são apresentadas, respectivamente, as reações de conversão da celulose em glicose, da hemicelulose em xilana solúvel, e de lignina insolúvel em lignina solúvel. As condições operacionais e os insumos requeridos são diferentes para cada método de extração, sendo detalhados posteriormente.



Para a simulação do processo de extração de xilana pelo método químico-alcálico, foi considerado o fluxograma apresentado na Figura 15.

O bagaço pré-tratado (fração sólida) foi alimentado no reator de extração juntamente com uma corrente de hidróxido de sódio (NaOH) 40% (m/m, base seca) e uma corrente de água, com uma razão líquido:sólido de 3:1. O material resultante do reator foi filtrado e lavado com água a 60 °C. Para a lavagem, considerou-se a vazão de água igual à de torta produzida, a qual sai do filtro com 50% de umidade. A fração sólida foi enviada à hidrólise enzimática e a fração líquida para a seção de purificação. Concentrou-se a fração líquida utilizando um evaporador de múltiplo efeito até que 1/3 do volume fosse obtido. O licor concentrado foi neutralizado para o pH 7 com adição de ácido sulfúrico e, então, resfriado a 4 °C e enviado a um tanque, juntamente com etanol a 95% (na razão de 2:1), para a etapa de precipitação da xilana. Posteriormente, foi realizada a filtração considerando os rendimentos finais de extração obtidos por Sporck *et al.* (2017), resultando na xilana purificada e uma corrente residual composta majoritariamente de etanol empregado na precipitação.

Figura 15 – Diagrama de bloco do processo de extração de xilana pelo método químico-alcálico considerado para simulação no programa Aspen Plus®

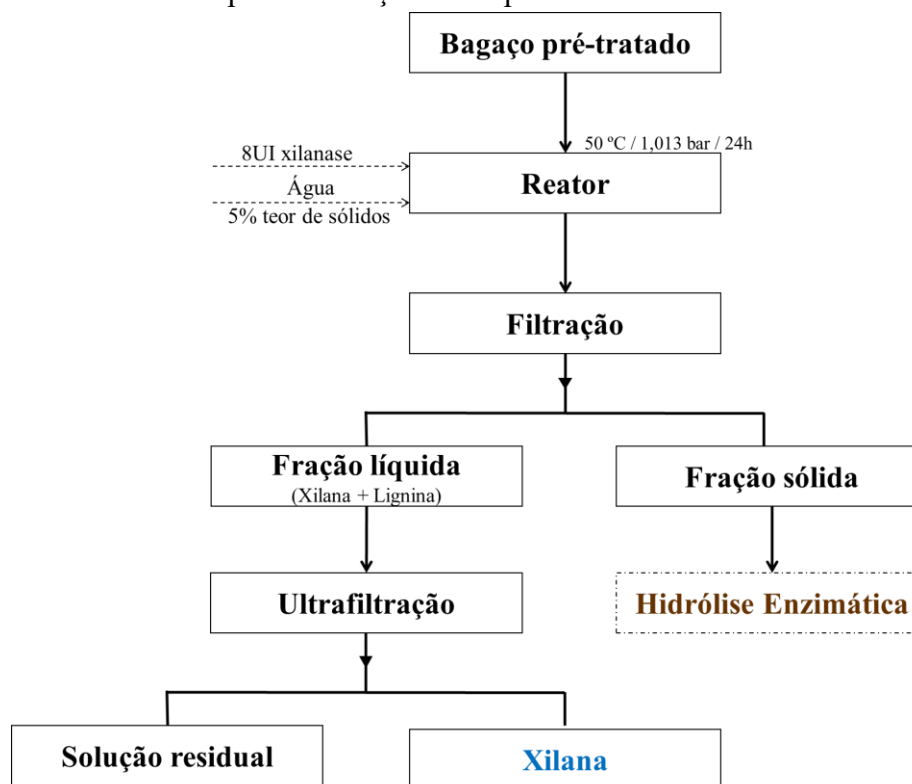


Fonte: Elaboração própria.

Um sistema de destilação foi adotado para recuperação e recirculação do etanol. Para este, uma coluna de destilação de modelo rigoroso foi adicionada (*RadFrac model*), composta por 37 estágios, refeedor tipo Kettle, razão refluxo de 4, e alimentação no 30º estágio. O etanol recuperado foi então recirculado para o sistema de alimentação de etanol do tanque de precipitação de xilana. Etanol adicional foi necessário para complementar a quantidade adequada. Salienta-se que o etanol utilizado nesta etapa é advindo da própria produção do cenário de biorrefinaria e foi assumida uma perda de 1% de etanol a cada *looping* do processo.

No que concerne à simulação do processo de extração enzimática da xilana, considerou-se o fluxograma apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Diagrama de bloco do processo de extração de xilana pelo método enzimático considerado para simulação no Aspen Plus®



Fonte: Elaboração própria.

No reator de extração foram adicionadas enzimas (xilanases) na quantidade de 8UI por grama de bagaço pré-tratado. Estas enzimas têm como referência um preparado comercial de xilanase de *Bacillus licheniformes*, denominado de Luminase® PB-100, produzido pela empresa BASF (BASF, 2020). Além disso, água foi adicionada ao reator a fim de alcançar um teor de sólidos de 5%. O material resultante do reator foi filtrado, gerando duas correntes; a fração sólida, que é enviada à hidrólise enzimática, e a fração líquida, a qual contém a xilana solúvel. Foi adotado o sistema de ultrafiltração para purificação da xilana, levando em consideração os dados de Persson *et al.* (2007) e Persson *et al.* (2010). Basicamente, nesta etapa de filtração, considerou-se o uso da membrana ETNA01PP, com *cutt-off* 1kDa, fluxo transmembranar de $0,1 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$, tendo uma retenção de 89% e 25% para xilana e lignina, respectivamente, além da retenção de 1% para os demais componentes, de modo que o produto final tenha concentração de 30 g/L e pureza superior a 80%.

As condições operacionais empregadas para a simulação das etapas de extração de xilana estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais parâmetros adotados na simulação para etapa de extração de xilana pelo método químico e enzimático

Parâmetros	Valores	Referências
Método químico		
Temperatura	60 °C	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Pressão	1,013 bar	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Tempo de reação	2h	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Razão líquido:sólido	3	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão da celulose em glicose	10,75%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão da hemicelulose em xilana solúvel	84,96%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão de lignina insolúvel em lignina solúvel	60,83%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Eficiência do filtro - retenção sólidos insolúveis (sistema de extração)	99,5%	Dias <i>et al.</i> (2011)
Eficiência do filtro - perda sólidos solúveis (sistema de extração)	10%	Dias <i>et al.</i> (2011)
Número de efeitos na evaporação – licor xilana (sistema de purificação)	3	-
Tempo de reação – precipitação da xilana (sistema de purificação)	12 horas	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Método Enzimático		
Temperatura	50 °C	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Pressão	1,013 bar	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Tempo de reação	24h	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conteúdo de sólidos	5%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Enzima (/g de substrato)	8UI	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão da celulose em glicose	0,50%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão da hemicelulose em xilana solúvel	23,78%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Conversão de lignina insolúvel em lignina solúvel	1,70%	Sporck <i>et al.</i> (2017)
Eficiência do filtro - retenção sólidos insolúveis (sistema de extração)	99,5%	Dias <i>et al.</i> (2011)
Eficiência do filtro - perda sólidos solúveis (sistema de extração)	10%	Dias <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Elaboração própria.

4.4.2 Subárea de produção: Lignossulfonato

O licor negro oriundo do pré-tratamento foi encaminhado para a seção de produção de lignossulfonato. A produção consistiu no processo de sulfonação da lignina residual, tendo sido empregado na simulação de acordo com a reação de conversão apresentada na equação 4.



A reação se deu em um reator estequiométrico (*Rstoicmodel*), operado a 150°C por 3 horas, conforme desenvolvido por Monteiro (2019). As características finais do produto foram baseadas nas informações comerciais da empresa Melbar Produtos de Lignina Ltda. (MELBAR, 2019), que reporta a comercialização do produto em uma concentração de 30-35% de sólidos. Para tanto, foi utilizado um evaporador de múltiplo efeito para que se atingisse a concentração necessária.

Vale frisar que, nos cenários que incluíram a produção de lignossulfonatos, a celulignina residual passou a ser incorporada na produção do bioproduto, ocorrendo a sulfonação da lignina, para, então, o resíduo de lignina insolúvel ser direcionado para produção de energia. O desenvolvimento desta subárea de produção seguiu os fluxos e parâmetros operacionais de Monteiro (2019) e os principais parâmetros estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais parâmetros adotados na simulação para produção de lignossulfonato

Parâmetros	Valores
Temperatura	150 °C
Pressão	6 bar
Tempo de reação	3h
Eficiência do filtro - retenção sólidos insolúveis (sistema de extração)	99,5%
Eficiência do filtro - retenção sólidos solúveis (sistema de extração)	2%
Número de efeitos na evaporação – concentração da solução final	5

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados de Monteiro (2019)

4.5 Áreas de fermentação, destilação e retificação

Nos cenários de biorrefinaria foram considerados o sistema de cofermentação para o licor proveniente da hidrólise enzimática, ou seja, a fração C5 é fermentada juntamente com a fração C6. Em paralelo, houve a fermentação do licor C12, que é o caldo extraído da cana-de-açúcar. Desta forma, os microrganismos fermentadores adotados para as fermentações foram distintos, sendo, uma levedura geneticamente modificada adequada para conversão C₅/C₆ e a *Saccharomyces cerevisiae* empregada em indústria sucroalcooleira para fermentação C₁₂, considerando-se, ainda, a recuperação e conseqüentemente o reciclo dos microrganismos. A conversão em etanol na fermentação foi de 90% para a glicose e 80% para a xilose, com tempo de residência do processo fermentativo de 12 e 48 horas para a fermentação C₁₂ e cofermentação C₅/C₆, respectivamente. As correntes alcoólicas obtidas (vinho proveniente da C₁₂ e vinho proveniente da C₅/C₆) foram enviadas para o sistema de destilação, com posterior desidratação, obtendo-se, como produto final, o etanol anidro (99,6% m/m).

Os parâmetros das etapas de processo fermentativo, destilação e desidratação do etanol, bem como as etapas correspondentes de concentração e filtração, foram baseados em Bonomi *et al.* (2016) e Mendes *et al.* (2018).

4.6 Avaliação econômica

Diferentes cenários de biorrefinarias de cana-de-açúcar foram analisados do ponto de vista econômico, de modo que os indicadores calculados traçassem diretrizes com possibilidades de identificação dos entraves técnico-econômicos, bem como fazer inferências sobre o potencial econômico das tecnologias selecionadas e a lucratividade, ou melhor, a receita, dos produtos obtidos.

A avaliação econômica teve suas premissas considerando um cenário padrão brasileiro de operação, portanto, foi adotado que a planta operaria 24 horas por dia e 200 dias por ano. O processo foi avaliado para uma vida útil de projeto de 25 anos, tendo sido o ano de 2019 adotado como referência. Além disso, foram considerados projetos *Greenfield* em todos os cenários, ou seja, a unidade industrial é considerada como um novo projeto, pressupondo que não haja infraestrutura anterior. Desta forma,

é possível equiparar os cenários com uma análise comparativa mais fidedigna do processo.

A análise de viabilidade econômica incorreu com o uso do banco de dados e metodologias de cálculos desenvolvidos por Bonomi *et al.* (2016), correspondendo ao que os autores designaram como Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar - BVC. O sistema de produção de biomassa foi avaliado usando o modelo *canasoft*, um modelo interno que integra e quantifica entradas e saídas nas etapas de produção de biomassa (das operações de pré-plantio à colheita e transportes) dentro da referida plataforma BVC. Importante mencionar que se considerou um modelo de produção integrado verticalmente, ou seja, a empresa controlava os sistemas de produção agrícola e industrial. Neste sentido, o custo de produção da biomassa na fase agrícola, que é uma saída do modelo *canaSoft*, é interpretado como o custo da biomassa na análise de fluxo de caixa industrial, ao invés de considerar os preços de mercado da cana-de-açúcar (CARDOSO *et al.*, 2015; JUNQUEIRA *et al.*, 2017; VASCONCELOS *et al.*, 2020).

Os fluxos obtidos por meio da simulação do processo foram usados para calcular a capacidade dos equipamentos, tendo-se a estimativa de investimento baseada no banco de dados da BVC, conforme Bonomi *et al.* (2016) e Vasconcelos *et al.* (2020). Todos os dados necessários para os cálculos de investimentos da produção de etanol (1G e 2G) e de energia, a partir de cana-de-açúcar, são contemplados pela metodologia da BVC. Por outro lado, a produção de lignossulfonato e de xilana, também objeto de análise deste trabalho, são coprodutos adicionais nesta cadeia produtiva de biorrefinaria de cana-de-açúcar, o que torna necessário o levantamento e/ou adequação de dados específicos para estas subáreas de produção.

A produção de lignossulfonato compõe-se de equipamentos do mesmo tipo já utilizados em outras áreas de produção da biorrefinaria. Portanto, foram feitas apenas adequações nos cálculos levando em conta o dimensionamento, o que é consequência dos balanços de massa e energia obtidos por meio da simulação dos cenários. O preço de venda do lignossulfonato utilizado como referência foi a média dos valores de importação e exportação fornecido pelo ComexStat (COMEXSTAT, 2019), conforme Monteiro (2019).

No que concerne à produção de xilana, os equipamentos envolvidos no processo de extração, para ambos os métodos estudados, compõem-se dos mesmos, entretanto, diferem-se quanto às operações para purificação. Particularmente, foram realizados os cálculos de dimensionamento seguindo as metodologias de Bonomi *et*

al. (2016), considerando equipamentos similares ao da hidrólise enzimática, uma vez que os arranjos são similares (reatores e filtros),

Com relação às etapas de purificação da xilana, para o método de extração por via química, todos os equipamentos componentes neste processo já são utilizados em outras áreas de produção da biorrefinaria. Por conseguinte, foi realizado o dimensionamento destes equipamentos e, então, calculado o investimento, semelhantemente ao caso da produção de lignossulfonatos. No que concerne ao método de extração por via enzimática, para as estimativas das despesas, tanto capital quanto operacional, foram usados os dados de acordo com Persson *et al.* (2007) e Persson *et al.* (2010) (Tabela 7). Importante salientar que o trabalho dos autores foi realizado na Suécia, um país com cenário econômico mais estável quando comparado aos países emergentes, como o Brasil. Diante disso, os valores correspondentes a estes trabalhos foram atualizados de acordo com a inflação da Suécia. Portanto, foi realizado um levantamento das inflações anuais desse país e calculado o fator de correção correspondente ao ano referência deste estudo para, posteriormente, fazer a conversão à moeda brasileira.

Tabela 7 – Dados econômicos usados para calcular as despesas de capital (investimentos) e as despesas operacionais do sistema de ultrafiltração na subárea de produção de xilana por via enzimática

Componentes do projeto	Valores
<i>DESPEAS DE CAPITAL (INVESTIMENTOS)</i>	
Instalação Básica(€)	50.000,00
Instrumentação, tubulação e assim por diante (por estágio)* (€)	80.000,00
Membranas e "housing" (€/m ²)**	150,00
Equipamentos Limpeza (€)	50.000,00
<i>DESPEAS OPERACIONAIS</i>	
Substituição da membrana (a cada 2 anos) (€/m ²)	50,00
Limpeza (€/ano)	50.000,00

Fonte: Adaptado de Persson *et al.* (2007) e Persson *et al.* (2010)

* vazão de 50 m³ por estágio

**A área foi calculada considerando fluxo transmembranar de 0,1 m³/h.m². Vazão da entrada na ultrafiltração: 482,83 m³ (cenário II) e 317,92 m³ (cenário V)

Referente às xilanases empregadas no processo de extração de xilana, por via enzimática, a carga de enzima utilizada foi de 8UI/g de substrato sólido (base seca), o que equivaleu a 1,3 µg de proteínas/g de substrato. O preço referência destas enzimas

foi de 125,56 US\$/kg de proteína, conforme Esteves (2013) e informação pessoal obtida junto ao setor privado.

Foi realizada uma estimativa de funcionários adicionais para execução destas subáreas, levando em conta as particularidades de cada uma, posto que ambas as subáreas de produção (lignossulfonato e xilanas - por ambos os métodos de extração) tiveram acréscimo de equipamentos e operações, conforme Watanabe *et al.* (2016). Desta forma, foi considerado um adicional de seis funcionários para a coprodução de lignossulfonato e de treze funcionários para a coprodução de xilana, seja via enzimática, seja via química.

Para os preços do etanol anidro (CEPEA, 2019) e da eletricidade (BRASIL, 2019; CCEE, 2019), foi considerada a média da série histórica de uma década. No caso dos insumos 2G, hidróxido e sulfito de sódio, foi realizada a média dos preços encontrados nos últimos cinco anos pela Revista Química e Derivados e os valores de importação e exportação fornecidos pelo ComexStat (COMEXSTAT, 2019). Em relação aos custos da levedura nas etapas de fermentação, foi assumido o pagamento de royalties, sendo 1% sobre o valor faturado por litro de etanol 2G, conforme Vasconcelos *et al.* (2020).

Custos adicionais com tratamento de efluentes foram considerados quando houve a produção de xilana, uma vez que as soluções residuais são direcionadas para o tratamento de efluentes, o que também ocorreu quando o licor negro não foi utilizado para produção de lignossulfonato, procedendo-se, então, ao seu descarte. Para o licor residual da produção de xilana, o custo adicional do tratamento de efluentes adotado foi de US\$ 0,01 por kilograma da demanda química de oxigênio (kg DQO) do efluente (HUMBIRD *et al.*, 2011). Em paralelo, para o descarte do licor negro ao tratamento de efluentes foi considerado um custo adicional de US\$0,41 por m³ de efluente (BUYUKAMACI; KOKEN, 2010).

As correções dos preços para a data referência deste estudo tiveram como base o Índice de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA) do Brasil. A Tabela 8 apresenta os principais parâmetros financeiros que foram utilizados para a análise econômica dos cenários de biorrefinarias.

Neste estudo foi realizada uma avaliação econômica a partir de indicadores econômicos, a saber, Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR), tendo possibilidade de uma comparação equiparada dos valores obtidos para cada um dos cenários considerados. Esta avaliação foi realizada com base no investimento necessário para a construção das plantas, nos custos operacionais envolvidos, nas

receitas obtidas com a venda dos produtos e na comparação entre as rotas/tecnologias analisadas a partir dos critérios econômicos determinados.

Tabela 8 – Principais parâmetros financeiros para avaliação econômica

Parâmetros	Valor	Referências
Data de referência	Dezembro/ 2019	Este estudo
Tempo do projeto (anos)	25	Watanabe <i>et al.</i> (2016)
Taxa mínima de atratividade - TMA (a.a.)	12%	Watanabe <i>et al.</i> (2016)
Taxa de depreciação linear (a.a.)	10%	Watanabe <i>et al.</i> (2016)
Custo de manutenção anual (% capex)	3%	Milanez <i>et al.</i> (2015)
Capital de giro (% investimento capital fixo)	10%	Watanabe <i>et al.</i> (2016)
Custo médio por trabalhador, com encargos (R\$/mês)	4841	Bonomi <i>et al.</i> (2016)
Custo do tratamento de efluentes – licor residual (xilana) (US\$/kg DQO)	0,01	Humbird <i>et al.</i> 2011
Custo do tratamento de efluentes – licor negro (US\$/m3 efluente)	0,41	Buyukamaci; Koken (2010)
Preço referência do etanol anidro (R\$/L)	1,94	CEPEA (2019)
Preço referência da eletricidade (R\$/MWh)	211,12	BRASIL (2019); CCEE (2019)
Preço referência do lignossulfonato (35%) (R\$/t)	1221,99	ComexStat (2019)
Preço da enzima utilizada na hidrólise enzimática (US\$/L 2G)	0,13	Junqueira <i>et al.</i> (2017)
Preço da xilanase utilizada na extração de xilana – via enzimática (US\$/kg de proteína)	125,56	Esteves (2013) e informação pessoal junto ao setor privado.
Preço do hidróxido de sódio - NaOH (R\$/kg)	2,10	ComexStat (2019)
Preço do sulfito de sódio - Na ₂ SO ₃ (R\$/kg)	1,84	ComexStat (2019)
Custo com outros insumos 1G (R\$/TC convencional)	2,68	Bonomi <i>et al.</i> (2016)
Taxa de câmbio (€/R\$)	4,56	Banco Central do Brasil (2019)
Taxa de câmbio (US\$/R\$)	3,95	Banco Central do Brasil (2019)
Alíquota tributária IRPJ+CSLL*	34%	Milanez <i>et al.</i> (2015)

* IRPJ: Imposto de Renda – Pessoa Jurídica; CSLL: Contribuição Social sobre o lucro líquido

Fonte: Elaboração própria.

Nos cenários com a coprodução de xilana, uma análise incremental foi realizada de modo a calcular outro indicador econômico, neste caso, o Preço Mínimo de Venda (PMV ou MSP, *minimum selling price*), o qual é o preço mínimo do produto para que a TIR equivalha à taxa mínima de atratividade do projeto. Em particular para esta análise, o cálculo levou em consideração duas metas: 1) PMV da xilana para atingir meta de modo que a VPL da incremental fosse zero, ou seja, neste cenário a VPL do novo projeto é idêntica à do projeto base; 2) PMV da xilana para atingir meta de modo que a TIR dos cenários fosse 12%, ou seja, o preço mínimo de venda da xilana para que o projeto remunerasse 12% ao ano, equivalente à taxa mínima de atratividade.

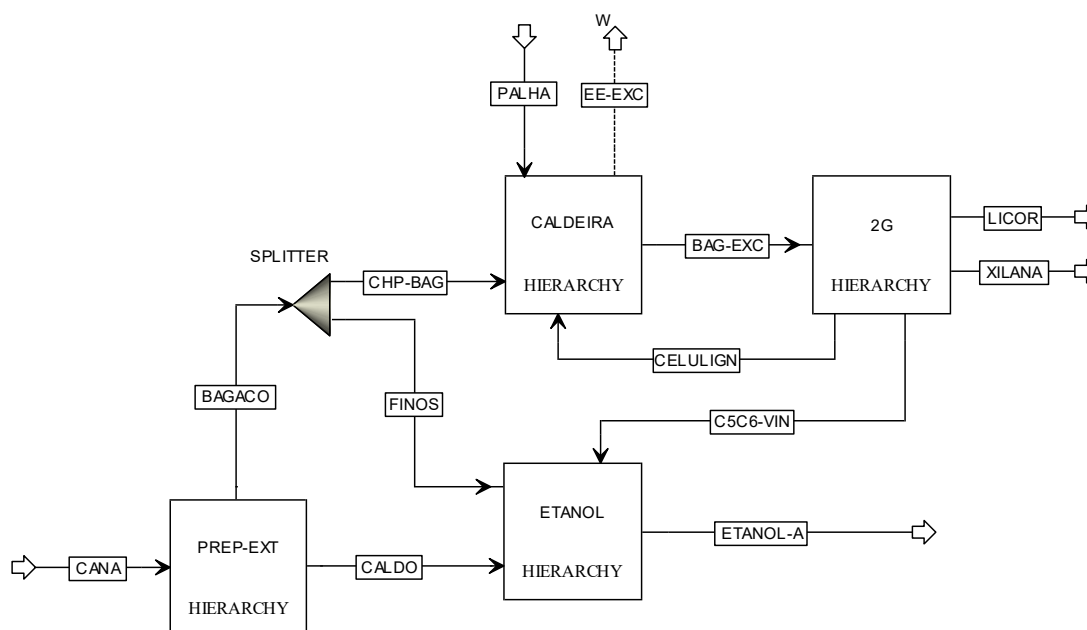
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e simulação dos cenários

Os cenários de biorrefinarias estabelecidos foram simulados usando ambiente de simulação de processo Aspen Plus[®], de acordo com os parâmetros e fluxogramas previamente estabelecidos. O cenário 0 (zero), somente com a produção de etanol 1G, serviu de base para a integração do processo 2G, resultando na biorrefinaria integrada 1G2G (cenário I). Ambos os cenários serviram de referência para o prosseguimento da elaboração dos outros cenários, além de base comparativa para análises técnica e econômica. Reitera-se que a simulação dos cenários 0 e I, utilizados como base, deram-se conforme Bonomi *et al.* (2016) e Mendes *et al.* (2018).

A inserção da produção de xilana na biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G2G resultou no fluxograma de processo geral apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Fluxograma de simulação do cenário de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção de etanol 1G/2G, eletricidade e xilana



PREP-EXT: processo de preparo e extração do caldo da matéria-prima; **CALDEIRA:** processo de cogeração de energia (vapor e eletricidade); **2G:** processo de pré-tratamento, sacarificação enzimática da biomassa e produção de xilana, além da etapa de cofermentação do licor C₅C₆; **ETANOL:** processo de tratamento e concentração do caldo de cana-de-açúcar, além da fermentação (licor C₁₂), destilação e desidratação.

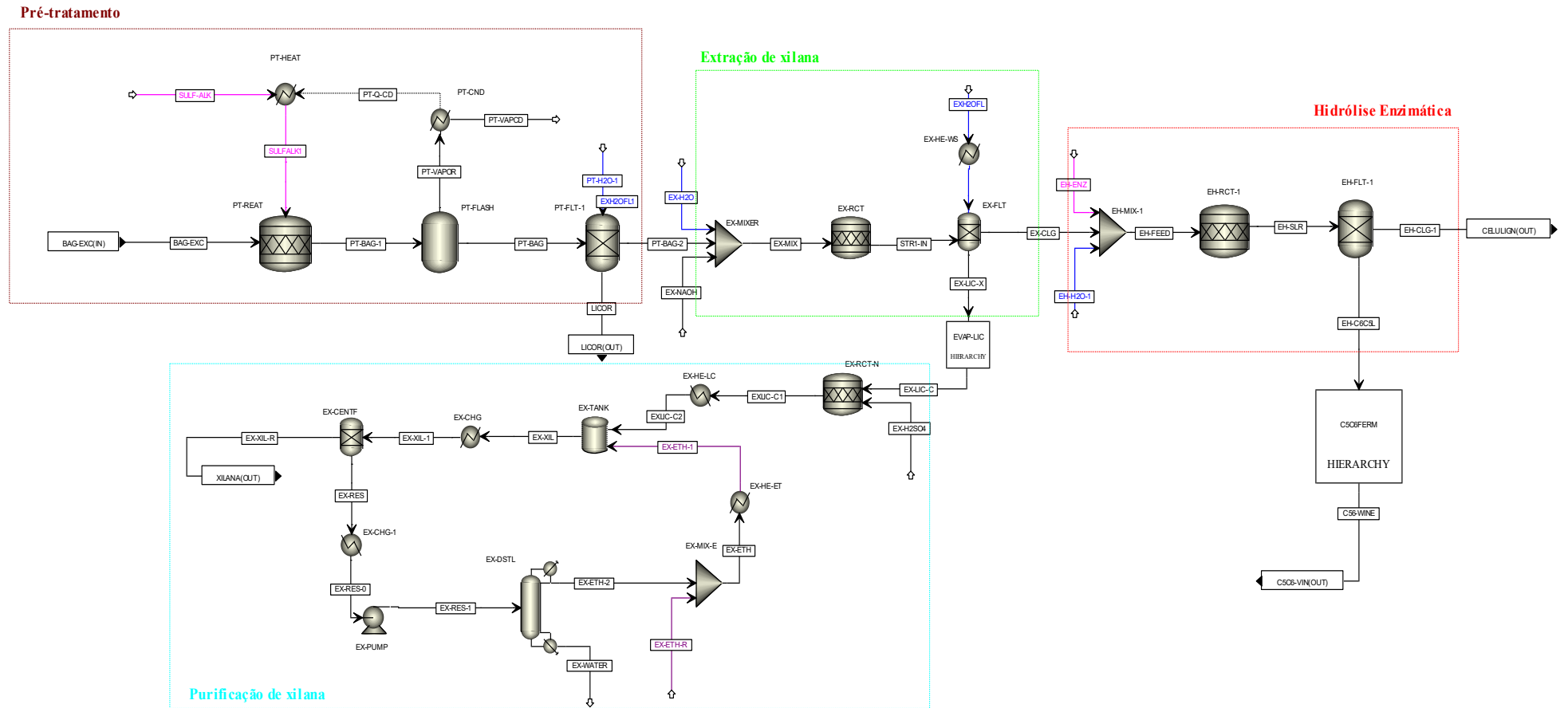
Fonte: Elaboração própria

A produção de xilana encontra-se incluída na hierarquia 2G, uma vez que este processo acontece entre as etapas de pré-tratamento e sacarificação enzimática da biomassa. Sua produção foi subdividida em duas áreas: a extração da xilana, na qual ocorre a remoção parcial da hemicelulose, dispondo-se na fração líquida; e a purificação da xilana, correspondente às etapas para remoção das impurezas e concentração. Dois métodos de extração de xilana foram simulados, apresentando diferentes operações unitárias e insumos utilizados, tendo sido um por via química e o outro por via enzimática. Os fluxogramas simulados de ambas as vias de extração estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Particularmente ao que tange o sistema de extração de xilana, ambos os métodos tiveram suas operações unitárias semelhantes, sendo compostos por um reator estequiométrico, divergindo, obviamente, nos insumos e respectivas proporções empregadas, acrescido por um sistema de filtração, sendo que, em particular para a via química, houve uma lavagem adicional da fração sólida. As xilanas resultantes de ambos os métodos de extração apresentam diferentes rendimentos e tamanhos moleculares. Conforme Sporck *et al.* (2017), o rendimento das xilanas foram de 79% e 22%, bem como massa molar média de 24.780 e 800 g/mol, respectivamente para as vias de obtenção química e enzimática. Assim, o sistema de purificação da xilana aplicado a cada método de extração levou em consideração as condições das soluções seguindo as metodologias empregadas pelo trabalho experimental.

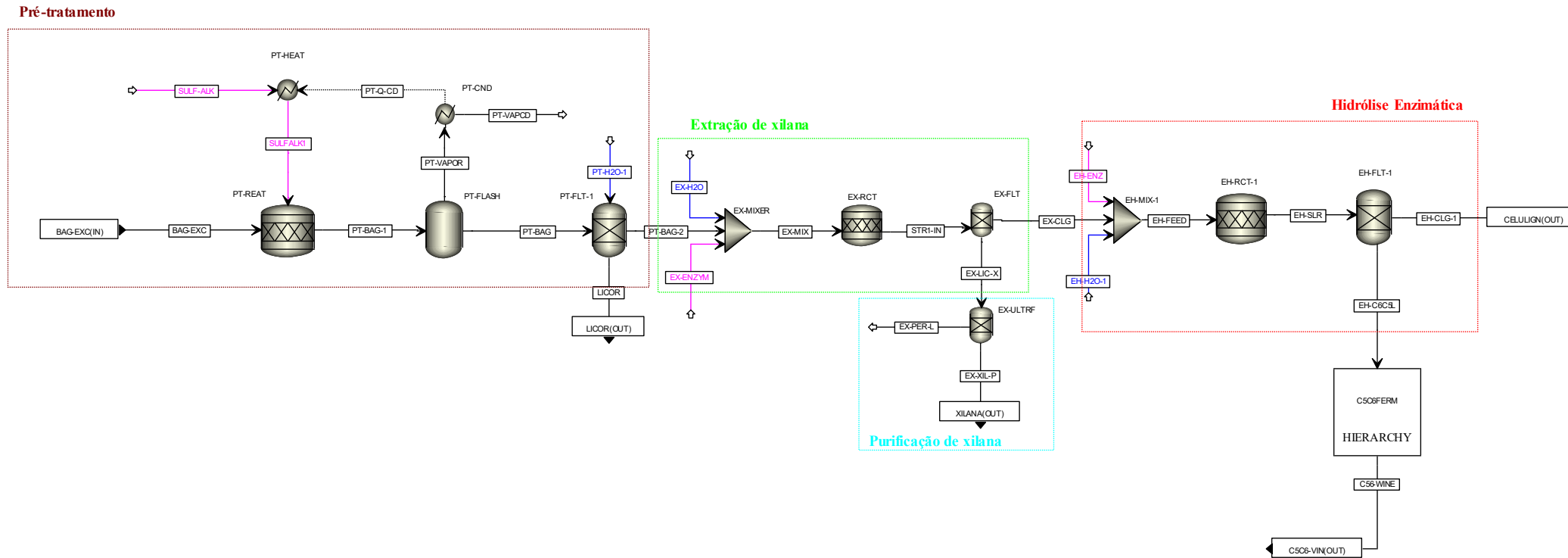
Para purificação, a corrente de xilana extraída pela via química foi, inicialmente, concentrada, neutralizada e encaminhada para o tanque de precipitação utilizando o etanol como solvente. Após isso, ocorreu a centrifugação, obtendo-se a xilana e uma solução alcoólica residual. Esta solução foi, então, destilada, reciclando o etanol para o próximo ciclo de precipitação (Figura 18). Por outro lado, a xilana extraída por via enzimática teve sua purificação realizada por um sistema de ultrafiltração por membranas (Figura 19), uma vez que suas características permitiam o uso direto desta operação unitária.

Figura 18 – Fluxograma simulado da hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, cofermentação do licor C_5C_6 , além das etapas correspondentes à produção de xilana (extração e purificação) por via química



Fonte: Elaboração própria.

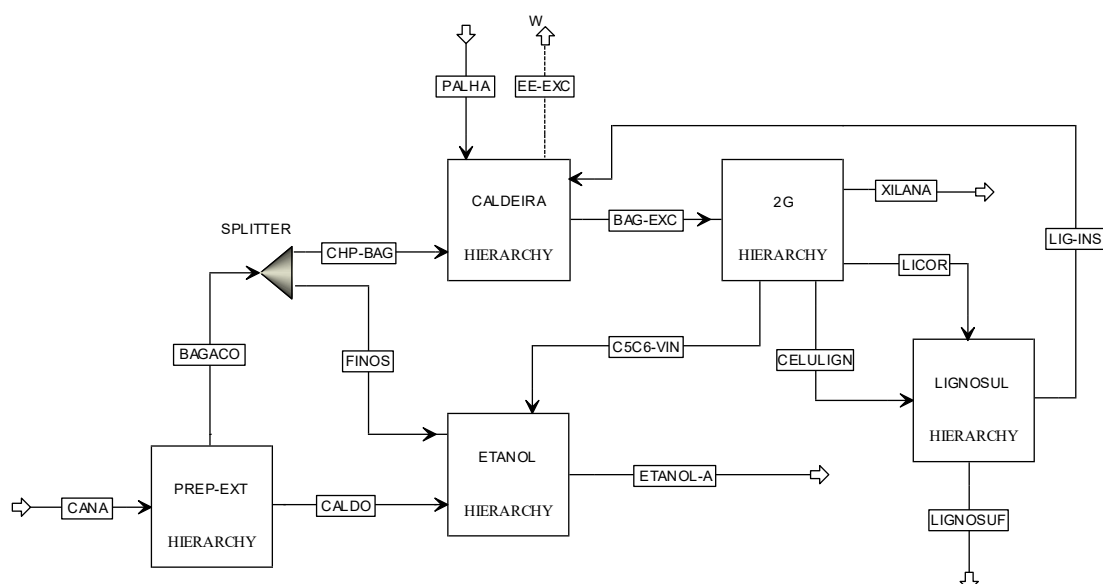
Figura 19 – Fluxograma simulado da hierarquia 2G que representa as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, suas respectivas filtrações, cofermentação do licor C₅C₆, além das etapas correspondentes à produção de xilana (extração e purificação) por via enzimática



Fonte: Elaboração própria.

Os cenários de biorrefinarias empregaram o sulfito alcalino como pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar. Este pré-tratamento tem sua ação majoritariamente na remoção da lignina, tornando-a solúvel, resultando-se no designado licor negro (ZHOU et al., 2017; REINOSO *et al.*, 2018). Objetivando as diretrizes de uma biorrefinaria, especialmente no que concerne ao máximo aproveitamento dos subprodutos (ou resíduos) oriundos do processo, esta pesquisa também avaliou a integração da produção de lignossulfonatos aos cenários de biorrefinarias, seja com a produção de xilana ou não, decorrendo-se nos outros cenários (III a VI). O fluxograma geral da simulação da biorrefinaria 1G2G com a coprodução simultânea de lignossulfonatos e xilana está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma de simulação do cenário de biorrefinaria de cana-de-açúcar com produção de etanol 1G/2G, eletricidade, xilana e lignossulfonato.



PREP-EXT: processo de preparo e extração do caldo da matéria-prima; **CALDEIRA:** processo de cogeração de energia (vapor e eletricidade); **2G:** processo de pré-tratamento, sacarificação enzimática da biomassa e produção de xilana, além da etapa de co-fermentação do licor C_5C_6 ; **LIGNOSUL:** processo de produção do lignossulfonato; **ETANOL:** processo de tratamento e concentração do caldo de cana-de-açúcar, além da fermentação (licor C_{12}), destilação e desidratação.

Fonte: Elaboração própria

Ao incluir a produção de lignossulfonato na biorrefinaria 1G2G, a celulignina deixou de ser diretamente encaminhada à caldeira e passou a ser incorporada no processo de produção do bioproduto com a finalidade da lignina solúvel residual ainda ser sulfonada e ter o aumento do rendimento final do lignossulfonato. Na sequência, a lignina insolúvel resultante do processo foi direcionada à caldeira para a suplementação da produção de energia. O desenho do processo de produção foi composto pelo reator estequiométrico no qual ocorre a sulfonação da lignina e

posteriormente concentrado por um evaporador de múltiplo efeito (Figura 21), conforme metodologia experimental de Monteiro (2019).

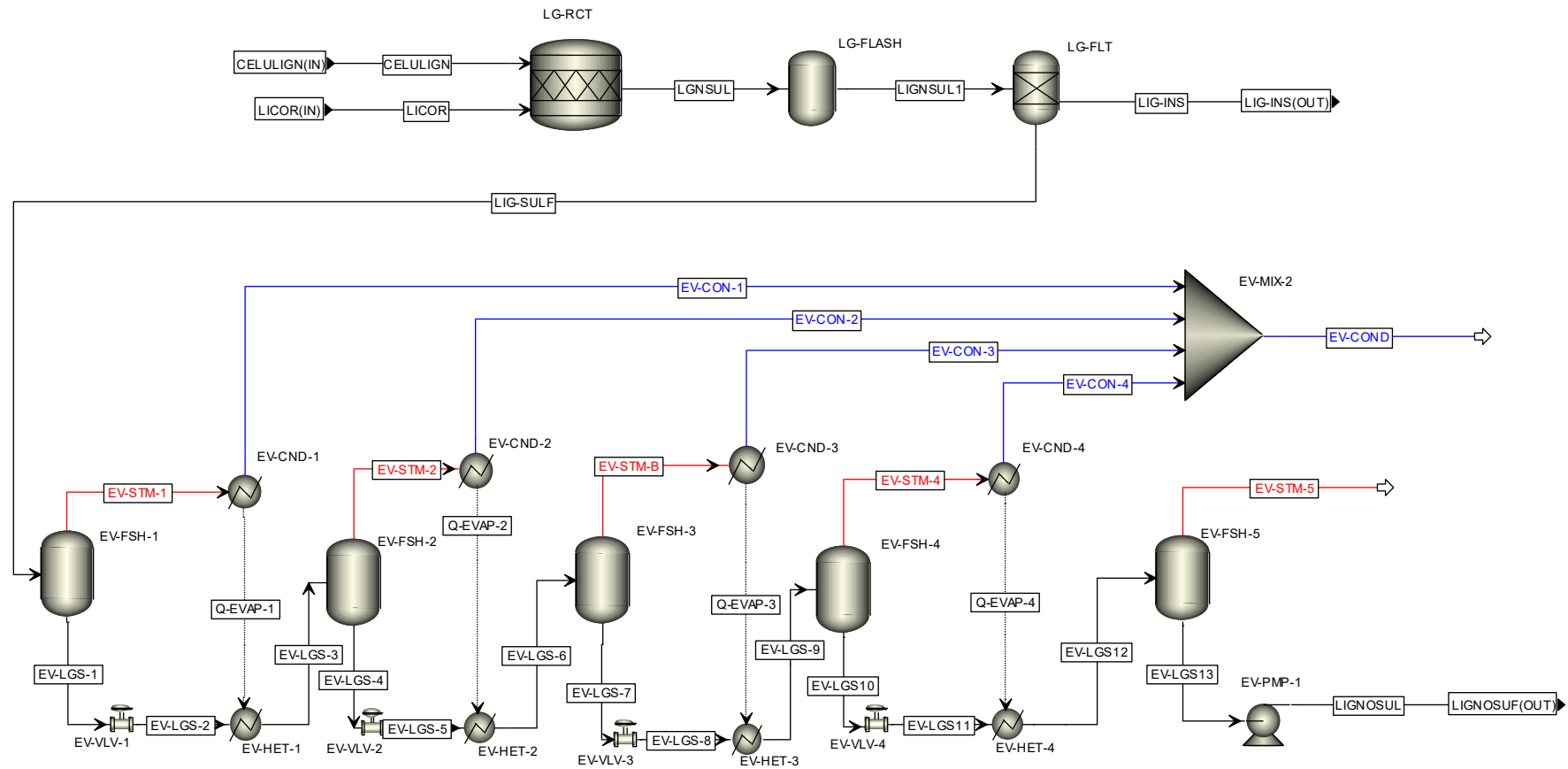
5.2 Resultados de balanço de massa e energia obtidos com a simulação dos cenários

Os resultados da produção de etanol anidro, eletricidade excedente, xilana e lignossulfonato, bem como a fração percentual de bagaço queimado, obtidos por meio do processo de simulação dos cenários estabelecidos estão apresentados na Tabela 9. O rendimento da produção de etanol anidro variou de 81,1 a 105,87 L/TC, a eletricidade excedente variou de 83 a 189,2 kWh/TC, a xilana variou de 8,1 a 98,3 kg/TC e o lignossulfonato variou de 8,5 a 15,6 kg/TC.

Um aumento de 30,5% de etanol anidro e uma redução de 43,9% na eletricidade excedente foram ocasionados quando houve a integração da biorrefinaria 2G à 1G, isto é, ampliação do cenário 0 para o cenário I. Ambos os fatos ocorridos pela integração do processamento da biomassa vegetal já são fenômenos esperados, do mesmo modo que reportados e justificados nos trabalhos da literatura científica, visto que a biorrefinaria utiliza-se da mesma matéria-prima, seja para o processamento, seja para geração de energia, sendo, ainda, autossuficientes em termos energéticos (DIAS *et al.*, 2012; MENDES *et al.*, 2018; VASCONCELOS *et al.*, 2020; PATEL e SHAH, 2021).

A coprodução de xilana na biorrefinaria 1G2G (cenários II e III) apresentou diferentes interferências no processo como um todo, a depender do método de extração e purificação empregado. Uma redução (2,17% e 17,5%) no rendimento de etanol e um aumento (0% e 39,5%) no excedente de eletricidade foi observado empregando ambas as formas de extração (enzimática e química, respectivamente), sendo este comportamento mais acentuado na produção por via química. A fração de bagaço queimado foi largamente maior quando se empregou a via química para produção de xilana, resultado do maior consumo energético pelas operações unitárias que compõem este quadro de produção.

Figura 21 – Fluxograma simulado da hierarquia LIGNOSUL, que representa as etapas de reação e concentração correspondentes à produção do lignossulfonato.



Fonte: Elaboração própria

Tabela 9 – Rendimento dos produtos da biorrefinaria por tonelada de cana-de-açúcar e da fração percentual de bagaço queimado

Cenários	Etanol anidro (L/TC*)	Eletricidade excedente (kWh/TC*)	Xilana (kg/TC*)	Lignossulfonato (kg/TC*)	Fração de bagaço queimado (%)
0 [1G]	81,1	189,2	-	-	100
I [1G2G]	105,8	83,0	-	-	47,4
II [1G2G + xilana (via enzimática)]	103,5	83,0	98,3	-	47,8
III [1G2G + xilana (via química)]	87,2	115,8	9,2	-	80,9
IV [1G2G + lignossulfonato]	97,3	99,5	-	15,6	65,6
V [1G2G + lignossulfonato + xilana (via enzimática)]	95,8	99,5	64,4	15,4	65,7
VI [1G2G + lignossulfonato + xilana (via química)]	87,7	115,0	8,1	8,5	80,4

*TC: tonelada de colmo de cana-de-açúcar

Fonte: Elaboração própria

Assim, pelo fato da matéria-prima ser a mesma empregada para produção de energia, o impacto negativo no rendimento dos produtos torna-se mais significativo em comparação àqueles cenários em que o consumo de energia é menor (DIAS *et al.*, 2012; VASCONCELOS *et al.*, 2020). Não obstante, cabe acrescentar que houve rendimento de um novo produto, neste caso a xilana, o que conseqüentemente agregará à receita financeira da biorrefinaria. A compensação financeira das perdas e ganhos destes rendimentos dos produtos da biorrefinaria é observada por meio da análise econômica, conforme explorado em mais detalhes na seção 5.3 (resultados da análise econômica).

A coprodução de lignossulfonatos na biorrefinaria 1G2G (cenário IV) também teve comportamento similar no que tange às perdas e ganhos sobre os rendimentos dos produtos da biorrefinaria, porém de forma mais suave ao comparar-se com a produção de xilana por via química.

No que se refere à coprodução simultânea de xilana e lignossulfonatos na biorrefinaria de etanol 1G2G (cenários V e VI), é possível observar uma vantagem sobre os cenários isolados, principalmente quando a xilana é produzida por via química (VI).

A análise técnico-comparativa dos rendimentos dos produtos dentro do mesmo cenário, no entanto, é de certa forma limitada, pois são produtos diferentes, com propriedades e finalidades distintas, o que acarreta diferentes preços de mercado. A análise econômica é, assim, ferramenta adequada para avaliar o desempenho das biorrefinarias, bem como sua viabilidade, conforme discutido adiante.

5.3 Avaliação de investimentos, econômico-financeira e possibilidades mercadológicas.

5.3.1 Análise de Investimentos dos cenários de biorrefinarias

Os dados de balanço de massa e energia obtidos a partir dos resultados das simulações foram empregados para uma avaliação dos investimentos de capital fixo (CAPEX) necessários para as instalações industriais dos cenários de biorrefinarias propostos, conforme mostrado na Figura 22.

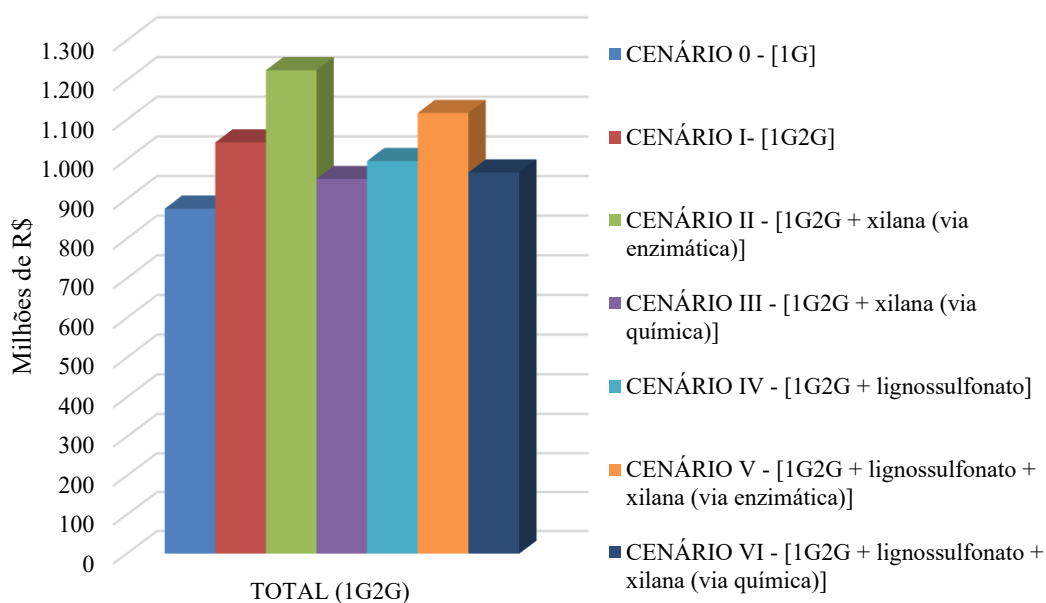
Conforme Vasconcelos *et al.* (2020), para fins de comparação, os investimentos foram divididos em dois setores: 1G e 2G. O primeiro setor (1G) agrega as áreas de processamento geralmente encontradas nas usinas convencionais de etanol

de primeira geração como a recepção de cana-de-açúcar, extração e tratamento do caldo, fermentação, destilação e unidade de geração de energia, além da infraestrutura administrativa, de engenharia, entre outras. Estão incluídos os custos de investimento das áreas comuns usadas tanto para produção do etanol 1G quanto 2G. O setor 2G inclui áreas especificamente relacionadas ao processo de segunda geração e as coproduções adicionais, como pré-tratamento e hidrólise enzimática da matéria-prima lignocelulósica, suas respectivas filtrações, concentração e fermentação do licor C5/C6, bem como as produções de xilanas e lignossulfonatos.

Ressalta-se que nessas análises consideraram-se todos os custos envolvidos para a instalação industrial, conforme balanço de massa específico do cenário analisado. Assim, são apresentados na Figura 22 os investimentos totais (a), por setor 1G (b) e por setor 2G (c), de cada cenário de biorrefinaria.

Figura 22 – Análise de investimento de capital fixo (CAPEX) dos cenários de biorrefinarias 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos. A) investimento total 1G2G por cenários; B) distribuição dos investimentos 1G por seções predefinidas do processo produtivo; C) distribuição dos investimentos 2G por seções predefinidas do processo produtivo

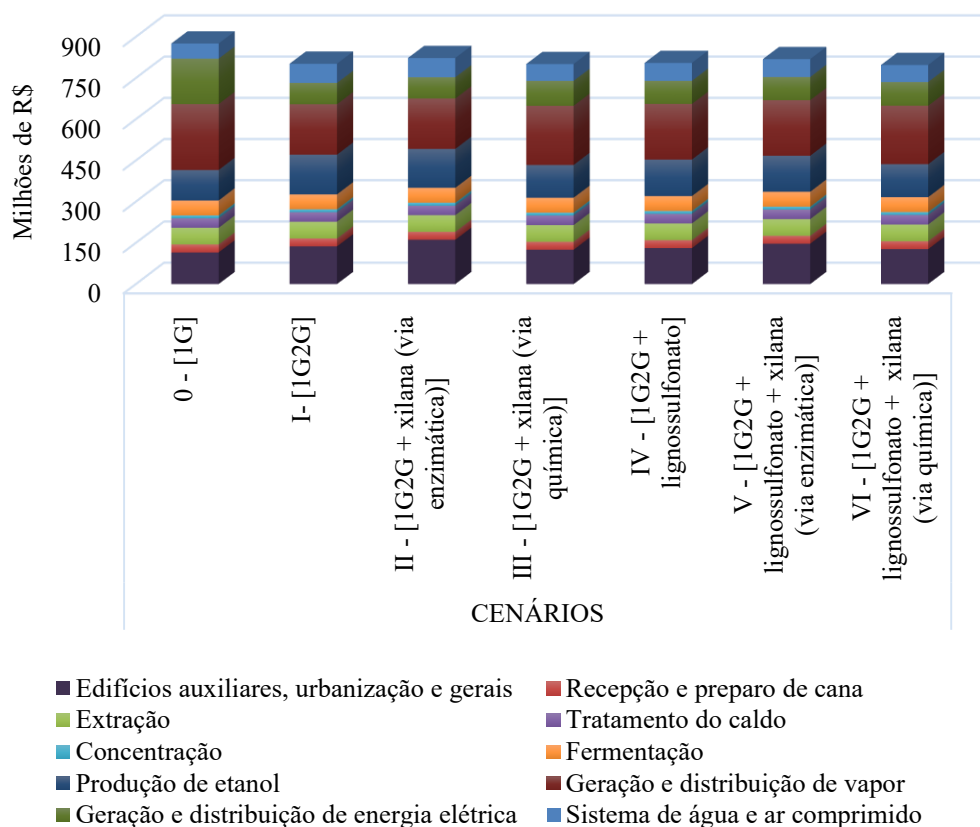
A) investimento total 1G2G por cenários



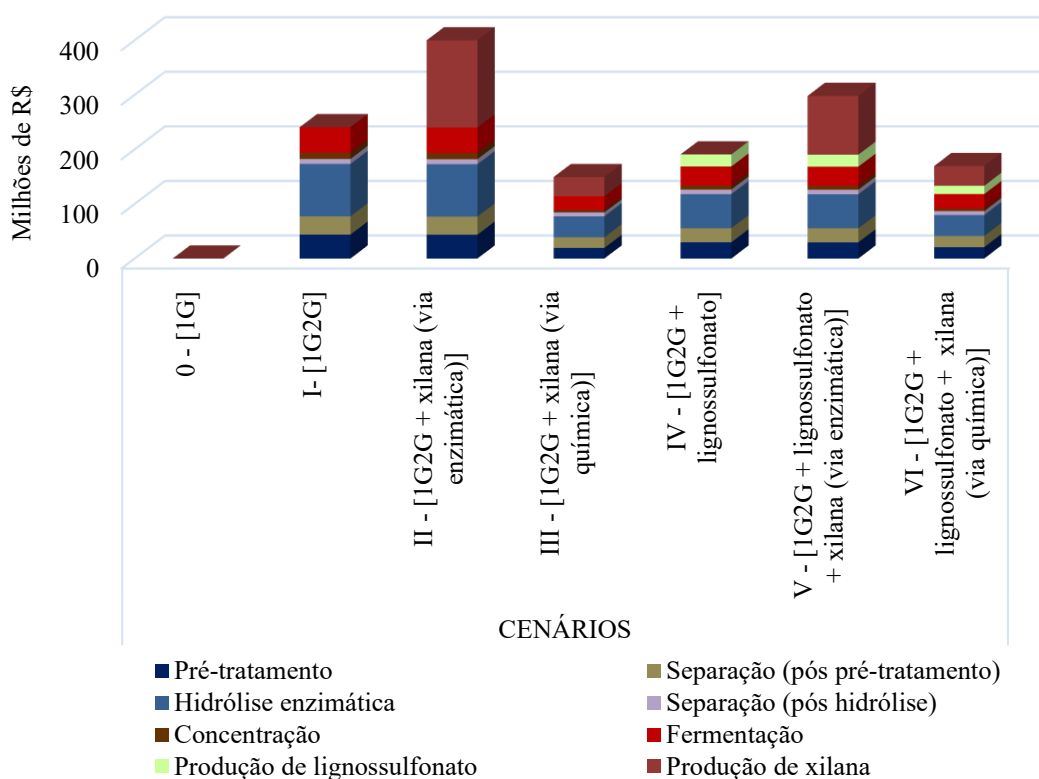
(continua)

(conclusão)

B) distribuição dos investimentos 1G por seções predefinidas do processo produtivo



C) distribuição dos investimentos 2G por seções predefinidas do processo produtivo.



Fonte: Elaboração própria

Os investimentos de capital fixo (capex) das biorrefinarias 1G2G foram de, aproximadamente, R\$950 milhões a R\$1225 milhões, sendo os cenários II (1G2G + xilana-via enzimática) e III (1G2G + xilana-via química) com maior e menor capex, respectivamente. Considerando-se outros estudos comparativos de biorrefinarias integradas de primeira e segunda geração, tendo em conta o cenário brasileiro e a cana-de-açúcar como matéria-prima; os resultados desta pesquisa para os cenários de biorrefinarias não destoam de forma significativa de uma ordem de valores e montante esperado (MENDES *et al.*, 2018; VASCONCELOS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021).

Na análise da produção de xilanas e comparando suas vias produtivas, o investimento adicional para produção de xilanas por via enzimática e química foi de, aproximadamente, R\$161 milhões e R\$35 milhões, respectivamente. Estes valores representam que a produção de xilana por via enzimática resultou em custo de investimento quase 4,5 vezes maior em comparação ao da xilana obtida por via química. Cabe reiterar, no entanto, que são processos com etapas muito diferentes. No primeiro caso tem-se um processo de base biológica, diferentemente do segundo, por base química. Não obstante, deve-se salientar que a análise de investimento de capital fixo é referente às instalações industriais, não englobando os insumos e todos os custos envolvidos na parte operacional. Assim, as diferenças entre os processos ficaram notoriamente presentes em relação ao custo de suas instalações físicas.

Pela ótica do balanço de massa/energia, os cenários com produção de xilanas por via enzimática requereram menor quantidade de energia (visto a menor fração de bagaço queimado – Tabela 9), o que conseqüentemente aumentou o fornecimento da matéria-prima para processamento. Em paralelo, a metodologia adotada para extração de xilanas por via enzimática considerou um processamento com baixo teor de sólidos e um tempo de reação 12 vezes maior que o da via química. O resultado destas conjunturas é o aumento do número de reatores nas etapas de extração de xilanas em função do maior fluxo mássico por hora (10 vezes maior que os cenários com a produção por via química), convertendo-se em um investimento bem mais elevado.

A distribuição dos investimentos por área de processo correspondentes às etapas da primeira geração (Figura 22b) apresenta um comportamento semelhante entre os cenários, podendo notar uma participação ligeiramente maior para a seção de geração e distribuição de vapor nos cenários com produção de xilanas por via química, seja simultâneo ou não com a produção de lignossulfonatos. Isto também pode ser atribuído à maior requisição de energia no processo e, portanto, maior fração de bagaço

queimado (Tabela 9). Por outro lado, ao observar a distribuição dos investimentos por área de processo correspondentes às etapas da segunda geração (Figura 22c), fica notório o investimento requisitado para produção de xilana nos cenários que a compõe, em especial a via enzimática. Já para produção de lignossulfonatos houve apenas um incremento referente às instalações adicionais, mas com comportamento semelhante entre os cenários de biorrefinarias com a sua coprodução.

Apesar disso, vale salientar que esta é uma análise do processo com finalidade de apontar entraves e gargalos técnico-econômicos para possíveis melhorias e retornos ao setor P&D&I, não cabendo, neste momento, a determinação de viabilidade do processo ou da produção pelo valor dos investimentos. É neste sentido que Tsagkari *et al.* (2020) reportaram que a estimativa de custos de capital dos processos de biorrefinaria, em estágio inicial, deve estar relacionada à alocação de orçamento e à avaliação de alternativas de processo. O mesmo pode ser corroborado com a pesquisa de Gomes *et al.* (2021), que, ao obter XOS como seção adicional em uma biorrefinaria de resíduos de eucalipto com produção de biocombustível, observaram um grande aumento nos custos com a compra de equipamentos necessários para a purificação dos xilo-oligossacarídeos, reportando um impacto significativo no investimento de capital e nos custos anuais dependentes das instalações. Os resultados destes mesmos autores, no entanto, indicaram uma notável receita adicional (crescimento de 121% na receita total) com a venda do produto.

5.3.2 Análise econômica das biorrefinarias e possibilidades mercadológicas dos bioprodutos

A análise dos resultados foi realizada por três perspectivas. Inicialmente, foi avaliada a coprodução de xilana integrada à biorrefinaria 1G2G. Em um segundo momento, a avaliação deu-se para a coprodução de lignossulfonato. Por último, analisou-se a integração das coproduções simultâneas de xilana e lignossulfonatos à biorrefinaria 1G2G.

Os estudos das potencialidades econômicas de tecnologias de processo podem ter sua comparação realizada por meio de indicadores econômicos previamente definidos, tais como Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa interna de Retorno (TIR), que, particularmente, foram as métricas utilizadas nesta pesquisa. Para os cálculos destes indicadores é realizada uma pesquisa de mercado para estimar o preço de venda competitivo dos produtos (geralmente é feita uma média de preços). O resultado

permite analisar o potencial econômico da tecnologia selecionada e/ou a recompensa em produzir o produto nas condições propostas, observando também o retorno financeiro e a viabilidade do projeto como um todo. A xilana apresenta um mercado muito variável, o que torna dificultoso estabelecer um único preço para o produto em questão. Em particular para esta pesquisa, o destino específico para aplicação e mercado da xilana não foi considerado, tendo sido somente levantadas hipóteses para efeitos comparativos de precificação. Uma vez que não houve um mercado estabelecido para xilana e nem uma fonte comercial deste produto de modo a assumir um preço médio, assim como foi feito para os outros produtos, então, adotou-se a abordagem de estimar o custo de produção com base em um resultado econômico mínimo aceitável – neste caso, o preço mínimo de venda (PMV).

Desta forma, análise incremental foi realizada para calcular o PMV das xilanas nos cenários de biorrefinaria que continham este coproduto em sua matriz de produção. Duas possibilidades de cálculos foram consideradas, visto que exibiriam perspectivas econômicas diferentes. Desta forma, a Tabela 10 apresenta ambas as perspectivas dos resultados econômicos. No primeiro caso (denominado caso 1), o PMV da xilana foi determinado para atingir meta de modo que a VPL incremental fosse igual a zero, ou seja, neste cenário, a VPL do novo projeto é idêntica ao do projeto que foi utilizado como base. Cabe destacar que a referência de projeto base se deu da seguinte forma: a) quando não havia a coprodução do lignossulfonato, o cenário base para a coprodução de xilana (cenários II e III) foi o cenário de biorrefinaria 1G2G (cenário I); b) quando houve a coprodução de lignossulfonato, o cenário base para a coprodução de xilana (cenários V e VI) foi o cenário de biorrefinaria 1G2G com coprodução de lignossulfonato (cenário IV), o que, nesta situação, as coproduções ocorreriam simultaneamente. Já no segundo caso, (denominado caso 2), o PMV da xilana foi determinado para atingir meta de modo que a TIR dos cenários fosse 12%, ou seja, o PMV da xilana para que o projeto remunerasse 12% ao ano, equivalente à taxa mínima de atratividade. Ademais, na Tabela 11 é apresentada a participação dos produtos na receita financeira e na Tabela 12 a receita financeira anual para todos os cenários de biorrefinarias. Nesta última tabela, foram mostrados os valores somente considerando o caso 2, cujo o valor presente líquido é nulo.

Tabela 10 – Resultados econômicos dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos

	Cenários*						
	0	I	II	III	IV	V	VI
	[1G]	[1G2G]	[1G2G +xilana (via enzimática)]	[1G2G +xilana (via química)]	[1G2G +lignossulfonato]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via enzimática)]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via química)]
Caso 1 (VPL incremental = 0)							
Preço mínimo de venda – xilana (R\$/kg)	0,00	0,00	0,22	4,15	0,00	0,23	4,96
TIR (%a.a)	13,61	10,27	10,53	11,70	13,22	13,10	13,33
VPL (R\$ mi)	107,23	-129,22	-129,12	-21,10	92,05	92,58	97,24
Caso 2 (TIR = TMA)							
Preço mínimo de venda – xilana (R\$/kg)	0,00	0,00	0,35	4,38	0,00	0,08	3,75
TIR (%a.a)	13,61	10,27	12,00	12,00	13,22	12,00	12,00
VPL (R\$ mi)	107,23	-129,22	0,00	0,00	92,05	0,00	0,00
Investimentos (global)							
Investimentos 1G (R\$ mi)	875,69	802,09	822,95	801,11	805,03	818,96	797,50
Investimentos 2G (R\$ mi)	0,00	240,70	401,88	149,29	190,80	298,03	169,47
Investimentos 1G2G (R\$ mi)	875,69	1042,79	1224,83	950,40	995,82	1116,99	966,98

*cenários definidos conforme Tabela 4;

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 – Participação dos produtos na receita financeira dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos

	Cenários						
	0	I	II	III	IV	V	VI
	[1G]	[1G2G]	[1G2G +xilana (via enzimática)]	[1G2G +xilana (via química)]	[1G2G +lignossulfonato]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via enzimática)]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via química)]
Caso 1 (VPL incremental = 0)							
Etanol 1G	79,77%	70,64%	65,58%	67,88%	68,77%	65,46%	64,19%
Etanol 2G	0,00%	21,50%	18,15%	5,09%	13,76%	11,92%	5,24%
Etanol total (1G2G)	-	92,15%	83,73%	72,97%	82,52%	77,38%	69,43%
Eletricidade	20,23%	7,85%	7,29%	10,53%	9,17%	8,73%	9,90%
Xilana	0,00%	0,00%	8,98%	16,50%	0,00%	6,04%	16,42%
Lignossulfonato	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	8,31%	7,84%	4,25%
Caso 2 (TIR = TMA)							
Etanol 1G	79,77%	70,64%	62,20%	67,26%	68,77%	68,11%	66,87%
Etanol 2G	0,00%	21,50%	17,22%	5,04%	13,76%	12,40%	5,46%
Etanol total (1G2G)	-	92,15%	79,42%	72,30%	82,52%	80,51%	72,33%
Eletricidade	20,23%	7,85%	6,92%	10,44%	9,17%	9,08%	10,31%
Xilana	0,00%	0,00%	13,67%	17,26%	0,00%	2,25%	12,93%
Lignossulfonato	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	8,31%	8,16%	4,43%

Fonte: Elaboração própria

Tabela 12 – Receita financeira anual dos cenários de biorrefinarias integradas 1G2G com coprodução de xilana e lignossulfonatos cujo o valor presente líquido é nulo

	Cenários						
	0	I	II	III	IV	V	VI
	[1G]	[1G2G]	[1G2G +xilana (via enzimática)]	[1G2G +xilana (via química)]	[1G2G +lignossulfonato]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via enzimática)]	[1G2G +lignossulfonato +xilana (via química)]
Caso 2 (TIR = TMA)							
<i>MR\$ por ano</i>							
Etanol Total (1G2G)	378,09	493,18	482,73	406,44	453,73	446,92	408,96
Eletricidade	95,88	42,04	42,05	58,66	50,41	50,42	58,29
Xilana	0,00	0,00	83,07	97,04	0,00	12,48	73,12
Lignossulfonato	0,00	0,00	0,00	0,00	45,69	45,31	25,06
Total:	473,97	535,22	607,85	562,15	549,83	555,12	565,43

Fonte: Elaboração própria

A integração do processo de produção 2G ao 1G resultou em uma redução da taxa interna de retorno (TIR) anual, de 13,61% (cenário 0) para 10,27% (cenário I) (Tabela 10), incorrendo em um cenário considerado não viável do ponto de vista de um investidor, uma vez que a TIR se apresentou abaixo da taxa mínima de atratividade (TMA). Realmente, como reportado por Mendes *et al.* (2018), na pesquisa utilizada como base de dados para síntese da biorrefinaria 1G e 2G, o alto custo de produção 2G interferiu diretamente no custo de produção global, resultando-se em uma VPL negativa. Os insumos químicos estão entre os maiores influenciadores deste alto custo de produção. Vale a pena destacar que esta pesquisa ainda apresentou uma TIR superior (10,27%) frente à taxa apresentada pelos autores da pesquisa utilizada como base (7,04%), entretanto, ainda abaixo da TMA. De qualquer forma, o resultado superior ao encontrado por Mendes *et al.* (2018) pode ser justificado, como uma das razões, pelo menor custo do insumo químico considerado no presente trabalho, em particular ao sulfito de sódio, que teve uma expressiva redução de custo a partir do ano 2016. Cabe ainda salientar que a composição da cana-de-açúcar ora considerada e suas características agrícolas são diferentes, o que, conseqüentemente, pode levar a apresentação de outro comportamento dos perfis financeiros para as biorrefinarias analisadas (SILVA *et al.*, 2021).

Com relação à coprodução de xilana integrada a uma biorrefinaria com produção de etanol, esta já foi avaliada em estudo de viabilidade realizado por Misailidis *et al.* (2009). No entanto, os autores estudaram esta integração a uma biorrefinaria de trigo, observando que a criação de um mercado para a xilana seria viável em termos de custos de produção caso a mesma fosse coproduzida com etanol. No mesmo sentido, Sporck *et al.* (2017) reportaram sobre a forma de agregar valor à fração hemicelulósica por meio da recuperação de xilana, de modo a impulsionar o uso industrial dos componentes da biomassa lignocelulósica e desenvolvendo novos conceitos de biorrefinarias. Neste caso, utilizaram-se do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, retratando-se os aspectos do cenário brasileiro.

Em particular para o estudo desta pesquisa, no caso 1, em que o preço mínimo de venda (PMV) da xilana foi calculado de forma que a VPL incremental fosse igual a zero, considerando os cenários II e III, nos quais houveram a coprodução de xilana pelas vias enzimática e química, o bioproduto apresentou valores, respectivamente, de R\$0,22 e R\$4,15 por kg de xilana (Tabela 10). Nestes termos, os valores apresentados refletem o PMV da xilana de modo que cubram as despesas de produção e o impacto gerado na cadeia produtiva inerente à sua integração na biorrefinaria 1G2G.

Em outra perspectiva econômica, agora em relação ao caso 2, a xilana teve PMV calculado para que a VPL do cenário em questão fosse zero, isto é, sua TIR correspondesse a 12% ao ano. Nestes termos, o PMV foi de R\$0,35 e R\$4,38 por kg de xilana, respectivamente, para os cenários II e III (Tabela 10). Como a VPL de ambos os cenários estavam negativas, para estes valores calculados a xilana assumiu o déficit financeiro da biorrefinaria até o equilíbrio considerado nas premissas (TIR=TMA=12%). Por este motivo, como o cenário I apresentava uma VPL negativa mais expressiva, o aumento percentual do PMV da xilana foi largamente maior para o cenário II (1G2G+xilana via enzimática), sendo de 59% e 5,5% respectivamente.

A coprodução de um outro bioproduto em cenários de biorrefinaria de produção de etanol pode ser uma alternativa a fim de ampliar a receita financeira e inverter o quadro negativo de VPL, tornando o cenário mais atrativo economicamente. A ideia geral é conversão de resíduos em coprodutos de maior valor, objetivando o menor impacto na cadeia produtiva, mas de modo a proporcionar receita adicional para compensar custos decorrentes das tecnologias de segunda geração, que ainda se encontram imaturas e onerosas (BRANDT *et al.*, 2020). Neste sentido, Mizik (2021) mostra que a obtenção de coprodutos pode melhorar tanto as perspectivas econômicas quanto a sustentabilidade das tecnologias empregadas na produção de etanol.

Gomes *et al.* (2021) demonstraram êxito econômico ao incluir uma seção adicional para recuperação de xilo-oligossacarídeos (XOS) em uma biorrefinaria de resíduos de eucalipto produzindo etanol e energia. Os autores demonstraram um aumento de receita anual em cerca de US\$5 milhões (aprox. R\$19,75 milhões), invertendo uma VPL negativa, de -\$3,4 milhões, para \$18,9 milhões, mesmo tendo um aumento dos custos operacionais. Neste estudo técnico-econômico, os autores consideraram o preço de venda do XOS a US\$50/kg (equivalente a R\$197,50).

Em particular para os cenários II e III, a produção de xilana resultou em uma receita anual de R\$83 e R\$97 milhões (Tabela 12), respectivamente, observando-as de forma isoladas. Analisando-as no contexto da biorrefinaria, foi possível obter uma receita total adicional em R\$72 e R\$27 milhões, respectivamente. Estes valores de receitas adicionais pela produção de xilana são interessantes ao lado dos valores reportados por Gomes *et al.* (2021) que utilizaram PMV dos XOS muito superior ao encontrado nesta pesquisa. Sem dúvidas, esta é apenas uma comparação figurativa, para uma breve representação do tamanho da receita com o PMV encontrado nos cenários e que, para uma representação e aplicação real, deva ser analisado e equiparado as características das xilanas, visto que apresentarão mercados de

aplicações distintos e, portanto, preços diferentes. Não obstante, ainda assim, é possível inferir que os valores do PMV da xilana obtidos no presente trabalho são interessantes, podendo resultar em grande margem de lucratividade da empresa caso a xilana seja aplicada a um mercado de valor agregado.

A coprodução de lignossulfonato em biorrefinarias 1G2G, com venda a preço médio comercial, alcançou TIR anual de 13,22%, acompanhada de um VPL de aproximadamente R\$92 milhões (Tabela 10). O emprego de lignina para produção de lignossulfonatos a partir de resíduos lignocelulósicos é bem relatado na literatura, embora com poucos trabalhos de análise econômica mais profundos. São relatados bons rendimentos experimentais, em escalas laboratoriais e piloto, mas há uma deficiência de dados com uma perspectiva técnico-econômica, especialmente em conceitos de biorrefinarias.

Um exemplo na mesma linha desta pesquisa relatado na literatura é o trabalho de Brandt *et al.* (2020). Os autores relataram bom desempenho econômico pela integração da produção de lignossulfonatos em sistema de biorrefinarias para uma coprodução com combustível alternativo de aviação e utilizando-se de resíduos florestais como matéria-prima. Embora os autores tenham observado um aumento do custo operacional, demonstraram um modelo de produção mais competitivo economicamente quando havia a coprodução do bioproduto. Vale salientar que estes autores também empregaram um método sulfito para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Em outro trabalho, também empregando este mesmo método para pré-tratamento e, neste caso, utilizando-se de dados de cenário brasileiro, Mendes *et al.* (2018) analisaram cenários de biorrefinarias de etanol 1G2G, destinando o licor negro, subproduto da reação de pré-tratamento da biomassa (e que foi a matéria-prima utilizada para produção de lignossulfonato nesta atual pesquisa), para suplementar a geração de energia. Os autores obtiveram cenários com baixa atratividade econômica, demonstrando a importância de obter produtos de maior valor agregado aos subprodutos (resíduos) gerados.

Sem dúvidas, a integração da coprodução de lignossulfonatos traz impactos técnicos à cadeia produtiva, como, por exemplo, maior requisição energética em uma usina na qual a matéria-prima também é empregada para geração de energia. No entanto, estes impactos foram bem superados por meio de um retorno financeiro agregado à biorrefinaria. No caso do cenário IV, a produção de lignossulfonatos foi responsável por uma receita da ordem de R\$45 milhões, resultando em uma receita anual adicional da biorrefinaria em quase R\$15 milhões (Tabela 12). Portanto, fica

evidente a importância econômica de coproduzir lignossulfonatos em uma biorrefinaria de etanol 1G2G na qual é utilizado sulfito alcalino para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, pois a receita econômica será sobressalente aos impactos decorrentes de sua integração na cadeia produtiva.

De fato, conforme mostrado na Tabela 10, a coprodução simultânea de lignossulfonato e xilana em uma biorrefinaria 1G2G acarretou em perspectivas econômicas mais interessantes que as coproduções individuais (somente a coprodução de xilana ou lignossulfonatos). Como o alvo de cálculo do PMV foi a xilana, utilizando-se de preço base comercial para os outros produtos, então a análise dos dados econômicos teve como perspectiva a integração da xilana em uma biorrefinaria 1G2G com coprodução de lignossulfonatos. Levando em consideração a VPL do cenário sendo zero (isto é, para o caso 2 em análise), pode-se notar uma redução do PMV da xilana por ambas as vias de produção quando se integrou ao processo com coprodução de lignossulfonatos. Reduções no PMV de 77% e 14% foram alcançadas para a xilana por via enzimática (cenário V) e via química (cenário VI), respectivamente (Tabela 10), podendo inferir que a coprodução simultânea de ambos os bioprodutos contribuiu para o melhor desempenho econômico da biorrefinaria.

Analisando-se as vertentes da xilana no mercado, alguns levantamentos devem ser considerados para uma comparação representativa. De fato, as xilanas obtidas por vias de produção diferentes terão sua aplicação e finalidade também distintas, correspondendo a mercados comerciais diversos. Sporck *et al.* (2017), cuja metodologia foi utilizada como base de dados e informações para representação das etapas de extração e recuperação das xilanas no presente trabalho, elencaram que as xilanas obtidas por via enzimática apresentaram-se, significativamente, em menores peso molecular e grau de polimerização (DP, do inglês, *Degree of Polymerization*), além de apresentarem maior pureza, em comparação às xilanas obtida por via química. Tais características também são subsidiadas por estudos que envolvem extração e recuperação de xilana de biomassa lignocelulósica (CARVALHO *et al.*, 2017; CHIMPHANGO *et al.*, 2019; GOMES *et al.*, 2021).

Embora sempre nomeadas de “xilana”, no sentido de polímeros, estas xilanas de baixo grau de polimerização, são, na verdade, adequadamente denominadas xilo-oligossacarídeos (XOS) e terão uma variação em DP2 a DP20. Todavia, este grau de polimerização está associado ao tipo de via de obtenção. XOS com um maior grau de polimerização (DP5 a DP20) são, normalmente, obtidos por hidrólise química e a autohidrólise (KAPRELYANTS *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018), enquanto que os obtidos

por processos enzimáticos são, principalmente, de menor DP (de DP2 a DP4) (CARVALHO *et al.*, 2015; KAPRELYANTS *et al.*, 2017; SUKRI; MIMI SAKINAH, 2018). Adicionalmente, Amorim *et al.* (2019a) e Samanta *et al.* (2015) reportaram que, dependendo da fonte de biomassa e do processo de produção, estruturas de xilooligossacarídeos podem se apresentar em diferentes DP, padrão de substituição da cadeia principal e tipos de ligações.

A compreensão da forma de apresentação dos produtos obtidos faz-se necessária para que se possa analisar um destino viável para o mesmo. Desta forma, estabelece-se um mercado potencial de modo que estimativas e comparações econômicas se tornam fidedignas. Diante disso, é imperativo reiterar a respeito das xilanas obtidas nos cenários de biorrefinarias. A xilana por via enzimática apresenta, em sua composição, majoritariamente xilo-oligossacarídeos de DP4. Por outro lado, as xilanas obtidas por via química apresentam massa molar média mais elevada, um DP160, além de carregar mais impurezas (como complexo com lignina) (SPORCK *et al.*, 2017).

Segundo Ho *et al.* (2018) e Amorim *et al.* (2019b), XOS de baixo DP apresentam potencial para aplicações alimentícias e farmacêuticas, sendo muito bem adequados para o mercado de prebióticos. A xilana obtida por via enzimática, cenários II e V, corresponde a polímeros com características compatíveis para este mercado, visto seu menor grau de polimerização. Estas xilanas tiveram o PMV de R\$0,35 e R\$0,08, respectivamente, considerando-se o VPL nulo para ambos cenários (Tabela 10 – caso 2). Reitera-se que este PMV está muito aquém do valor apresentado no estudo de Gomes *et al.* (2021), US\$50/kg -equivalente a R\$197,50-, que é uma xilana com características (DP e grau de pureza) e configuração de processo para purificação similares, demonstrando uma larga vantagem econômica de coprodução de xilana em biorrefinarias 1G2G a partir de cana-de-açúcar como matéria-prima. Em um outro contexto de biorrefinaria (produção de isobuteno e XOS como produto de valor agregado), Lopes *et al.* (2019) estimaram o custo de produção de XOS para a biorrefinaria localizada em duas regiões, Portugal e Chile e obtiveram custos como 1,18US\$/kg (R\$4,66) e 1,56 US\$/kg (R\$6,16) para XOS, quando localizada em Portugal e Chile, respectivamente. Para isto, estimaram e utilizaram como custo comercial de XOS o valor de 4,05US\$/kg (R\$16,00). Para todos os valores apresentados, seja o custo de produção obtido, seja o custo comercial utilizado, o PMV do bioproduto obtido nesta pesquisa mostrou-se com ampla vantagem econômica.

As xilanas obtidas por via química, utilizando-se de precipitação de etanol para recuperação e purificação, apresentaram-se com maior DP e menor pureza, conforme supramencionado. Seus PMVs foram de R\$4,38 e R\$3,75 para os cenários III e VI, respectivamente (Tabela 10 – caso 2), sendo, notadamente, superiores ao encontrados pela via enzimática, apesar de significativamente menores que os encontrados na literatura e preço comercial de venda. Khaire *et al.* (2022), em seu estudo de extração sequencial de xilana a partir de topos de cana-de-açúcar, pré-tratado com álcali, considerou o polímero extraído compatível com o modelo comercial fornecido pela *Tokyo Chemical Industry, TCI, Japan*. Na ocasião, foi reportado o preço como US\$47,00/25g (equivalente a R\$185,65/25g ou R\$7426,00/kg). De características semelhante, ou seja, alto peso molecular, a xilana por via química teve seu PMV muito aquém do reportado pelos autores como preço comercial. No estudo, os autores consideraram para efeitos dos seus cálculos econômicos, apenas 50% do preço comercial. Mesmo que fosse adotada a mesma linha de cálculo para efeitos de comparação, ainda há uma larga vantagem para o PMV da xilana por via química obtido nesta pesquisa. Para uma outra comparação econômica, de uma possível aplicação na indústria alimentícia é o estudo realizado por Misailidis *et al.* (2009). Os autores coproduziram xilana integrada a uma biorrefinaria de trigo com produção de etanol, recuperando a xilana também pelo método de precipitação em etanol. Definiram um mercado de aplicação na indústria alimentícia como intensificadores de viscosidade, como por exemplo em substituição à goma xantana. No estudo, estabeleceram como preço de venda de 12\$/kg (equivalente a R\$47,40), valor que ainda perpassa 10 vezes ao PMV calculado nesta pesquisa.

Sem dúvidas, alguma etapa adicional pode ser necessária para adequação da concentração e/ou estado físico do produto final, mas fica evidente o baixo PMV de ambas as xilanas para uma remuneração nula, ou seja, qualquer valor acima do que foi postulado é receita adicional para a biorrefinaria como um todo. Do ponto de vista da receita financeira, mesmo as xilanas estando em seu mínimo preço de venda, todos os cenários com sua coprodução, seja simultânea ou não com a produção de lignossulfonatos, resultaram em receita anual adicional da biorrefinaria de R\$20 a R\$72 milhões (Tabela 12).

Tais resultados vêm ao encontro e subsidiados ao reportado por Franceschin *et al.* (2011), os quais observaram que, quando coprodutos de alto valor são produzidos em conjunto com usinas de bioetanol, um melhor desempenho econômico pode ser alcançado. No mesmo sentido, Milessi *et al.* (2021) e Longati *et al.* (2020) trouxeram

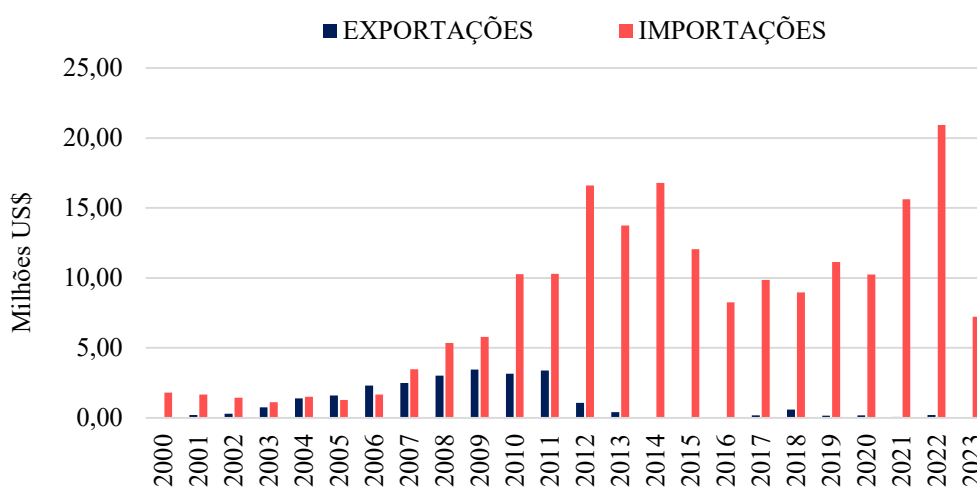
em seus estudos a necessidade de coproduzir produtos de valor agregado com objetivo de aumentar a valorização da biomassa no contexto de uma biorrefinaria integrada inserida em uma economia circular. Misailidis *et al.* (2009) também enfatizaram esta importância supramencionada por estes outros autores, e incluíram em suas conclusões a importância de obter coprodutos para a economia das biorrefinarias e para a sustentabilidade do processo, o que de fato pode ser observado pelos resultados encontrados na pesquisa e literatura consultadas.

Contudo, cabe uma breve análise da aplicabilidade dos produtos obtidos nas biorrefinaria versus a possibilidade mercadológica correspondente. Para as xilanas, sabe-se que são vastas as aplicações industriais, tanto na forma polimérica quanto oligomérica e, portanto, elenca-se alguns possíveis direcionamentos de mercado, bem como sua amplitude. Para a xilana na forma polimérica (particularmente obtida por via química nesta pesquisa), esta pode ser utilizada na preparação de uma gama de biocompósitos, como por exemplo embalagens e hidrogéis. No primeiro contexto, as indústrias de embalagens são o maior campo de aplicação de bioplásticos e representam quase 70% (1,2 milhão de toneladas) do mercado total de bioplásticos. De fato, são cada vez mais utilizados visto o atendimento às legislações ambientais. Neste caso, as xilanas são utilizadas, em combinação com outros componentes/polímeros, promovendo a formação de um filme até que se atinja certas propriedades. Com relação aos hidrogéis, as xilanas podem ser usadas para melhorar algumas propriedades do gel, como aumento da porosidade, maior estabilidade térmica e melhores propriedades mecânicas. Este mercado apresentou uma taxa de crescimento de 6,3% de 2017 a 2022 com a estimativa de ter atingido um total de US\$ 22,3 bilhões até 2022. Outras aplicações também são vistas, como a de carreadores de medicamentos em indústrias farmacêuticas (NAIDU *et al.* 2018; VALLADARES-DIESTRA *et al.* 2021; VANDENBERGHE *et al.* 2021; KHAIRE *et al.*, 2022). Em se tratando do setor farmacêutico, não há como não mencionar a produção de xilo-oligossacarídeos (XOS); no entanto, este mercado é mais adequado, particularmente, às xilanas obtidas por via enzimática visto seu peso molecular. São diversas as finalidades do XOS dentro deste segmento, mas, sem dúvidas, é sabido o potencial crescimento, extensa demanda e grandes faturamentos neste setor. Conforme MarketWatch (2023a), o tamanho do mercado global de xilo-oligossacarídeos (XOS) foi avaliado em US\$ 114,36 milhões em 2022 e deve crescer 4,48% durante o período de previsão, atingindo US\$ 148,75 milhões em 2028. Mesmo sabendo que, para uma aplicação no mercado farmacêutico, como também a citada por Gomes *et al.* (2021),

serão necessárias etapas adicionais para aumentar o grau de pureza e/ou até mesmo a padronização do DP (para aquelas xilanas de maior DP) ou outras características e propriedades, ainda assim há uma ampla faixa de preços de venda possíveis, considerando-se o valor mínimo de venda calculado.

A respeito dos lignossulfonatos, estes também apresentam um mercado de aplicação muito vasto possuindo uma finalidade bem conhecida na indústria da construção civil. Bajwa *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2023) trazem uma ampla revisão sobre o leque de aplicações e o mercado desse produto. De fato, em termos de quantidade, o maior destino é para este setor que o utiliza como aditivo na mistura de concreto, melhorando a fluidez do produto final (CHEN *et al.*, 2018). Entretanto, outras finalidades com aplicabilidade industrial já são observadas, que incluem seu uso como floculante (ARO; FATEHI, 2017), aditivo de bateria (ZHAO; ZHU, 2016; ZHANG *et al.*, 2017), embalagens (GUO *et al.*, 2023), entre outros. Não obstante, tem havido um crescimento e demanda deste produto de modo global. Em particular no Brasil, a importação deste produto tem aumentado significativamente, como mostra a Figura 23. A partir de 2017, as importações foram aumentando e as exportações reduzindo, tendo tido seu ápice em 2022. Vale destacar, que no ano de 2023 já foram importados o valor de US\$7.219.289,00. Analisando o mercado global, específico para o lignossulfonato de sódio (produto obtido nesta pesquisa), está projetado um crescimento de US\$795,4 milhões em 2023 (MARKETWATCH, 2023b). Em paralelo, há uma estimativa de que, em termos receitas, o mercado global de lignossulfonatos atinja US\$1 bilhão até 2031 (MARKET RESEARCH, 2023).

Figura 23 – Balança comercial (importações e exportações) do lignossulfonato no período de jan/2000 a jun/2023.



Fonte: Elaboração própria. Dados fornecidos pelo ComexStat (2023).

6 CONCLUSÕES

As biorrefinarias de base biológica têm potencial para se tornarem fontes sustentáveis de produtos químicos e produtos de valor agregado a preços competitivos. Nestas instalações, quando se visa a produção de bioetanol, os coprodutos são cruciais para a viabilidade econômica e, portanto, para a sustentabilidade do processo.

A coprodução dos bioprodutos xilana e lignossulfonatos em modelos de biorrefinarias de cana-de-açúcar com produção integrada de etanol 1G e 2G, sob pré-tratamento da biomassa pelo método sulfito alcalino, foi viável e apresentou indicadores econômicos favoráveis.

O rendimento da produção de etanol anidro e eletricidade excedente variaram de 81,1 a 105,87 L/TC e de 83 a 189,2 kWh/TC, respectivamente. Já a xilana e o lignossulfonato tiveram rendimentos de 8,1 a 98,3 kg/TC e de 8,5 a 15,6 kg/TC, respectivamente. Impactos na cadeia produtiva e no rendimento dos produtos dos modelos de biorrefinarias foram observados, mas houve uma sobressalência nos resultados econômicos. Cabe apontar que, do ponto de vista energético, a produção de xilana por via química gerou o maior impacto negativo na biorrefinaria, visto que as operações unitárias que a compõe requerem alto consumo de energia, portanto, apresentando a maior fração de bagaço queimado. Este fato implicou na redução de processamento de matéria-prima para produção do etanol e os bioprodutos; porém, mesmo diante destas implicações tecnológicas, os cenários tiveram resultados com receitas financeiras satisfatórias, do ponto de vista econômico.

No que concerne à produção de xilana, o método enzimático resultou no maior custo de investimentos (capex) (4,5 vezes maior comparado à xilana obtida por via química), sendo o oposto para a produção por via química. O mesmo comportamento foi observado para o VPL e TIR de ambas as produções. Entretanto, o PMV da xilana por via enzimática apresentou valor significativamente menor.

Considerando as possibilidades mercadológicas, diante de todas as características do produto obtido, a xilana por via enzimática dispõe de um mercado com maior valor agregado. Por este fato e visto seu baixo PMV, infere-se que maiores retornos financeiros podem ser alcançados com este produto final. Todavia, os cenários com produção de xilana por via química também apresentaram resultados econômicos satisfatórios. Já em relação à produção de lignossulfonatos, foram alcançados valores de TIR anual de 13,22% e de VPL de R\$ 92,05 milhões. Realmente, a produção de lignossulfonatos se mostra indispensável para uma atraente performance

econômica em biorrefinarias 1G2G que empregam pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com o método sulfito alcalino (hidróxido de sódio e sulfito de sódio), visto a formação do subproduto, licor negro.

Vale salientar que é imperativa a busca de otimização do uso de reagentes químicos, mantendo-se os rendimentos no processo, visando a redução das cargas utilizadas. Tal conduta produzirá efeitos positivos econômicos e, certamente, ambientais, para os cenários de biorrefinarias.

Contudo, os melhores indicadores econômicos e menores PMV das xilanas foram obtidos quando houve a coprodução simultânea de lignossulfonato e xilana (seja por via enzimática, seja por via química) na biorrefinaria integrada 1G2G. Este fato reforça a importância de agregar valor a subprodutos gerados em qualquer cadeia de produção, bem como buscar produzir outros produtos com maior valor agregado com a finalidade de melhorar a performance econômica, e conseqüentemente, fomentar a bioeconomia e promover uma economia circular.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Desenvolver trabalhos experimentais com métodos de extração de xilana buscando reduzir a carga de reagentes químicos mantendo-se (ou melhorando) os rendimentos no processo;
- ✓ Avaliar processos de biorrefinarias que integrem novos bioprodutos ou melhor gestão dos resíduos gerados, no objetivo de melhorar o desempenho econômico;
- ✓ Estuda a integração e otimização energética de biorrefinarias integradas, além de realização de análise de consumo de água, propondo soluções para sua redução;
- ✓ Realizar análise de ciclo de vida para avaliação de impactos ambientais dos cenários de biorrefinarias com produção integradas de etanol 1G e 2G coproduzindo xilana e lignossulfonato.
- ✓ Análise de sensibilidade dos cenários de biorrefinaria integrados 1G2G com coprodução de bioprodutos de valor agregado.

REFERÊNCIAS

- AJAO, O. *et al.* Hemicellulose based integrated forest biorefineries: implementation strategies **Industrial Crops Products**, v. 126, p. 250-260, 2018.
- ALBARELLI, J. Q. *et al.* Product diversification to enhance economic viability of second generation ethanol production in Brazil: the case of the sugar and ethanol joint production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1470–1481, 2014.
- ALBARELLI, J. Q. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica.** 2013, 244p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.
- ALVIRA, P. *et al.* Pretreatment for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.
- AMORIM, C. *et al.* From lignocellulosic residues to market: production and commercial potential of xylooligosaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 7, p. 107397-107407, 2019b.
- AMORIM, C. *et al.* One-step process for producing prebiotic arabino-xylooligosaccharides from brewer's spent grain employing *Trichoderma* species. **Food Chemistry**, v. 270, p. 86-94, 2019a,
- APPRICH, S. *et al.* Wheat bran-based biorefinery 2: valorization of products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, p. 222-231, 2014.
- ARO, T.; FATEHI, P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignina. **ChemSusChem**, v. 10, p. 1861-1877, 2017.
- AZAPAGIC, A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. **Trends Biotechnology**, v. 32, p. 1-4, 2014.
- AZHAR, S. *et al.* Extraction of hemicelluloses from fiberized spruce wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 19-24, 2015.
- BAJPAI, P. **Biorefinery in the Pulp and Paper Industry.** London: Academic Press, 2013. 114 p.
- BAJWA, D. S. *et al.* A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 1-11, 2019.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, 2011.
- BALS, B. *et al.* Integrating alkaline extraction of proteins with enzymatic hydrolysis of cellulose from wet distiller's grains and solubles. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5876-5883, 2009.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Taxas de câmbio**. 2019. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/conversao>. Acesso em: 08 maio 2019.

BANERJEE, S. *et al.* Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, p. 77-93, 2010.

BASF. **Markets We Serve**. 2020. Disponível em: <https://www.basf.com/sa/en/products/cross-industry-services/enzymes/markets.html>. Acesso em: 3 jul. 2020.

BECHARA, R. *et al.* Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 152–164, 2018.

BETANCUR, G. J. V. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da fermentabilidade do hidrolisado hemicelulósico para a produção de etanol de segunda geração**. 219 p. Tese (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

BOAKYE-BOATEN, N. A. *et al.* Techno-economic analysis for the biochemical conversion of *Miscanthus x giganteus* into bioethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 98, p. 85-94, 2017.

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

BOSE, A. *et al.* A perspective on novel cascading algal biomethane biorefinery systems. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 123027 – 123044, 2020.

BRANDT, R. J. *et al.* Impact of co-product selection on techno-economic analyses of alternative jet fuel produced with Forest harvest residuals. **Biofuels Bioproducts Biorefining**, v.14, n. 4, p. 764-775, 2020.

BRASIL - Ministério de Minas e Energia. **Leilões de energia**. 2019. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/leiloes_de_energia/menu/leiloes_realizados. Acesso em: 30 maio 2019.

BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A. F.; MILAGRES, A. M. F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 46, p. 199-204, 2009.

BU, L. *et al.* Comparative study of sulfite pretreatments for robust enzymatic saccharification of corn cob residue. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 1-8, 2012.

BUDZIAK, C. R. *et al.* Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, p. 399-403, 2004.

BUDZIANOWSKI, W. M. High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 793-804, 2017.

BUYUKKAMACI, N. KOKEN, E. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. **Science of the total environment**, v. 408, p. 6070-6078, 2010.

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

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

CARVALHO, A. F. A. *et al.* Screening of xylanolytic *Aspergillus fumigatus* for prebiotic xylooligosaccharide production using bagasse. **Food Technology Biotechnology**, v. 53, n. 4, p. 428-435, 2015.

CARVALHO, D. M. *et al.* Isolation and characterization of acetylated glucuronoarabinoxylan from sugarcane bagasse and straw. **Carbohydrate Polymers**, v.156, p. 223–234, 2017

CCEE - Câmara de comercialização de energia elétrica. **Energia de Reserva**. 2019. Disponível em: http://www.ccee.org.br/portal/faces/oquefazemos_menu_lateral/energia_reserva?_afzLoop=3451532015059570#%40%3F_afzLoop%3D3451532015059570%26_adf.ctrl-state%3D01ezahuld_218. Acesso em: 30 maio 2019.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Etanol**. 2019. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>. Acesso em: 09 jun. 2019.

CHANDEL, A. K. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. **Biotechnology and Molecular Biology Reviews**, v. 2, p. 14-32, 2007.

CHANG, V.S. *et al.* Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 94, n. 1, p.1-28, 2001.

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

CHEN, H.; FU, X. Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 468-478, 2016.

CHEN, J. C. *et al.* Production of flocculants, adsorbents, and dispersants from lignina. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 1-25, 2018.

CHEN-GUANG, L. *et al.* Cellulosic ethanol production: Progress, challenges and strategies for solutions. **Biotechnology Advances**, v. 37, p. 491-504, 2019.

CHIMPHANGO, A. F. A. *et al.* Isolation, characterization and enzymatic modification of water soluble xylans from *Eucalyptus grandis* wood and sugarcane bagasse. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, p. 1419–1429, 2012.

CLAUSER, N. M. *et al.* A framework for the design and analysis of integrated multi-product biorefineries from agricultural and forestry wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 1-17, 2021.

COMEXSTAT. Exportações e Importações Geral. 2019. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/>. Acesso em: 22 jan. 2019.

CORREA, D. F. *et al.* Biodiversity impacts of bioenergy production: microalgae vs. first generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 1131-1146, 2017.

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

CYRAN, M.R.; SAULNIER L. Association and structural diversity of hemicelluloses in the cell walls of rye outer layers: comparison between two ryes with opposite breadmaking quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 2329-2341, 2007.

DANTAS, G. A. *et al.* Energy from sugarcane bagasse in Brazil: an assessment of the productivity and cost of different technological routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 356-364, 2013.

DE JONG, E.; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries, IN: **Industrial Biorefineries & White Biotechnology**. Elsevier, p. 3–33, 2015.

DELGENES, J. P.; MOLETTA, R.; NAVARRO, J. M. Continuous Production of Ethanol from Glucose, Xylose and Arabinose Mixture by a Flocculant Strain of *Pichia stipitis*. **Biotechnology Letter**, v. 10, n. 10, p. 752-730, 1988.

DEUTSCHMANN, R.; DEKKER, R.F. From plant biomass to bio-based chemicals: latest developments in xylan research. **Biotechnology Advances**, v.30, p.1627–40, 2012.

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

DIAS, M. O. S. *et al.* Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. **Energy**, v. 36, p. 3691-3703, 2011.

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

DONER, L. W.; HICKS, K. B. Isolation of hemicellulose from corn fiber by alkaline hydrogen peroxide extraction. **Cereal Chemistry**, v. 74, p. 176-181, 1997.

ESTEVEES, C.S.V.G. **Efeito da aplicação de xilanases na redução do consumo de reagentes no branqueamento de pastas kraft de eucalipto**. 2013. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciencia e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

- FARHAT, W. *et al.* A review of water-resistant hemicellulose-based materials: processing and applications. **ChemSusChem**, v. 10, p. 305-323, 2017b.
- FARHAT, W. *et al.* Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. **Industrial. Crops Production**, v. 106, p. 105-123, 2017a.
- FERREIRA, L. M. *et al.* Hemicellulose dressing versus rayon dressing in the reepithelialization of split-thickness skin graft donor sites: a multicenter study. **Journal of Tissue Viability**, v. 18, p. 88-94, 2009.
- FITZPATRICK, M. *et al.* A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8915-8922, 2010.
- FONSECA, G. C. *et al.* Economic analysis of a second-generation ethanol and electricity biorefinery using superstructural optimization. **Energy**, v. 204, p. 1-11, 2020.
- FRANCESCHIN, G. *et al.* Conversion of rye straw into fuel and xylitol: A technical and economical assessment based on experimental data. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 6, p. 631-640, 2011.
- FREDON, E. *et al.* Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 1-12, 2002.
- FROSCHAUER, C. *et al.* Separation of hemicellulose and cellulose from wood pulp by means of ionic liquid/cosolvent systems. **Biomacromolecules**, v. 14, p. 1741-1750, 2013.
- FURLAN, F. F. *et al.* Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible?. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, p. 142-154, 2013.
- GABRIELII, I. *et al.* Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 367-374, 2000.
- GARLOCK, R. J. *et al.* Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, n. 102, v. 24, p. 11063-11071, 2011.
- GARLOCK, R. J. *et al.* Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars. **Bioresource Technology**, n. 102, v. 24, p. 11063-11071, 2011.
- GIULIANO, A. *et al.* Techno-economic assessment of a lignocellulosic biorefinery co-producing ethanol and xylitol or furfural. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 43, p. 585-590, 2018.
- GNANSOUNOU, E. *et al.* Comparative techno-economic assessment and LCA of selected integrated sugarcane-based biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 364-375, 2015.
- GOMES, D. G. *et al.* Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial Eucalyptus globulus bark residues using hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 285, p. 1-11, 2021.

GUO, Y. *et al.* Facile preparation of cellulose/lignosulfonate derivatives composite films with high UV-shielding and gas barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 237, p. 124218-124229, 2023.

HAKALA, T. K. *et al.* Enzyme-aided alkaline extraction of oligosaccharides and polymeric xylan from hardwood kraft pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 102–108, 2013.

HAMELINCK, C. N. *et al.* Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n.4, p. 384–410, 2005.

HAN, W. *et al.* Study on the modification of bleached eucalyptus kraft pulp using birch xylan. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 719-725, 2012.

HARMSSEN, P. F. H. *et al.* Literature Review of physical and chemical pretreatment processes for lignocelulosic biomass. **Food and Biomass Research**, 2009.

HE, J. ZHANG, W. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to-ethanol. **Applied Energy**. v. 88, n.4, p. 1224–1232, 2011.

HO, A. L. *et al.* In vitro fermentability of xylo-oligosaccharide and xylo-polysaccharide fractions with different molecular weights by human faecal bacteria. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 50-58, 2018.

HO, D. P. *et al.* A mini review on renewable sources for biofuel. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 742-749, 2014.

HU, G. *et al.* Effect of enrichment with hemicellulose from rice bran on chemical and functional properties of bread. **Food Chemistry**, v. 115, p. 839–842, 2009.

HUMBIRD, D. *et al.* Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol – dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. **National Renewable Energy Laboratory**, Technical Report., 2011.

IEA BIOENERGY – International Energy Agency Bioenergy. **Task 42 Biorefinery**. 2010. Disponível em: http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/Brochure_Totaal_definitief_H_R_opt.pdf. Acesso em: 19 abr. 2019.

ISLAM, M. K. *et al.* Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 298, p. 122558 – 122569, 2020.

JAIN, R. K. *et al.* Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. **Cellulose**, v. 7, p. 319-336, 2000.

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

KAMM, B.; KAMM, M. **Biorefineries – multi product processes**. White Biotechnology. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Springer International Publishing, p. 175–204, 2007.

- KAPRELYANTS, L. *et al.* Xylooligosaccharides from agricultural by-products: characterisation, production and physiological effects. **Харчова наука і технологія**, v. 11, n. 3, p. 25-34, 2017.
- KAUR, K.; PHUTELA, U. G. Sodium carbonate pretreatment: an approach towards desilication of paddy straw and enhancement in biogas production. **Paddy Water Environment**, v. 14, p.113–121, 2016.
- KHAIRE, K. C. *et al.* A biorefinery approach for sequential extraction of commercial grade xylan and alkali lignin from alkali pretreated sugarcane tops hydrolysate. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 1-9, 2022.
- KHATIWADA, D. *et al.* Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable Energy**, v. 85, p. 371-386, 2016.
- KHATIWADA, D. *et al.* Power generation from sugarcane biomass – a complementary option to hydroelectricity in Nepal and Brazil. **Energy**, v. 48, p. 241-254, 2012.
- KHOUNANI, Z. *et al.* Techno-economic aspects of a safflower-based biorefinery plant co-producing bioethanol and biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 201, p. 112184-112199, 2019.
- KIM, J. S. *et al.* A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016.
- KLEMM, D. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.
- KOOTSTRA, A. M. J. *et al.* Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 31, n. 2, p. 1-14, 2009.
- KUMAR, H.; CHRISTOPHER, L. P. Recent trends and developments in dissolving pulp production and application. **Cellulose**, v. 24, p. 2347-65, 2017.
- KUMAR, B. *et al.* Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: an emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p. 106244-106268, 2020.
- LARNAUDIE, V. *et al.* Techno-economic analysis of a liquid hot water pretreated switchgrass biorefinery: effect of solids loading and enzyme dosage on enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 1-11, 2019.
- LAU, M. W. *et al.* An integrated paradigm for cellulosic biorefineries: utilization of lignocellulosic biomass as self-sufficient feedstocks for fuel, food precursors and saccharolytic enzyme production. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7100-7110, 2012.
- LAURITO-FRIEND, D. F. *et al.* Sugarcane hybrids with original low lignin contents and high field productivity are useful to reach high glucose yields from bagasse. **Biomass Bioenergy**, v. 75, p. 65–74, 2015.
- LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, n. 1, p. 1-24, 1997.

LI, H. *et al.* Stepwise enzymatic hydrolysis of alkaline oxidation treated sugarcane bagasse for the co-production of functional xylo-oligosaccharides and fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 345-351, 2018.

LIU, H. *et al.* Optimization of alkaline sulfite pretreatment and comparative study with sodium hydroxide pretreatment for improving enzymatic digestibility of corn stover. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 3229–34, 2015.

LONGATI, A. A. *et al.* Biogas production from anaerobic digestion of vinasse in sugarcane biorefinery: a techno-economic and environmental analysis. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, p. 4573-4591, 2020.

LONGATI, A. A. *et al.* Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: the sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**, v. 263 p. 1-9, 2018.

LONGATI, A. *et al.* Brazilian integrated sugarcane-soybean biorefinery: trends and opportunities. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 26, p. 1-11, 2020.

LOPES, T. F. *et al.* Techno-economic and life-cycle assessments of small-scale biorefineries for isobutene and xylo-oligosaccharides production: a comparative study in Portugal and Chile. **Biofuels, Bioproducts. Biorefining**, v.13, p. 1321-1332, 2019.

LUO, L. *et al.* An energy analysis of ethanol from cellulosic feedstock–corn stover. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2003-2011, 2009.

LYND, L. R. *et al.* Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, n. 5, p. 577–583, 2005.

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

MACRELLI, S. *et al.* Effects of production and market factors on ethanol profitability for an integrated first and second generation ethanol plant using the whole sugarcane as feedstock. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 26, p. 1-16, 2014.

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

MARKETRESEARCH. **Lignosulfonates Market**. 2023. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/global-lignosulfonates-market.html>. Acesso em: 3 jul. 2023.

MARKETWATCH. **2030: Sodium lignosulfonate market size & share**. 2023b. Disponível em: <https://www.marketwatch.com/press-release/2030-sodium-lignosulfonate-market-size-share-2023-06-14>. Acesso em: 3 jul. 2023.

MARKETWATCH. **Global Xylooligosaccharides (Xos) Market Outlook and Growth Potential 2030**. 2023a. Disponível em: <https://www.marketwatch.com/press-release/global-xylooligosaccharides-xos-market-outlook-and-growth-potential-2030-2023-06-12>. Acesso em: 3 Julho 2023.

- MASARIN, F. *et al.* Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin content. **Biotechnology for Biofuels**, v. 55, n. 4, p. 1-10, 2011.
- MATHEW, A. *et al.* An evaluation of dilute acid and ammonia fiber explosion pretreatment for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 13-20, 2016.
- MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, n. 5, p. 597-609, 2015.
- MELBAR. **Melbar Produtos de Lignina Ltda.** 2019. Disponível em: <https://www.borregaard.com/>. Acesso em: 05 jul. 2019.
- MENDES, F. M. *et al.* Enzymatic digestion of alkaline-sulfite pretreated sugar cane bagasse and its correlation with the chemical and structural changes occurring during the pretreatment step. **Biotechnology Progress**, v. 4, p. 890-895, 2013.
- MENDES, F. M. *et al.* Alkaline sulfite pretreatment for integrated first and second generation ethanol production: a techno-economic assessment of sugarcane hybrids. **Biomass Bioenergy**, v. 119, p. 314-21, 2018.
- MENDES, F. M. *et al.* Enzymatic hydrolysis of chemithermomechanically pretreated sugarcane bagasse and two experimental samples with reduced initial lignin. **Biotechnology Progress**, v. 27, p. 395-401, 2011.
- MENDES, F. M. *et al.* Techno-economic impacts of varied compositional profiles of sugarcane experimental hybrids on a biorefinery producing sugar, ethanol and electricity. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 125, p. 72-78, 2017.
- MENEZES, E.; MAIA, A. G.; CARVALHO, C. S. Effectiveness of low-carbon development strategies: Evaluation of policy scenarios for the urban transport sector in a Brazilian megacity. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 114, p. 226-241, 2017.
- MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 522-550, 2012.
- MESA, L. *et al.* Desirability function for optimization of Dilute Acid pretreatment of sugarcane straw for ethanol production and preliminary economic analysis based in three fermentation configurations. **Applied Energy**, v. 198, p. 299-311, 2017.
- MESA, L. *et al.* Ethanol production from sugarcane straw using different configurations of fermentation and techno-economical evaluation of the best schemes. **Renewable Energy**, v. 156, p. 377-388, 2020.
- 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.

MESQUITA, J. F. *et al.* Alkaline-sulfite pretreatment and use of surfactants during enzymatic hydrolysis to enhance ethanol production from sugarcane bagasse. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 39, p. 441-448, 2016.

MIKKONEN, K.S. TENKANEN, M. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: xylans and mannans. **Trends in Food Science & Technology**, v. 28, p. 90-102, 2012.

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

MILESSI, T.S. *et al.* Xylooligosaccharides production chain in sugarcane biorefineries: From the selection of pretreatment conditions to the evaluation of nutritional properties. **Industrial Crops & Products**, v. 172, p. 114056-114066, 2021.

MISAILIDIS, N. *et al.* Evaluating the feasibility of commercial arabinoxylan production in the context of a wheat biorefinery principally producing ethanol: Part 2. process simulation and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1239-1250, 2009.

MIZIK T. Economic Aspects and Sustainability of Ethanol Production - A Systematic Literature Review. **Energies**, v. 14, n. 19, p. 1-25, 2021.

MONTEIRO, A. L. **Avaliação técnico-econômica do aproveitamento da lignina em biorrefinaria integrada 1G2G para obtenção de lignossulfonatos**. 2019. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MORALES-RODRIGUEZ, R. *et al.* Evaluation of biorefinery configurations through a dynamic model-based platform: integrated operation for bioethanol and xylitol co-production from lignocellulose. **Renewable Energy**, v. 89, p. 135-143, 2016.

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

MUSSATTO, S. I.; BIKAKI, N. Technoeconomic Considerations for Biomass Fractionation in a Biorefinery Context. In: MUSSATTO, S. I. **Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery**. Amsterdam: Elsevier, 2016, p. 587-610.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Xilitol: edulcorante com efeitos benéficos para a saúde humana. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, n. 4, p. 401-413, 2002.

NAIDU, D. S. *et al.* Bio-based products from xylan: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.179, p. 28-41, 2018.

NGHIEM, N. P. *et al.* Enzymatic fractionation of SAA-pretreated barley straw for production of fuel ethanol and astaxanthin as a high-value bioproduct. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, n. 2, p. 341-351, 2013.

NIEDER-HEITMANN, M. *et al.* Process design and economic analysis of a biorefinery co-producing itaconic acid and electricity from sugarcane bagasse and trash lignocelluloses. **Bioresource Technology**, v. 262 p. 159-168, 2018.

NIEDER-HEITMANN, M. *et al.* Process design and economic evaluation of integrated, multiproduct biorefineries for the production of bio-energy, succinic acid and polyhydroxybutyrates (PHB) from sugarcane bagasse and trash lignocelluloses. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 3, p. 599-617, 2019.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. **Biomass Research**. 2009. Disponível em: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>. Acesso em: 19 abr. 2019.

OLIVEIRA E. E, *et al.* Xylan from corn cobs, a promising polymer for drug delivery: production and characterization. **Bioresource Technology**, v. 101, n.14, p. 5402-5406, 2010.

OLIVEIRA, E. E. **Desenvolvimento de microcápsula de xilana / EUDRAGIT® S-100 para liberação em nível de colon**. 83p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.

OLIVEIRA, M. **Entre açúcares e genes**. (2012). Pesquisa FAPESP. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/10/11/entre-acucares-e-genes/>. Acesso em: 10 maio 2019.

ORIEZ, V. *et al.* Separation of sugarcane bagasse mild alkaline extract components by ultrafiltration – Membrane screening and effect of filtration parameters. **Process Biochemistry**, v. 78, p. 91-99, 2019.

ÖZÜDOĞRU, H. M. R. Techno-economic analysis of product biorefineries utilizing sugarcane lignocelluloses: xylitol, citric acid and glutamic acid scenarios annexed to sugar mills with electricity co-production. **Industrial Crops and Products**, v. 133, p. 259-268, 2019.

PALM, M.; ZACCHI, G. Extraction of hemicellulosic oligosaccharides from spruce using microwave oven or steam treatment. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 617-623, 2003.

PARADA, M. P. *et al.* Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 105-123, 2017.

PATEL A.; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 2, p. 108-128, 2021.

PEDRAZZI, C. *et al.* Xylans on eucalyptus brown pulp propertie. **Ciência Rural**, v. 45, n. 9, p. 1585-1591, 2015.

PENG, F. *et al.* Comparative study of hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugarcane bagasse. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 57, p. 6305-6317, 2009.

- PENG, F. *et al.* Fractionation and characterization of alkali-extracted hemicelluloses from peashrub. **Biomass and Bioenergy**, v.39, p.20-30, 2012.
- PENG, P, SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.112, p.701-720, 2014.
- PEREIRA Jr., N. *et al.* **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery**. In: PEREIRA Jr., N. Series on Biotechnology, Rio de Janeiro: Ed. Amiga Digital UFRJ, 2008.
- PERSSON, T. *et al.* Economic evaluation of isolation of hemicelluloses from process streams from thermo-mechanical pulping of spruce. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136, p. 741-752, 2007.
- PERSSON, T. *et al.* Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water—Influence of operating conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1548-1554, 2010.
- PFAU, S. *et al.* Visions of sustainability in bioeconomy research. **Sustainability**, v. 6, p. 1222-49, 2014.
- PINALES-MÁRQUEZ, C. D. *et al.* Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: a review. **Industrial Crops and Products**, v. 162, p. 113274-113291, 2021.
- PINTO, A. S. S. *et al.* Strategies to reduce the negative impact of inhibitors in biorefineries: A combined techno-economic and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 345, p. 131020-131030, 2022.
- PITKÄNEN, L. *et al.* Structural comparison of arabinoxylans from two barley side-stream fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5069-77, 2008.
- PRIOR, B. A.; DAY, D. F. Hydrolysis of ammonia-pretreated sugar cane bagasse with cellulase, beta-glucosidase, and hemicellulase preparations. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 146, n. 1, p. 151-164, 2008.
- QUEIROZ, S. S. *et al.* Scaling up xylitol bioproduction: Challenges to achieve a profitable bioprocess. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, p.111789-111799, 2022.
- RAJENDRAN, K.; MURTHY, G. S. How does technology pathway choice influence economic viability and environmental impacts of lignocellulosic biorefineries?. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 268, p. 1-19, 2017.
- RAMOS, A. *et al.* Functionalized xylans in the production of xylan-coated paper laminates. **Reactive and Functional Polymers**, v. 117, p. 89-97, 2017.
- REDDY, S.S. KRISHNAN, C. Production of high-pure xylooligosaccharides from sugarcane bagasse using crude β -xylosidase-free xylanase of *Bacillus subtilis* KCX006 and their bifidogenic function. **LWT - Food Science. Technology**, v. 65, p. 237-245, 2016.

- REINOSO, F. A. M. *et al.* Fate of p-hydroxycinnamates and structural characteristics of residual hemicelluloses and lignin during alkaline-sulfite chemithermomechanical pretreatment of sugarcane bagasse. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 153, p.1-12, 2018.
- RODRIGUES, C. P.; CAMARGO, J. A. **Bagaço de cana-de-açúcar como potencial para co-geração de energia elétrica e etanol celulósico**. São Joaquim da Barra: Iara Coimbra, 2008. 25 p.
- ROSA, S. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, n. 32, p. 119-150, 2009.
- ROSALES-CALDERON, O.; ARANTES, V. A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, p. 1-58, 2019.
- ROSEGRANT, M. W.; MSANGI S. Consensus and contention in the food-versus-fuel debate. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 39, p. 271-294, 2014.
- ROSENFELD, D. C. *et al.* Comparison of advanced fuels - which technology can win from the life cycle perspective?. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 1-13, 2019.
- ROY, P. *et al.* A techno-economic and environmental evaluation of the life cycle of bioethanol produced from rice straw by RT-CaCCO process. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 188-195, 2012.
- RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, p. 841-845, 2008.
- SAHA, B. C.; COTTA, M. A. Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide retreated rice hulls to ethanol. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 4, p. 528-532, 2007.
- SANTOS, M. P. *et al.* On-site produced and commercially available alkali-active xylanases compared for xylan extraction from sugarcane bagasse. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 18, p. 1-10, 2019.
- SARTORI, G. P. *et al.* An innovative concept for industrial sugarcane processing enhances polysaccharide utilization in first- and second-generation integrated biorefineries. **Industrial Crops and Products**, v. 141, p. 111801-111808, 2019.
- SASKA, M.; OZER, E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of Xylose syrup. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 45, p. 517-523, 1995.
- SASSNER, P. *et al.* Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n.5, p. 422-430, 2017.
- SCARLAT, N. *et al.* The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: policies and facts. **Environmental Development**, v. 15, p. 3-34, 2015
- SCHONBERG, C. *et al.* The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 639-644, 2005.

SCOTT, E.L. *et al.* Bio-based chemicals from biorefining: protein conversion and utilization. In: WALDRON, K. (Ed.), **Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltda, 2014. p. 721-735.

SILVA, D. L. G. *et al.* Sugarcane: Economic, social, environmental, by-products and sustainability. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. 1-17, 2021.

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

SIXTA, H.; SCHILD, G. A new generation kraft process. **Lenzinger Berichte**, v. 87, n. 1, p.26-37, 2009.

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

SPORCK, D. *et al.* Xylan extraction from pretreated sugarcane bagasse using alkaline and enzymatic approaches. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, p. 1-11, 2017.

STEPHEN, J. D. *et al.* Will second-generation ethanol be able to compete with first-generation ethanol? Opportunities for cost reduction. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, p. 159-176, 2012.

SUBBA RAO, M. V. S. S. T., MURALIKRISHNA, G. Hemicelluloses of ragi (finger millet, *eleusine coracana*, indaf-15): isolation and purification of an alkali-extractable arabinoxylan from native and malted hemicellulose B. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 2342-2349, 2006.

SUKRI, S. S. M.; MIMI SAKINAH, A. M. Production of high commercial value xylooligosaccharides from meranti wood sawdust using immobilised xylanase. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 184, n. 1, p. 278-290, 2018.

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

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

TAVARES, J. *et al.* Hydrothermal alkaline sulfite pretreatment in the delivery of fermentable sugars from sugarcane bagasse. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 4474-4484, 2018.

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

TSAGKARI, M. *et al.* A method for quick capital cost estimation of biorefineries beyond the state of the art. **Biofuels Bioproducts Biorefining**, v. 14, p. 1061-1088, 2020.

- VALLADARES-DIESTRA, K. K. *et al.* A biorefinery approach for enzymatic complex production for the synthesis of xylooligosaccharides from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 333, p. 1-10, 2021.
- VANDENBERGHE, L. P. S. *et al.* Xylan. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**. Amsterdam; Elsevier, 2021. Chapter 7, p. 129-161.
- VANHOLME, R. *et al.* Towards a carbon-negative sustainable bio-based economy. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, p. 174, 2013.
- VASCONCELOS, M. H. **Desenvolvimento e análise econômica de modelos de biorrefinaria integrada 1G2G empregando pré-tratamento ácido diluído**. 2017. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.
- VASCONCELOS, M. H. *et al.* Techno-economic assessment of bioenergy and biofuel production in integrated sugarcane biorefinery: identification of technological bottlenecks and economic feasibility of dilute acid pretreatment. **Energy**, v. 199, p. 117422-117434, 2020.
- WANG, J. *et al.* Impact of lignin content on alkaline-sulfite pretreatment of Hybrid Pennisetum. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 793-796, 2018.
- WANG, T. *et al.* Lignin to dispersants, adsorbents, flocculants and adhesives: A critical review on industrial applications of lignina. **Industrial Crops and Products**, v. 199, p.1-22, 2023.
- WATANABE, M. D. B. Sustainability assessment methodologies. In: BONOMI, A.; CAVALETT, O.; CUNHA, M.P.; LIMA, M.A.P. **Virtual biorefinery: an optimization strategy for renewable carbon valorization**. Basel: Springer International Publishing, 2016. p. 155–188.
- WINGREN, A.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of producing ethanol from softwood: comparison of ssf and shf and identification of bottlenecks. **Biotechnology Progress**, v. 19, n. 4, p. 1109-1117, 2003.
- YANG, B.; WYMAN, C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, p. 26–40, 2008.
- YANG, M. *et al.* Exploring surface characterization and electrostatic property of Hybrid Pennisetum during alkaline sulfite pretreatment for enhanced enzymatic hydrolysability. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1166-72, 2017.
- ZHANG, J. *et al.* Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 7, p. 1273-1290, 2017.
- ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 367-375, 2008.
- ZHAO, X.; ZHU, J. Efficient conversion of lignin to electricity using a novel direct biomass fuel cell mediated by polyoxometalates at low temperatures. **ChemSusChem**, v. 9, p. 197-207, 2016.

ZHOU, Z. *et al.* Enhancement of enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse by pretreatment combined green liquor and sulfite. **Fuel**, v. 203, p. 707–714, 2017.

ZHU, J.Y. *et al.* Sulfite pretreatment (SPORL) for robust enzymatic saccharification of spruce and red pine. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2411–18, 2009.