



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



ANDREZA APARECIDA LONGATI

**IMPLEMENTAÇÃO DE UNIDADE DE PROCESSO PARA
GERAÇÃO DE ENERGIA EMPREGANDO VINHAÇA E
INTEGRAÇÃO NA BIORREFINARIA DE PRODUÇÃO DE
ETANOL**

São Carlos/SP
Dezembro de 2018



ANDREZA APARECIDA LONGATI

**IMPLEMENTAÇÃO DE UNIDADE DE PROCESSO PARA
GERAÇÃO DE ENERGIA EMPREGANDO VINHAÇA E
INTEGRAÇÃO NA BIORREFINARIA DE PRODUÇÃO DE
ETANOL**

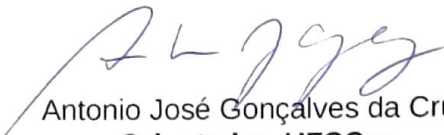
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Orientadores: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz
Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan
Colaborador: Dra. Corinne Scown

São Carlos/SP
Dezembro de 2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE ANDREZA APARECIDA LONGATI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:


Antonio José Gonçalves da Cruz
Orientador, UFSCar


Felipe Fernando Furlan
Coorientador, UFSCar


Cássia Maria de Oliveira
IFSP


Tássia Lopes Junqueira
CTBE/CNPEM


Roberto de Campos Giordano
UFSCar

DEDICATÓRIA

À Anderson, meu grande amor.

Aos meus pais, Edna e Eduardo, meus pilares.

Às mulheres que diariamente enfrentam suas batalhas individuais por superação e reconhecimento, assumindo a luta diária para construir um mundo de equidades de direitos e cidadania, respeitando todas as diversidades que na vida podem existir.

Dedico.

Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.
Marie Curie

Temos o direito à igualdade quando a diferença nos inferioriza e direito à diferença quando a igualdade nos descaracteriza.
Boaventura Souza Santos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela minha vida, por me dar sabedoria em todas as decisões e por sempre me acompanhar e iluminar.

Foram longos anos de dedicação a este trabalho durante os quais estive cercada de pessoas incríveis sem as quais não seria possível chegar até aqui.

Ao meu marido, Anderson, pelo amor, apoio, incentivo, suporte e confiança constante, especialmente durante o estágio exterior. Por toda a ajuda, carinho, companheirismo e paciência durante todo o doutorado, mas especialmente nesse período final. Obrigada por manter a calma nos momentos de desespero e por ser o meu porto seguro. Obrigada por todas as “consultorias” em equipamentos, processos, projetos e estimativa de custos, por rir junto comigo e sempre ter um ombro disponível quando eu precisei. Conseguimos chegar juntos ao final dessa árdua jornada! Te amo!

Obrigada, em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz, pela dedicação e ensinamentos. Agradeço por sua disponibilidade e abertura para discussão sempre que necessário, por todo apoio, compreensão e, sobretudo, por sua orientação humana. Obrigada por sua confiança e por acreditar no meu potencial muitas vezes mais do que eu mesma, sempre me incentivando a buscar novos desafios.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan, por toda a ajuda com o EMSO, orientação, sugestões e ensinamentos.

Ao prof. Dr. Roberto de Campos Giordano só tenho a agradecer muitíssimo por todo o conhecimento transmitido e por toda a contribuição em todas as etapas do meu trabalho.

Aos meus pais Edna e Eduardo pelo apoio, investimento, incentivo, amor e suporte depositados em mim. Que sempre se fizeram presentes mesmo com a distância. Que mesmo sem entender minhas escolhas, deram força e suporte, acreditando sempre em mim. Aos meus irmãos, André e Arthur, por toda o carinho, respeito e amizade. À minha sobrinha (ainda bebê) por trazer luz e alegria. Ao meu filho de quatro patas Ozzy que me fez entender o significado do amor incondicional

À Dr. Corinne Scown a orientação e acolhimento durante o estágio no exterior em seu laboratório em Berkeley, Califórnia. Esta experiência foi muito enriquecedora e de enorme valia para minha formação científica. Agradeço a honra de ter trabalhado com uma pesquisadora tão brilhante, generosa e apaixonada pela Ciência.

Aos amigos do laboratório que fiz durante o estágio em Berkeley, Lauren, Jennifer G., Jennifer C., Denny pela hora do almoço e pela convivência que tornou a rotina no laboratório mais prazerosa, leve e alegre. À Lígia, o acolhimento. À Luísa, em especial, pela amizade e disponibilidade. Obrigada a todos vocês, sem os quais a experiência de morar fora não teria sido a mesma e os quais carregou para sempre em meu coração, vocês foram minha família americana.

Aos meus colegas e amigos do DEQ-UFSCar, Simone, Guilhermina, Karina, Erich, Andrew, Gabriel, Gustavo, Ricardo, Anderson e todos os demais que fizeram parte da minha vida durante esses quatro anos. Em especial, à Thais, pela amizade sem igual, pelas longas conversas e por todo o carinho. Vocês tornaram São Carlos aconchegante e minha casa.

Ao CTBE, em especial Dr. Otavio Cavalett e Mateus Chagas pelo apoio nas análises Simapro® e ao Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) pelo apoio à pesquisa através do uso da instalação BVC (Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar).

Agradeço também a todos os meus amigos, principalmente à Fabiane e a Jennifer, mesmo que distantes sempre presentes.

Em todos esses anos contei com o apoio e financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). À FAPESP não poderia deixar de agradecer pela bolsa na modalidade doutorado direto (Proc. nº 2015/11468-9), BEPE (Proc. nº 2017/18194-7) e participação nos projetos temáticos (Proc. nº 2016/10636 e Proc. nº 2011/51902-9).

A todos os professores do DEQ que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

A produção de biocombustíveis apresenta-se como uma eficiente alternativa para superar as limitações econômico-ambientais características à comercialização e utilização de combustíveis não-renováveis. Nas biorrefinarias brasileiras açúcar, etanol e energia elétrica são produzidos a partir da cana-de-açúcar. Contudo, uma parcela da energia proveniente da cana-de-açúcar permanece remanescente na vinhaça (como matéria orgânica). A digestão anaeróbia (DA) da vinhaça é uma alternativa promissora, pois possibilita a recuperação de energia (na forma de biogás) ao mesmo tempo em que reduz a carga orgânica deste efluente. Nesse contexto, o objetivo desta tese foi avaliar de forma técnica, econômica e ambiental diferentes cenários para o aproveitamento das correntes de biogás produzidas na digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar e também a inserção do conceito de biorrefinaria (1G e 1G2G) no setor sucroenergético. Primeiramente, empregou-se para a análise técnico-econômica da biorrefinaria 1G2G a ferramenta denominada Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER). Essa é uma técnica pela qual metas gerais para as variáveis-chave do processo são obtidas como um feedback para as equipes de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D). A metodologia identificou as principais variáveis que afetam o desempenho econômico global do processo de produção de etanol 1G2G: carga enzimática no reator de hidrólise da celulose, conversão de celulose a glicose e de xilose a etanol e também gerou janelas viáveis de operação do processo. Em seguida, foi investigado a produção de biogás a partir da vinhaça em plantas de DA. Foram avaliados os sistemas DA de única fase e de duas fases. Aspectos técnicos, econômicos e ambientais do uso do biogás como fonte de energia para o sistema de cogeração e como fonte de energia em um secador industrial (usado para reduzir a umidade do bagaço e da fração sólida não hidrolisada que alimentam a caldeira) foram investigados. Os resultados mostraram que o sistema de DA com separação de fases apresentou maior poder calorífico do biogás para os cenários que produzem etanol 1G e 1G2G, resultando em maior geração de energia elétrica em ambos casos. Além disso, nos processos 1G2G, o excedente de energia proporcionado pela uso do biogás permitiu que maior quantidade de bagaço fosse desviado para a produção de etanol 2G, elevando a produtividade do processo. As variáveis que apresentaram maior impacto na avaliação econômica dos reatores de DA foram determinadas a partir da técnica ATER: o tempo de residência, a conversão e a fração de CH_4 do biogás para os casos em que a DA foi realizada em fase única. Para os casos em que a DA foi realizada em sistema com separação de fases, as variáveis foram: os tempos de residência dos reatores (acidogênicos e metanogênicos) e o rendimento de biogás. Na avaliação econômica, o biogás quando usado como fonte de energia de um secador industrial de bagaço apresentou resultados positivos em amplas faixas de variação, enquanto a queima do biogás em caldeira se demonstrou viável apenas para processos 1G2G. Na avaliação ambiental, a biodigestão da vinhaça e o uso do biogás reduziram os impactos ambientais e os cenários de produção de etanol 1G2G exibiram melhores resultados que o cenário consolidado 1G.

Palavras-chave: Etanol 1G e 1G2G, Biorrefinaria, Biogás, Digestão Anaeróbia, Modelagem e Simulação, Análise técnica-econômica e ambiental, Análise técnica-econômica reversa (ATER).

ABSTRACT

Implementation of a process unit for energy generation from vinasse and integration in a ethanol production biorefinery.

The biofuels production is a promising alternative for decreasing fossil fuels dependency globally. Great efforts have been made in the search for energy optimization of the biofuel production process, in order to improve its sustainability and productivity. In Brazilian biorefineries sugar, ethanol, and electricity are produced from sugarcane. However, a considerable fraction of the energy from sugarcane (as organic matter) remains in vinasse. The anaerobic digestion (AD) of vinasse is a promising alternative, since it allows the recovery of energy (as biogas) while promote the reduction of its polluting organic load. In this context, the aim of this work was to evaluate different scenarios for the use of the biogas produced from vinasse in the AD of sugarcane vinasse. Also the biorefinery concept in the sugar-energy sector is introduced. First, it was used the Retro-Techno Economic Analysis (RTEA) approach. It consists of choosing the most important variables of the process and finding their threshold values and the correlation between them. The methodology was able to identify the main variables that affect the process global economic performance: enzyme load in the cellulose hydrolysis reactor, cellulose-to-glucose, and xylose-to-ethanol yields. Windows of feasible operation are the graphical output of the methodology, outlining regions to be further explored experimentally. Then, the biogas production from the vinasse in AD plants was investigated. Single- and two-phase AD systems were evaluated using technical, economic, and environmental aspects. It was assessed the use of biogas as a source of energy for the cogeneration system and as an energy source in an bagasse industrial dryer. The results showed that the AD system with two-phase presented higher biogas production for both biorefineries, 1G and 1G2G, resulting in higher eletricity production in both cases. In addition, in the 1G2G processes, the surplus energy provided by the use of biogas allowed more bagasse to be diverted to the 2G ethanol production, increasing the process productivity. The methodology identified the main variables that affect the process global economic performance of the AD plants: hidraulic retention time, conversion and the CH₄ fraction in the biogas for the AD plants with single-phase. For AD plants with two-phase system the variables were: hidraulic retention time of the reactors (acidogenic and methanogenic) and biogas yield. The use of the biogas as an energy source of the bagasse dryer presented economic positive results in wide ranges of variation. In the environmental assessment, the use of biogas showed a smooth decrease in the environmental impacts compared to the conventional process and the 1G2G process presented the better results for most of environmental impacts categories compared to the 1G process. The results indicate that the use of biogas is a promising technology. Its production and use is responsible for improving the productivity and environmental impacts of the plant.

Key-words: 1G and 2G Ethanol, Biorefinery, Biogas, Anaerobic digestion, Modeling and simulation, Techno-economical and environmental analysis, Retro-techno-economic analysis (RTEA).

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| DEDICATÓRIA | 4 |
| AGRADECIMENTOS | 6 |
| RESUMO..... | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 19 |
| 1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE | 19 |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA NO BRASIL: DA CANA-DE- AÇÚCAR À VINHAÇA | 21 |
| 2.1.1 A cana-de-açúcar | 23 |
| 2.1.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar..... | 25 |
| 2.1.3 Produção de etanol 1G..... | 27 |
| 2.1.4 Produção de etanol 1G2G..... | 29 |
| 2.1.5 Vinhaça..... | 32 |
| 2.2 A DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA) | 34 |
| 2.2.1 Etapas da digestão anaeróbia | 35 |
| 2.2.2 Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos | 37 |
| 2.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA UTILIZANDO A METODOLOGIA DE ANÁLISE TÉCNICO ECONÔMICA REVERSA (ATER) | 37 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 2.4 | AVALIAÇÃO AMBIENTAL UTILIZANDO A ANÁLISE DO CICLO DE VIDA (ACV)..... | 40 |
| 2.4.1 | A Análise do Ciclo de Vida | 40 |
| 2.4.2 | Os indicadores da ACV | 44 |
| CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS..... | | 47 |
| 3.1 | SOFTWARES | 47 |
| 3.1.1 | O simulador de processos | 47 |
| 3.1.2 | Software para análise ambiental..... | 47 |
| 3.2 | MODELAGEM MATEMÁTICA | 48 |
| 3.2.1 | Lista de Componentes..... | 48 |
| 3.2.2 | Modelos de Correntes | 49 |
| 3.2.3 | Composição da Matéria-Prima | 50 |
| 3.2.4 | Descrição da biorefinaria de cana-de-açúcar | 50 |
| 3.2.5 | Modelagem do reator de digestão anaeróbia | 54 |
| 3.3 | AVALIAÇÃO ECONÔMICA | 55 |
| 3.3.1 | Avaliação econômica: conceitos e premissas | 55 |
| 3.3.2 | Análise Técnica Econômica Reversa (ATER)..... | 58 |
| 3.4 | ANÁLISE AMBIENTAL | 63 |
| CAPÍTULO 4 - DEFINIÇÃO DAS METAS DE PROCESSO POR MEIO DE ANÁLISE TÉCNICA ECONÔMICA REVERSA: O CASO DA BIORREFINARIA DA CANA-DE-AÇÚCAR | | 66 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO..... | 66 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2 | METODOLOGIA..... | 69 |
| 4.2.1 | Descrição da biorrefinaria..... | 69 |
| 4.2.2 | Cenários avaliados e parâmetros utilizados | 69 |
| 4.2.3 | Software e modelagem matemática | 71 |
| 4.2.4 | Premissas econômicas | 71 |
| 4.2.5 | Métricas do processo..... | 72 |
| 4.2.6 | Análise Técnica Econômica Reversa | 72 |
| 4.3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 73 |
| 4.3.1 | Estudo do caso base..... | 73 |
| 4.3.2 | Métricas do processo..... | 76 |
| 4.3.3 | Análise Técnica Econômica Reversa (ATER) | 79 |
| 4.4 | CONCLUSÃO | 86 |
| 4.5 | AGRADECIMENTOS | 86 |
| 4.6 | REFERÊNCIAS..... | 86 |

**CAPÍTULO 5 - AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA
DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM BIORREFINARIAS DE CANA-
DE-AÇÚCAR POR MEIO DE UMA PERSPECTIVA TÉCNICA, ECONÔMICA
E AMBIENTAL**

| | | |
|-------|--------------------------------------|----|
| 5.1 | INTRODUÇÃO | 91 |
| 5.2 | METODOLOGIA | 94 |
| 5.2.1 | Descrição da biorrefinaria | 94 |
| 5.2.2 | Software e modelagem matemática..... | 95 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.3 Digestão anaeróbica de vinhaça | 95 |
| 5.2.4 Integração energética utilizando a técnica pinch..... | 95 |
| 5.2.5. Descrição dos cenários | 98 |
| 5.2.5 Premissas econômicas | 98 |
| 5.2.6 Análise Técnica Econômica Reversa | 100 |
| 5.2.7 Avaliação ambiental..... | 100 |
| 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 101 |
| 5.3.1 Produção de biogás..... | 101 |
| 5.3.2 Recuperação de energia do biogás por meio dos sistemas de cogeração | 105 |
| 5.3.3 Análise econômica tradicional | 109 |
| 5.3.4. Seleção de métricas do processo | 113 |
| 5.3.5 Análise Técnica Econômica Reversa (ATER) | 114 |
| 5.3.6 Avaliação ambiental..... | 118 |
| 5.4 CONCLUSÃO | 120 |
| 5.5 AGRADECIMENTOS | 121 |
| 5.6 REFERÊNCIAS..... | 121 |

**CAPÍTULO 6 - USO DO BIOGÁS PRODUZIDO A PARTIR DA
VINHAÇA COMO FONTE DE ENERGIA DO SECADOR DE
MATERIAL LIGNOCELULÓSICO QUE ALIMENTA A CALDEIRA**

| | |
|---------------------------------|-----|
| 6.1 INTRODUÇÃO | 126 |
| 6.2 METODOLOGIA | 129 |
| 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 133 |

| | | |
|---|---------------------------------|------------|
| 6.4 | CONCLUSÕES | 141 |
| 6.5 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 141 |
| CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES | | 146 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | | 148 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

As fontes de energia renováveis têm participação cada vez mais expressiva na matriz energética mundial. A progressiva preocupação com as questões ambientais e o consenso mundial sobre a promoção do desenvolvimento em bases sustentáveis vêm impulsionando as pesquisas de desenvolvimento tecnológico que vislumbram a incorporação destas fontes alternativas de energia e a consequente redução dos custos dessas tecnologias. A mobilização política internacional em torno dessa questão têm promovido a criação de políticas e mecanismos de fomento das chamadas tecnologias mais limpas. Dentre essas tecnologias os biocombustíveis têm destaque (SAXENA et al., 2009; MME, 2009; BIOMASSABr, 2010).

Atualmente o etanol é empregado como biocombustível em veículos adaptados para o uso deste ou da mistura etanol e gasolina em qualquer proporção, denominados veículos *flex fuel* (DIAS et al., 2009; FRANCESCHIN et al., 2008). Este biocombustível é produzido a partir da fermentação de açúcares (sacarose, amido ou materiais lignocelulósicos) obtidos da biomassa (BALAT et al., 2008). Neste cenário, o Brasil ocupa posição privilegiada em função da sua liderança nas principais frentes de negociação e da significativa participação das fontes renováveis na sua matriz energética. O país é o maior produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar, uma matéria-prima renovável de alta produtividade se comparada com outras matérias-primas (DIAS et al., 2009; MORAES et al., 2014). De acordo com Macedo et al. (2008) a cana-de-açúcar é a matéria prima mais eficiente para a produção de etanol, visto que o consumo de energia fóssil durante o processamento da cana é cerca de seis vezes menor que no processamento de milho.

Na indústria do etanol obtêm-se como principal subproduto a vinhaça. Este composto é considerado uma das grandes preocupações das indústrias do setor sucroenergético devido ao grande volume de produção (BALAT; BALAT, 2009) e ao problema ambiental que pode ocorrer, dependendo da forma como é realizada sua disposição (COCA et al., 2014, CHRISTOFOLLETI et al., 2013). Segundo Cortez et al. (1992), em média são gerados de 10 a 15 L de vinhaça por litro de etanol, dependendo das condições operacionais do processo industrial. Se considerarmos que na safra 2017/18 foram produzidos aproximadamente 27,76 bilhões de litros de etanol, isto significa que

nesta safra foram gerados aproximadamente 347,5 bilhões de litros de vinhaça (considerando a média 12,5 litros de vinhaça para cada litro de etanol) (CONAB, 2018).

A vinhaça consiste no efluente líquido gerado no processo de destilação do vinho fermentado (SYAICHURROZI et al., 2013). Em geral, a vinhaça apresenta cor escura e pode ser caracterizada como um resíduo rico em matéria orgânica e minerais, com teor de sólidos em torno de 3-7% (m/v), dos quais 75% (m/v) são orgânicos e biodegradáveis, apresentando elevada demanda química de oxigênio (10-65 g DQO / L) (MORAES et al. 2014).

O emprego mais comum da vinhaça é na fertirrigação devido ao seu elevado teor de matéria orgânica e nutrientes (principalmente de potássio, mas também nitrogênio e fósforo) o que a torna um bom fertilizante composto, ainda que não nas proporções ideais (FERRAZ Jr., 2013, CETESB, 1985). Essa prática de aplicação da vinhaça *in natura* no canaviais requer pouco investimento inicial, baixo custo de manutenção, rápida disposição da vinhaça no solo, não requer tecnologias complexas, aumenta o rendimento das culturas e possibilita uma rápida eliminação de grandes quantidades desse material (CAMARGO et al., 2009; CHRISTOFOLETTI et al., 2013). A CETESB estabelece normas sobre os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça, gerada pela atividade sucroenergética no processamento de cana-de-açúcar, a ser seguido em todo estado de São Paulo regulamentada pela Norma Técnica P 4.231/2005 (NT P 4231/2005).

No entanto, ainda persistem dúvidas relativas à adequação desta prática do ponto de vista de proteção dos recursos naturais a longo prazo, uma vez que se a dosagem da vinhaça destinada a fertirrigação for realizada em proporções inadequadas poderá promover a salinização (NAVARRO et al., 2000) e mudanças na qualidade do solo devido ao desequilíbrio de nutrientes, contaminação dos lençóis freáticos pela lixiviação dos metais, a redução da alcalinidade, perda de colheitas e odor desagradável (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; SANTANA; MACHADO, 2008). Além disso, é a degradação da matéria orgânica da vinhaça no solo apresenta emissão de gases do efeito estufa (GEE) (MORAES et al., 2014). Moraes et al. (2017) determinaram as emissões de CH₄ da vinhaça *in natura* aplicada diretamente no solo, eles encontraram que as emissões foram equivalentes a 43,8 kg CO₂ eq / kg de C-vinhaça. Assim, de acordo com Santana e Machado (2008), a fertirrigação pode ser uma prática paliativa que proporciona uma falsa impressão de resolver de forma eficaz o problema da disposição da vinhaça.

Outra tecnologia para utilizar este efluente seria a concentração da vinhaça, que consiste em uma técnica que através da evaporação reduz a quantidade de água (sem perda de

sólidos) presente neste subproduto, o que resulta na redução do seu volume e consequentemente dos custos com transporte e aplicação na lavoura através da fertirrigação (NAVARRO et al., 2000). Além de proporcionar uma maior versatilidade na logística de aplicação no solo, a concentração da vinhaça também permite que a mesma tenha outras aplicações, podendo ser empregada como complemento para ração animal (devido aos seus elevados níveis de nutrientes), combustível para caldeiras especiais e posterior geração de energia (LAIME et al., 2011; CHRISTOFOLETTI et al., 2013). É importante ressaltar que as tecnologias desenvolvidas para esta finalidade apontaram problemas associados à incrustação nos evaporadores à medida que a concentração de sólidos aumenta (RODRIGUES, 2008) além de observarem problemas de bombeamento e dificuldades de incorporação do vinhoto ao solo (PINTO, 1999). Este processo de concentração é de pouca abrangência no setor sucroenergético do país, visto seu alto custo energético, padrão este que vem se alterando com a difusão da cogeração nas unidades industriais do setor (CRUZ et al., 2013).

Outras estratégias para o aproveitamento deste subproduto foram propostas e testadas, como o método de concentração e incineração, compostagem e oxidação ao ar úmido. Entretanto, todos os métodos se mostraram incompletos ou impraticáveis ou inviáveis (SANTANA; MACHADO, 2008). Nesse cenário há necessidade de buscar alternativas viáveis tecnicamente e economicamente para aproveitar o potencial energético deste resíduo e ao mesmo tempo resolver o problema ambiental, assegurando um tratamento completo a vinhaça. A digestão anaeróbia da vinhaça se mostra como uma possibilidade de utilização da vinhaça de forma eficiente, uma vez que o processo anaeróbio é a degradação do material orgânico acompanhada da produção de energia na forma de biogás (CONSTANTINO; HIGO, 2011). É importante ressaltar que a digestão anaeróbia da vinhaça preserva os nutrientes presentes na vinhaça (potássio, nitrogênio e fósforo) e portanto, a vinhaça biodigerida ainda constitui um bom fertilizante para o campo. A aplicação desta tecnologia no tratamento deste subproduto reduz o teor de matéria orgânica da vinhaça, (que está associada ao seu potencial poluente das águas), reduz o odor (que também é um problema nas regiões onde se localizam as usinas), além de produzir um gás combustível, o biogás, e um fertilizante de melhor qualidade (SALOMON et al., 2011).

Após processo de biodigestão, a vinhaça pode ser disposta de maneira adequada no solo através da fertirrigação, pois a vinhaça biodigerida constitui um fertilizante de alta qualidade, com menor emissão de gases do efeito estufa, bem como apresenta menor probabilidade de contaminação dos lençóis freáticos. Isso porque a matéria orgânica

facilmente biodegradável do vinhoto é removida no reator anaeróbio, minimizando assim a lixiviação de metais e nutrientes devido à presença de compostos orgânicos solúveis (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). De acordo com o Moraes et al. (2017), a digestão anaeróbia da vinhaça diminui as emissões de N_2O em até 78%.

O biogás proveniente da digestão anaeróbia de matéria orgânica sólida ou líquida é uma mistura gasosa combustível. Este gás constitui uma fonte de energia alternativa e versátil devido ao seu valor energético e sua facilidade de armazenamento. Essas propriedades lhe conferem uma característica importante para indústria em termos de logística, visto que sua utilização independe de fatores geográficos e época do ano e pode ser usado para gerar energia térmica e elétrica, assim como um substituto aos combustíveis fósseis (WILFERT; SCHATTAUER, 2004; PÖSCHL et al., 2010). A proporção de cada gás na mistura depende de vários parâmetros. Esta mistura é essencialmente constituída por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), estando o seu poder calorífico diretamente relacionado com a quantidade de metano existente na mistura gasosa. O teor de metano varia de 40 a 75% dependendo da fonte geradora (LAVOV et al., 2001). Nogueira (1986) cita que o valor frequentemente usado para o poder calorífico do biogás não tratado é $5500 \text{ kcal} / \text{m}^3$. Entretanto, se o gás é desumidificado e o dióxido de carbono é removido, seu valor aproxima-se do correspondente ao metano puro, $9000 \text{ kcal} / \text{m}^3$.

Dessa forma, a presente pesquisa tem como tema o estudo do aproveitamento energético do biogás proveniente da vinhaça, principal subproduto resultante do processo de destilação do etanol. A produção do etanol é classificada como autossustentável, pois a mesma apresenta caráter renovável associado aos biocombustíveis em geral e a menor emissão de gases de efeito estufa (GEE) em comparação aos combustíveis fósseis além de oferecer competitividade econômica do processo produtivo, principalmente no Brasil (MACEDO et al. 2008). Mesmo com estas características, a correta disposição final da vinhaça representa um fator decisivo na autossustentabilidade do processo produtivo do etanol, uma vez que é possível, por meio do processo de biodigestão, reduzir sua carga orgânica disponibilizando um fertilizante de melhor qualidade para campo. Ao mesmo tempo, é possível obter energia na forma de biogás. Assim, objetiva-se investigar o potencial de aproveitamento do biogás proveniente de vinhaça como um combustível alternativo e ambientalmente favorável em diferentes cenários em biorrefinaria de produção de etanol de primeira (1G), e produção integrada de primeira e segunda geração (1G2G) e energia elétrica.

1.1 OBJETIVOS

No contexto apresentado e considerando o incremento previsto para a geração de vinhaça nas próximas décadas (em função do aumento previsto da produção de etanol), o objetivo geral desta tese foi avaliar de forma técnica, econômica e ambiental diferentes cenários para o aproveitamento das correntes de biogás produzidas na digestão anaeróbia da vinhaça na biorrefinaria cana-de-açúcar e também a inserção do conceito de biorefinaria no setor sucroenergético. A realização desta pesquisa foi estruturada nos seguintes objetivos específicos:

- i. Implementar e desenvolver modelos matemáticos que permitam a simulação de biorrefinaria de cana-de-açúcar em diferentes configurações;
- ii. Usar a metodologia de análise técnica-econômica reversa (ATER) para obter valores mínimos de variáveis de processo a serem alcançados para que os processos se tornem viáveis;
- iii. Investigar a produção de biogás a partir da vinhaça em plantas de digestão anaeróbia (DA) por meio de duas vias: os sistemas DA sem separação de fases (única fase) e com separação de fases;
- iv. Investigar os aspectos técnicos-econômicos e realizar a análise do ciclo de vida (ACV) para a avaliação ambiental do uso do biogás como fonte de energia do sistema de cogeração e como fonte de energia de um secador industrial de materiais lignocelulósicos que alimentam a caldeira (bagaço e fração sólida não hidrolisada de bagaço do processo de produção de etanol 2G).

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O Capítulo 1 apresenta uma contextualização do tema de pesquisa, incluindo a introdução e os objetivos da tese.

O Capítulo 2 apresenta a Revisão Bibliográfica.

O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados nas etapas desenvolvidas no trabalho, tendo em vista o cumprimento dos objetivos propostos. Apresentam-se aspectos relacionados ao *software* empregado, à modelagem matemática do processo e às análises econômica e ambiental.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em formato de artigos e estão dispostos nos Capítulos 4, 5 e 6.

No Capítulo 4, intitulado “ Definição das metas de processo de pesquisa e desenvolvimento por meio da Análise Técnica Econômica Reversa (ATER): o caso da biorrefinaria de cana-de-açúcar”, apresentam-se os resultados da abordagem desenvolvida por Furlan et al. (2016) para análise técnico-econômica reversa (ATER) aplicada ao estudo de caso da produção de etanol lignocelulósico.

Depois de implementado e desenvolvido as diferentes configurações de biorrefinarias de cana-de-açúcar (1G e 1G2G) e a técnica ATER como metodologia de análise econômica, as diferentes formas de produção e aproveitamento do biogás produzido a partir da digestão anaeróbia da vinhaça foram investigadas.

Os aspectos técnicos-econômicos e ambientais do uso do biogás produzido como combustível de caldeira são apresentados no Capítulo 5.

No Capítulo 6 é apresentada uma nova alternativa para o aproveitamento da energia do biogás. Nesta abordagem, o biogás é usado como fonte de energia para reduzir a umidade dos materiais lignocelulósicos que alimentam a caldeira.

No Capítulo 7 apresentam-se as principais conclusões desta tese a partir dos resultados obtidos.

As referências bibliográficas citadas na tese encontram-se no Capítulo 8.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA NO BRASIL: DA CANA-DE-AÇÚCAR À VINHAÇA

A demanda energética mundial aumentou de forma significativa nos últimos anos, devido principalmente ao contínuo crescimento da população mundial e ao desenvolvimento dos países (HARUN et al., 2010). Isto porque a energia é essencial para o progresso econômico e social de uma nação. Os combustíveis fósseis, em especial o petróleo, dominam o setor dos transportes. Eles representam aproximadamente 80% da energia consumida mundialmente (NIGAM; SINGH, 2011). O uso desse tipo de energia, que é não-renovável, está associada aos problemas ambientais ligados às emissões dos gases de efeito estufa (GEE) e à diminuição dos recursos petrolíferos (KHANNA et al. 2011). Assim, a substituição de combustíveis fósseis por alternativas renováveis para reduzir a dependência de recursos fósseis e as emissões de GEE tem recebido atenção especial em todo o mundo nas últimas décadas.

Os veículos automotores respondem por mais de 70% das emissões globais de monóxido de carbono (CO) e 19% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) (BALAT; BALAT 2009). No Brasil, o consumo de energia no setor automotivo aumentou em 65% se considerarmos o aumento que ocorreu entre os anos de 2004 a 2014, atingindo 86,3 milhões de toneladas de óleo equivalente (Mtep) em 2014, com a gasolina e o etanol representando 30 e 15% deste total, respectivamente (EPE, 2015). No setor de transporte brasileiro, o etanol hidratado é usado nos veículos flex (veículos capazes de consumir gasolina, etanol ou a mistura desses dois combustíveis em qualquer proporção). O etanol anidro é misturado à gasolina (18–27,5% v/v) para uso nos veículos movidos a gasolina (JUNQUEIRA et al., 2017).

Para estimular o mercado de biocombustíveis, o governo brasileiro tem lançado políticas públicas, como o Proalcool (Programa Nacional de Álcool) que foi criado na década de 1970; mais recentemente lançou a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio). O RenovaBio foi aprovado pela Comissão de Assuntos Econômicos (CAE) por meio de Projeto de Lei instituído pela Lei nº 13.576/2017 (MME, 2018a). O RenovaBio é uma política de Estado que pretende reconhecer o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz de energia nacional, tanto para a segurança energética quanto para redução de emissões de gases causadores do efeito estufa. Dessa forma, esse

programa tem por objetivo incentivar a expansão do mercado de combustíveis renováveis em larga escala e a redução de emissões poluentes. Esse programa objetiva também fazer com que o Brasil atenda os compromissos firmados no Acordo de Paris, ampliando a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional.

O Acordo de Paris foi ratificado em 2015 pelo Brasil com o compromisso de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa e possibilitar um futuro mais promissor para as próximas gerações. O país chegou à 21ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP21) como o único país em desenvolvimento a se comprometer com a redução absoluta de emissões de gases de efeito estufa para conter o aquecimento global. Assim, o Brasil assumiu como principal compromisso reduzir em 37%, até 2025, e em 43%, até 2030, as emissões de gases do efeito estufa. Estes valores tem como ponto de partida as emissões do ano de 2005 (MME, 2018b). As medidas implementadas com esse programa (RenovaBio) buscam assegurar a previsibilidade para o mercado dos combustíveis renováveis e induzir os produtores a buscar ganhos de eficiência energética e por consequência a redução de emissões de gases do efeito estufa (MME, 2018c). Dessa forma, as previsões no horizonte deste século apontam que os combustíveis líquidos deverão se manter como uma das bases da energia utilizada para o meio de transporte. E, nesse caso, a produção de biocombustíveis líquidos se constitui como um dos pilares de uma matriz energética renovável. Para se ter uma dimensão do consumo de combustíveis líquidos, em 2010 19% da energia mundial foram consumidos para transporte (96% proveniente de petróleo, World Energy Council, 2011). Dessa forma, o etanol continua sendo destaque no cenário nacional.

O etanol é mundialmente produzido principalmente empregando cana-de-açúcar e milho como matérias-primas. Dentre os biocombustíveis produzidos no Brasil, a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (denominado etanol de primeira geração, 1G) é um processo consolidado e de grande escala. O processo baseia-se em uma experiência de 40 anos motivada pela criação do programa Proálcool na década de 1970 (EPE, 2018). A curva de aprendizado da produção de etanol de cana mostrou que reduções significativas no custo de produção foram alcançadas ao longo dos anos, devido aos ganhos nos rendimentos das áreas agrícola e industrial e ao aumento da escala de produção (GOLDENBERG et al., 2004).

O etanol também pode ser produzido a partir de materiais lignocelulósicos, como resíduos agrícolas e culturas energéticas dedicadas, como matéria-prima. Esse etanol é denominado etanol de segunda geração (2G). No Brasil, as frações lignocelulósicas da

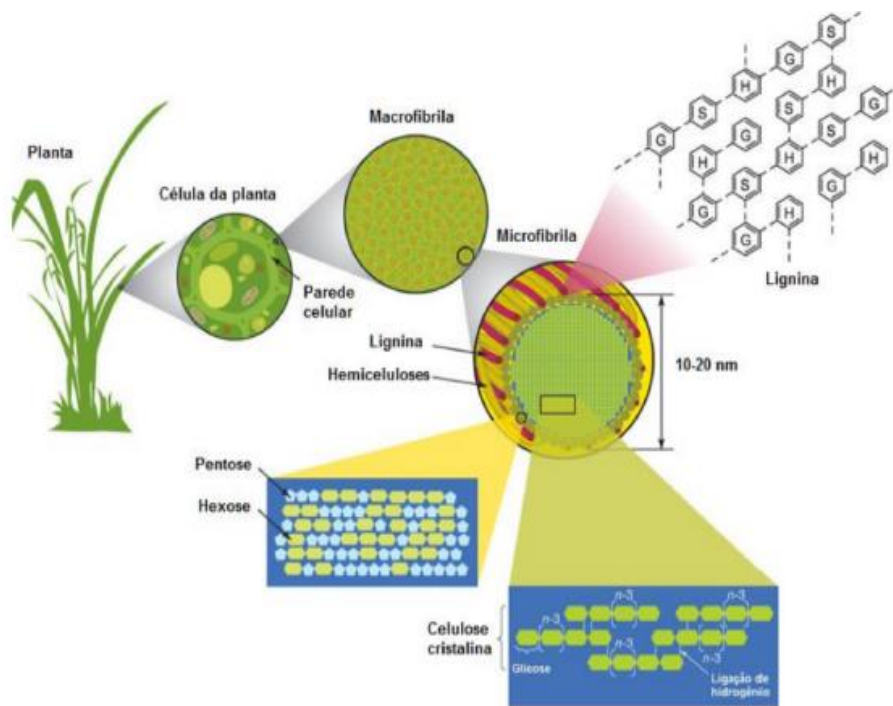
cana (bagaço e palha) são identificadas como principais matérias-primas para a produção do etanol 2G (JUNQUEIRA et al. 2017). Nesse caso, seria possível aproveitar a infraestrutura 1G já existente em uma planta industrial 1G e 2G, aumentando a eficiência do processo através da integração dos processos (FURLAN et al. 2012). Essas unidades industriais podem ser consideradas biorrefinarias, visto que são unidades industriais destinadas a conversão de biomassa em biocombustíveis e produtos de valor agregado.

Dentre os resíduos gerados no processo, a vinhaça ocupa um papel de destaque. Isto pelo volume produzido (10 a 15 litros por litro de etanol) e devido ao seu caráter poluidor (decorrente da elevada carga orgânica), se o descarte for realizado de forma incorreta. No Brasil, a vinhaça é comumente devolvida às lavouras de cana-de-açúcar por meio da fertirrigação como forma de reciclar água e nutrientes (predominantemente potássio, mas também nitrogênio e fósforo), para a cultura (FERRAZ Jr. et al, 2014a). Essa é uma prática bastante difundida e aceita no setor, pois requer pouco investimento, baixo custo de manutenção e possibilita uma rápida eliminação de grandes quantidades desse material (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992). No entanto, ainda persistem dúvidas relativas à adequação desta prática do ponto de vista de proteção dos recursos naturais a longo prazo, uma vez que se a dosagem da vinhaça destinada a fertirrigação for realizada em proporções inadequadas poderá promover a salinização (Navarro et al., 2000) e mudanças na qualidade do solo devido ao desequilíbrio de nutrientes, a contaminação de lençóis freáticos pela lixiviação dos sais, a redução da alcalinidade, a perda de colheitas e odor desagradável (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; SANTANA; MACHADO, 2008).

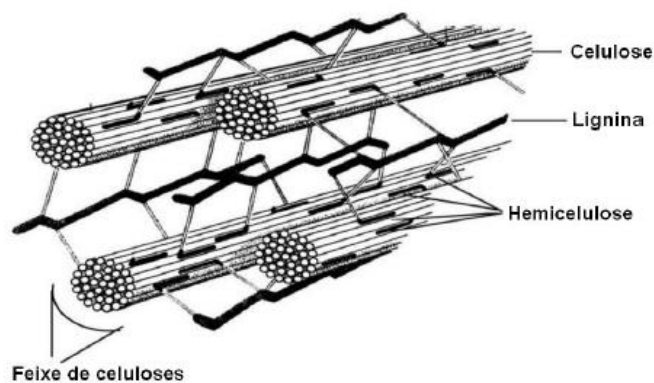
2.1.1 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é composta por 1/3 de caldo e 2/3 de biomassa (bagaço, palha e ponteiro). A partir do caldo, os processos industriais já existentes produzem açúcar e etanol. Embora os processos industriais já empreguem a biomassa de cana-de-açúcar como insumo energético para atender as demandas por utilidades quentes do processo, esse material ainda representa um potencial energético. Isto porque a partir desta biomassa é possível produzir energia na forma de energia elétrica e/ou etanol 2G. Desta forma, tornou-se interessante o aumento da eficiência energética das usinas, visando diminuir a demanda de utilidades e disponibilizando, assim, mais material lignocelulósico.

O bagaço de cana-de-açúcar é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. As propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais lignocelulósicos são dependentes da composição química destes materiais e da organização e interação entre seus constituintes (RIBEIRO, 2016). A Figura 2.1 apresenta a estrutura básica dos materiais lignocelulósicos. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta composição química em base seca de 26 a 47% de celulose, de 19 a 33% de hemicelulose, 14 a 23% de lignina e de 1 a 5% de cinzas (YU; LOU; WU, 2007).



(A)



(B)

Figura 2.1: (A) Estrutura básica dos materiais lignocelulósicos. Fonte: Adaptado por Ribeiro (2016) de RUBIN (2008) (B) Detalhamento da estrutura básica dos materiais lignocelulósicos. Fonte: (YU; LOU; WU,2007).

A celulose é o principal componente da biomassa vegetal. De forma sucinta, ela pode ser caracterizada como um polímero linear de elevado peso molecular, constituído de cadeias lineares de celobiose e que é fortemente ligada por meio de ligações glicosídicas. Cadeias de celulose se associam na forma de microfibrilas na qual regiões cristalinas se alternam com regiões amorfas. As microfibrilas se agregam formando as fibras celulósicas. Esta estrutura fibrosa confere ao material lignocelulósico a alta resistência à tração e a insolubilidade da celulose na maioria dos solventes. Quanto maior o grau de polimerização da molécula de celulose menor é a sua solubilidade devido as ligações de hidrogênio intermoleculares (SOUZA, 2016).

A hemicelulose, representada pela fórmula geral $C_5H_8O_4$, é um complexo polimérico composto por monossacarídeos de hexoses (glicose, manose) e pentoses (xilose, arabinose), ácidos urônicos e grupos acetil (CARVALHO et al., 2013). Apresentam estruturas amorfas, cadeias moleculares mais curtas, pouca resistência e apresentam peso molecular mais baixo que a celulose. Sua estrutura apresenta grupos laterais e ramificações que interagem com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado. Sua composição varia de acordo com a procedência do material. Possui função de reserva e sustentação, pois a hemicelulose atua como agente ligante entre a lignina e a celulose, servindo de união a estas moléculas na formação do “esqueleto” da planta. A rede celulose-hemicelulose-lignina formada é responsável pela recalcitrância da biomassa lignocelulósica (SOUZA, 2016; CARVALHO et al., 2013).

A lignina é um composto aromático amorfo, polifenólico, hidrofóbico, e tridimensional. Ela apresenta como sua propriedade mais importante sua rigidez, apresentando grande resistência à ação de microorganismos e a vários agentes químicos. Isso ocorre porque a lignina envolve as microfibrilas celulósicas conferindo proteção à degradação química e/ou biológica, e pode formar ligações covalentes com a hemicelulose, conferindo rigidez e baixa reatividade às fibras vegetais (GOLDSTEIN, 1981).

2.1.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar

A definição “*Biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis e de energia.*” é apresentada pela Task 42 IEA Bioenergy. A IEA Bioenergy é uma rede colaborativa sob os cuidados da Agência Internacional de Energia (IEA) para melhorar a cooperação internacional e a troca de informações entre os programas de pesquisa e desenvolvimento de bioenergia. O IEA

Bioenergy Task 42 para biorrefinaria abrange um campo novo relacionado à biomassa e lida com uma variedade de setores de mercado com muitas partes interessadas, um grande número de tecnologias de conversão de biomassa e conceitos integrados de processos bioquímicos e termoquímicos.

O conceito de biorefinaria abrange uma ampla variedade de tecnologias capazes de separar os recursos de biomassa (cana-de-açúcar, madeira, milho, etc) em seus constituintes (carboidratos, ligninas, proteínas, triglicerídeos...). O objetivo é transformar estes constituintes em produtos de valor agregado e biocombustíveis, agregando valor à cadeia de produção. Dessa forma, as biorrefinarias integram diversas rotas de conversão – bioquímicas, microbianas, químicas e termoquímicas – em busca do melhor aproveitamento da biomassa e da energia nela contida. Assim, o principal objetivo da biorefinaria é otimizar o uso de recursos e minimizar os efluentes, maximizando os benefícios e o lucro (CHERUBINI, 2010).

Atualmente, um dos principais gargalos tecnológicos para a promoção do desenvolvimento de biorefinarias é a produção eficiente de biocombustíveis que sejam economicamente viáveis (CHERUBINI, 2010). Dada a grande importância do Brasil no mercado de etanol de cana-de-açúcar e considerando que esta biomassa é conhecida como a mais eficiente matéria-prima para a produção de etanol 1G (MACEDO et al. 2008), a utilização do bagaço como matéria-prima em biorefinarias é um ponto factível. Na produção de etanol 1G também é produzida energia elétrica a partir da queima dessa biomassa. O excedente dessa biomassa poderia ser direcionado para a produção de etanol de segunda geração (2G) em uma biorefinaria. Espera-se que o desenvolvimento de combustíveis de segunda geração, como o etanol, assegure benefícios ambientais e proporcione uma maior segurança energética (OLIVEIRA, 2014).

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ/UFSCar) possui um grupo de pesquisa que trabalha com modelagem e simulação de processos aplicado a biorrefinarias. Esse grupo de pesquisa vem desenvolvendo uma biorrefinaria virtual no simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*) (SOARES; SECCHI, 2003). Essa biorefinaria virtual tem permitido realizar a comparação de novas tecnologias com as tecnologias praticada hoje em dia na produção de etanol pelo setor sucroenergético. Citam-se como exemplos: etanol celulósico (etanol de segunda geração, 2G), produtos da química verde no conceito de biorrefinaria, bem como diferentes estratégias para o uso do etanol como biocombustível a partir de avaliações econômicas realizadas. Atualmente,

o grupo de pesquisa possui uma biorrefinaria que simula a produção de etanol 1G, 1G2G e energia elétrica. As principais etapas envolvidas nesta biorrefinaria encontram-se descritas a Figura 2.2

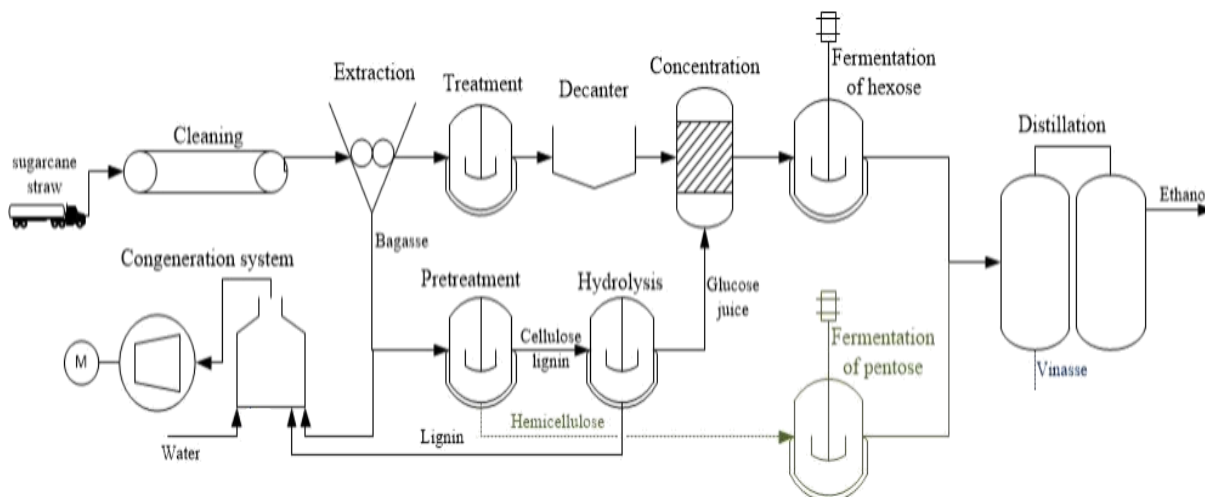


Figura 2.2: Fluxograma simplificado das principais etapas do processo de produção de etanol 1G e 1G2G e energia elétrica em biorrefinaria de cana-de-açúcar. Fonte: elaboração própria

2.1.3 Produção de etanol 1G

A cana-de-açúcar ao chegar à unidade industrial é processada o mais rápido possível, uma vez que esta é uma matéria-prima sujeita a contaminações e consequentemente de fácil deterioração. Primeiramente, ela passa por um processo de limpeza, para remover as impurezas que são trazidas do campo. Esta etapa pode ser realizada com água (lavagem) ou ar (limpeza a seco). Em seguida passa por picadores que trituram os colmos, preparando-a para a moagem.

Após o preparo, a cana desfibrada é enviada para a etapa de extração do caldo. Esta etapa pode ser realizada por meio de moendas ou difusores. Nas usinas brasileiras é mais comum o sistema de extração por moendas, pois frequentemente é uma infraestrutura preexistente na planta, não havendo necessidade de novos investimentos nesta etapa, além de apresentar a vantagem da obtenção de um bagaço com baixo teor de umidade e investimento gradual nos ternos de moendas (Nazato et al., 2011). Na moenda, a cana desfibrada é exposta entre rolos submetidos a alta pressão, expulsando o caldo do interior das células. Este processo é repetido pelo número de moendas que houver na usina. Adiciona-se água, em um processo denominado de embebição composta, cuja função é embeber o interior das células da cana diluindo o açúcar ali existente e com isso

umentando a eficiência da extração. O caldo extraído vai para o processo de tratamento do caldo e o bagaço para as caldeiras.

O caldo recém-extraído contém impurezas que devem ser removidas pelos tratamentos físico e químico, a fim de purificar e concentrar os açúcares presentes no caldo (FURLAN, 2012; OLIVEIRA, 2014). A remoção das impurezas para a produção de etanol também é importante porque estas podem diminuir o rendimento na etapa de fermentação devido à possível ação inibidora destas impurezas, ou mesmo dificultar o reciclo e recuperação da levedura por causa da presença de sólidos (ALBARELLI, 2013). Para eliminar os resíduos em suspensão presentes no caldo (grande parte bagacilhos), o líquido passa por tratamento físico, que pode ser peneiras rotativas e/ou hidrociclones (FURLAN, 2012). O caldo contendo impurezas solúveis é enviado à etapa de tratamento químico.

A etapa de tratamento químico tem como objetivo remover compostos solúveis e insolúveis, partículas coloidais e suspensões, e a neutralização do caldo. Esta etapa compreende o aquecimento do caldo, calagem, remoção dos gases em um tanque flash, adição de um polímero coagulante, decantação e filtração (OLIVEIRA, 2014; ALBARELLI, 2013; DIAS et al., 2011).

O caldo clarificado possui concentração de aproximadamente 15° Brix e deve ser concentrado até aproximadamente 20° Brix antes de seguir para a etapa de fermentação. Esta etapa é importante pois ela evita que o teor de etanol obtido na etapa de fermentação seja baixo e conseqüentemente, permite a redução do consumo de energia durante as etapas posteriores (FURLAN, 2012; DIAS et al., 2011). Depois de concentrado, o caldo segue para a etapa de fermentação.

A fermentação representa a etapa principal do processo de produção de etanol. A fermentação alcoólica é um processo bioquímico, no qual o substrato é metabolizado sob a ação enzimática das leveduras por vias metabólicas. Nas indústrias a produção de etanol é realizada empregando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Esta levedura é um microorganismo aeróbio facultativo. Na presença de oxigênio os açúcares presentes no processo são transformados em esteróis e ácidos carboxílicos insaturados, essenciais para a síntese da membrana celular (MUNROE, 1994), CO₂ e H₂O. Na ausência de oxigênio, realiza um processo anaeróbio, onde a maior parte dos açúcares é metabolizada a etanol e CO₂. Nesta etapa do processo, os açúcares presentes no caldo são convertidos em etanol e CO₂ e, em menor quantidade, outros produtos como glicerol, ácidos orgânicos e alcoóis superiores.

As configurações de processo da etapa de fermentação mais utilizadas são em batelada alimentada com reciclo de células, processo conhecido como Melle-Boinot e o

contínuo multiestágio com reciclo de células. No Brasil o processo Melle- Boinot é o mais comumente encontrado nas usinas (OLIVEIRA, 2014).

O vinho proveniente da fermentação possui concentração entre 7,0 e 10,0% de etanol em massa, dependendo do rendimento da fermentação. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), para ser considerado como álcool hidratado carburante (AEHC), o etanol deve possuir concentração entre 92,6 e 93,8% de etanol em massa. Assim, o vinho obtido na etapa de fermentação é enviado para a etapa de destilação (FURLAN, 2012). A destilação é a etapa em que há a separação dos componentes do vinho, basicamente água, etanol, etanóis superiores, ácido acético e aldeído por meio dos seus diferentes pontos de ebulição. O etanol anidro deve apresentar pureza superior a 99% em massa, para obtê-lo o etanol hidratado deve passar por uma etapa de desidratação. Esta etapa pode ser realizada por destilação extrativa (utilizando monoetilenoglicol - MEG) ou azeotrópica (utilizando ciclo-hexano) ou por peneiras moleculares.

Toda a energia necessária para a produção do etanol é proveniente da queima do bagaço em caldeiras que geram vapor, em um sistema de cogeração. Neste, o vapor de alta pressão gerado pela caldeira tem sua pressão reduzida em turbinas de contrapressão antes de serem utilizados pelo processo. Desta forma, o processo serve como fonte fria para o ciclo rankine, melhorando o aproveitamento da energia da combustão. Quando existe excedente de vapor no processo, este pode ser usado com turbinas de condensação, aumentando a produção de energia elétrica que pode ser vendida para a rede. A produção de energia elétrica pode ser aumentada quando utilizadas outras fontes, como a palha trazida do campo e a lignina (do pré-tratamento do bagaço em uma usina 1G2G). A utilização do bagaço como fonte de energia, considerado como o aproveitamento de um resíduo, se torna um diferencial para o setor sucroenergético. Isto porque a dependência em relação aos combustíveis se torna mínima, sendo apenas no setor agrícola e na produção dos insumos e equipamentos utilizados na cadeia produtiva.

2.1.4 Produção de etanol 1G2G

Os processos produção de etanol 1G e 2G tem o potencial para produzir os mesmos tipos de subprodutos, principalmente energia elétrica, biogás e fertilizantes. Assim, a integração dos dois processos pode resultar em uma melhor utilização do material de entrada, uma vez que compartilhariam grande parte dos equipamentos. Enquanto o bagaço é um subproduto do processo de 1G, usado principalmente para a

produção de vapor e energia elétrica, no processo 2G o bagaço representa a matéria-prima.

O bagaço, que é a matéria-prima do etanol 2G, apresenta como estrutura básica a representação apresentada na Figura 2.1. Essas estruturas são responsáveis por criar uma barreira natural contra a ação de microrganismos. Para que haja o aproveitamento do bagaço como matéria prima para a produção de etanol 2G deve ser realizado a separação dos principais componentes do material lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina.). Para tal, são necessárias uma etapa de pré-tratamento e uma etapa de hidrólise da celulose (MOSIER et al., 2005; FURLAN et al. 2013).

A etapa de pré-tratamento tem por objetivo alterar a estrutura dos materiais lignocelulósicos promovendo, por exemplo, o aumento da área superficial e porosidade da biomassa. Mesmo que parcialmente, a estrutura da lignina é quebrada e ocorre o rompimento da cristalinidade da celulose. Essas ações são necessárias para facilitar o acesso de ácidos e/ou enzimas à celulose, para que esse polímero possa então ser hidrolisado a monômeros. A etapa de pré-tratamento representa, portanto, um dos principais estágios do processo de produção de etanol 2G (SANTOS-ROCHA et al., 2017).

Alvira et al. (2010) relataram algumas propriedades importantes a serem levadas em consideração relacionadas a execução de um pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas. De forma sucinta, é importante que o pré-tratamento não promova degradação dos açúcares (ou que seja a mínima possível), que o sólido pré-tratado apresente alta digestibilidade, que a formação de compostos tóxicos seja minimizada, que não seja requerida redução no tamanho das partículas (essa ação resulta em alto consumo de energia) e que o pré-tratamento apresente eficácia com baixo teor de umidade da biomassa. Essa última característica porque o uso de altas cargas de sólidos reduz o consumo energético durante o pré-tratamento (SANTOS-ROCHA, 2017).

A etapa de pré-tratamento pode ser conduzida de diversas formas. Essas formas são classificadas em métodos físicos, químicos, biológicos ou combinados (PRATTO, 2015). Os pré-tratamentos que ocorrem por métodos físicos tem por finalidade aumentar a área superficial e a porosidade da biomassa. Um exemplo é a moagem. Os pré-tratamentos que ocorrem por métodos químicos são aplicados para promover a remoção da lignina e/ou hemicelulose, exemplos desse tipo de pré-tratamento envolvem o uso de ácidos e bases. Os pré-tratamentos biológicos estão especialmente associados com a ação de fungos capazes de produzir enzimas para degradar a lignina e/ou a hemicelulose. Os métodos de pré-tratamentos combinados podem afetar as propriedades físicas e químicas da biomassa,

dependendo das condições de processo e solventes utilizados, exemplos desse tipo de pré-tratamento incluem o hidrotérmico e o explosão a vapor (BEHERA et al., 2014).

Dentro dos pré-tratamentos físico-químicos, o hidrotérmico tem tido destaque por ser uma tecnologia que apresenta altos rendimentos e baixa geração de produtos indesejáveis. Nesse pré-tratamento a pressão é aplicada para manter a água no estado líquido a temperatura elevada (150-240 °C; 1–3.5 MPa) (SANTOS-ROCHA et al., 2017). Durante esse pré-tratamento, os íons hidrônio liberados pela auto-ionização da água catalisam a reação de degradação da fração hemicelulósica da biomassa. Essa degradação ocorre de forma seletiva, deixando a celulose e lignina praticamente inalteradas (MITTAL et al., 2009).

Dois frações são obtidas após a etapa de pré-tratamento: uma fração enriquecida com a celulose e lignina (fração sólida) e outra enriquecida com açúcares de hemicelulose (fração líquida). O material pré-tratado (fração sólida) é encaminhado para a fase de hidrólise enzimática e a lignina e a mistura de celulose não-reagido obtida após a hidrólise enzimática pode ser enviada para o sistema de cogeração.

A etapa de hidrólise, sequencial ao pré-tratamento, pode ocorrer por ação de ácidos ou enzimas e tem por objetivo converter os polissacarídeos em açúcares fermentescíveis. A Equação 2.1 mostra a reação de conversão da celulose à glicose.



Apesar de as reações catalisadas por ácidos ocorrerem mais rapidamente, a hidrólise enzimática tem se mostrado mais eficiente devido à sua elevada seletividade. Outro fator importante para ser levado em conta é que a hidrólise enzimática não necessita de equipamentos custosos, como é o caso da hidrólise ácida (PITARELO, 2013). A hidrólise enzimática da celulose ocorre por ação de enzimas altamente específicas, denominadas celulasas. Essas enzimas atuam em condições amenas de temperatura e pH e catalisam a reação de hidrólise das cadeias celulolíticas. Na realidade, as celulasas são formadas por um complexo enzimático de endoglicanases, exoglicanases e β -glicosidases (SANTOS et al., 2014).

As hexoses (principalmente glicose), obtidas na hidrólise do material lignocelulósico podem ser fermentadas (pela *Saccharomyces cerevisiae*, por exemplo) junto à etapa de fermentação do processo de produção de etanol 1G. Entretanto a fração de pentoses (principalmente xilose) obtida na hidrólise da hemicelulose do bagaço requer

outras abordagens para que a mesma seja aproveitada. Dentre estas abordagens, tem-se como exemplos: realização da fermentação das pentoses utilizando a *Scheffersomyces stipitis* (AGBOGBO; COWARD-KELLY, 2008), utilização de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas (CHU; LEE, 2007), entre outras. Além de fermentadas, a fração de pentoses também pode ser biodigerida para a geração de energia na forma de biogás (ZHAO et al., 2010). A decisão de aproveitar ou não as pentoses vai depender da viabilidade técnica e econômica da tecnologia de produção.

2.1.5 Vinhaça

Conforme já apresentado em itens anteriores, a vinhaça é um dos principais subprodutos gerados no processo de produção do etanol 1G e 1G2G. Ela é gerada na etapa de destilação do etanol após a fermentação do caldo de cana-de-açúcar e para cada litro de etanol são produzidos aproximadamente 10 a 15 L de vinhaça. Na safra de 2017/2018 foram produzidos aproximadamente 27,76 bilhões de litros de etanol o que gerou uma produção de vinhaça de aproximadamente 347,5 bilhões de litros (CONAB, 2018). A expectativa da produção brasileira para o etanol na safra 2018/19 é de 30,41 bilhões de litros de etanol, um aumento de 11,6% de produção de etanol em relação à safra passada, e conseqüentemente, um aumento também na geração de vinhaça.

De acordo com Christofolletti et al. (2013), a composição da vinhaça varia principalmente em função do processo industrial e em função da qualidade da matéria-prima. Em relação ao processo industrial, a vinhaça obtida na destilação da fermentação conduzida empregando melaço e caldo são diferentes. O mosto gerado a partir do melaço tem maiores concentrações de matéria orgânica, potássio, cálcio e magnésio. O mosto de caldo de cana-de-açúcar, por outro lado, tem concentrações consideravelmente menores destes elementos. Exemplos de fatores que alteram a qualidade da matéria-prima e, por conseqüente, nas características do efluente incluem variedade e maturação da cana, tempo de processamento da cana na usina, fertilidade do solo e estação do ano.

Apesar da utilização eficiente da cana nas biorrefinarias, uma fração considerável do conteúdo energético da cana-de-açúcar permanece na vinhaça como matéria orgânica residual da fermentação. A maior parte do conteúdo orgânico da vinhaça é composto de compostos facilmente degradáveis, como matéria orgânica não convertida (frações residuais de açúcares redutores e sacarose), compostos formados em vias metabólicas fermentativas competidoras (glicerol e ácidos orgânicos) e frações não recuperadas de etanol (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). Dessa forma, a vinhaça é caracterizada como

efluente de destilarias com alto poder poluente e alto valor fertilizante. O poder poluente é decorrente principalmente da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH (de 3,5 a 5,0), elevada corrosividade e altos índices de demanda química de oxigênio (DQO - varia entre 10 a 65 g/L) (MORAES et al. 2014). Além disso, a vinhaça apresenta elevada temperatura na saída dos destiladores (a vinhaça deixa a coluna de destilação a uma temperatura de 85 a 90 °C) (MORAES et al., 2014). O poder fertilizante é devido à vinhaça ser rica em nutrientes minerais (principalmente potássio, mas também nitrogênio e fósforo) ainda que não estejam em proporções ideais, além de apresentar elevado teor de matéria orgânica (FERRAZ Jr. et al., 2014).

Conforme descrito previamente, o uso da vinhaça como fertilizantes nas áreas cultivadas com cana é uma prática bastante difundida e aceita no setor, pois requer pouco investimento, baixo custo de manutenção e possibilita uma rápida eliminação de grandes quantidades desse material (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992), ainda que persistem dúvidas relativas à adequação da fertirrigação dos campos utilizando a vinhaça do ponto de vista de proteção dos recursos naturais a longo prazo. Embora essa seja uma prática permitida por lei, não é evidente afirmar com segurança que essa ação não resulta em impactos negativos para o meio ambiente. As regulamentações brasileiras prevêm impactos causados pela vinhaça no solo, na água e no lençol freático, prescrevendo a aplicação de vinhaça de acordo com o seu teor de potássio. Entretanto, essas mesmas regulamentações negligenciam o conteúdo de matéria orgânica e impactos atmosféricos devido às emissões resultantes da degradação da matéria orgânica da vinhaça no solo (MORAES et al., 2014). De acordo com Santana e Machado (2008), a fertirrigação pode ser uma prática paliativa que proporciona uma falsa impressão de resolver de forma eficaz o problema da disposição da vinhaça.

O conceito de biorrefinaria indica que a aplicação direta da vinhaça nos campos de plantação de cana reflete a subutilização de um matéria-prima altamente energética, visto que existem abordagens biotecnológicas que são adequadas para o processamento dessas águas residuárias. Uma abordagem é a digestão anaeróbica que pode ser aplicada ao tratamento da vinhaça, reduzindo seu conteúdo orgânico e mantendo a maioria de seus nutrientes, como potássio, nitrogênio e fósforo, que são ligeiramente removidos por assimilação metabólica para manutenção celular. O sulfato também pode ser removido da vinhaça, pois é reduzida ao sulfeto durante o processo anaeróbio. Além disso, o processo integra menores custos operacionais, economia com aeração e baixa produção de lodo à possibilidade de obtenção de subprodutos de valor comercial (como ácido acético, butírico e propiônico) (FERRAZ Jr

et al., 2014a; SALOMON et al., 2011) quando comparado à biodigestão aeróbica. A vinhaça ainda pode ser utilizada para fertirrigação após digestão anaeróbica, diminuindo o risco de emitir uma quantidade considerável de GEE e/ou causar contaminação da água subterrânea por disposição inadequada no solo. Isto acontece porque a matéria orgânica biodegradável da vinhaça é removida no reator anaeróbio, minimizando, dessa forma, a lixiviação de metais e nutrientes devido à presença de compostos orgânicos solúveis (MORAES et al., 2015). Adicionalmente, a digestão anaeróbica também fornece energia adicional às biorrefinarias por meio do biogás, que é rico em CH_4 ou ainda biogás rico em H_2 (dependendo da configuração das unidades de digestão anaeróbia) (FERRAZ et al., 2016). O uso apropriado de biogás para geração de energia também pode reduzir as emissões de GEE porque evitaria a liberação de CH_4 biogênico, que tem um potencial poluidor 22 vezes maior do que o CO_2 , na atmosfera (IPCC, 2007). A partir destas considerações, depreende-se que as biorrefinarias de cana-de-açúcar poderiam se beneficiar da venda de créditos de carbono, o que poderia ajudar na mitigação dos custos de projeto da digestão anaeróbia.

No entanto, a viabilidade econômica desta tecnologia é dificultada por pelo menos dois fatores: a falta de valorização do biogás como combustível alternativo e a difusão bem-sucedida da fertirrigação, que atualmente não está sujeita a controle ambiental apropriado. Assim, a viabilidade de digestão anaeróbica de vinhaça pode ser comprometida sem os esforços combinados do governo, comunidade científica, e órgãos ambientais (MORAES et al., 2014). Nesse cenário há necessidade de buscar alternativas viáveis tecnicamente e economicamente para aproveitar o potencial energético deste resíduo e ao mesmo tempo amenizar o problema ambiental, assegurando um tratamento completo da vinhaça. A digestão anaeróbia da vinhaça mostra-se como uma possibilidade de uso eficiente, uma vez que por meio deste processo é possível aliar a recuperação de energia na forma de biogás (H_2 e CH_4) ao mesmo tempo que obtém um fertilizante de melhor qualidade para a agricultura.

2.2 A DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA)

A (bio)digestão anaeróbia (DA) é definida como um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio livre. Neste processo a matéria orgânica é convertida em uma mistura gasosa energética a partir da atividade de diversas populações de microorganismos. A mistura gasosa energética é o biogás, que é formado principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de pequenas quantidades de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Este biogás apresenta grande potencial energético em decorrência do gás metano presente no mesmo, visto que

normalmente este é o gás presente em maior quantidade no gás, apresentando cerca de 60 a 80% de metano em sua composição (CHERNICHARO, 2007).

O processo de DA é bem conhecido, pois este é um processo que vem sendo empregado para o tratamento de resíduos desde o início do século passado. Entretanto, foi a partir dos anos 1970 que houve um avanço tecnológico considerável do processo. Isto aconteceu em decorrência do interesse em se aproveitar energeticamente o biogás gerado no processo ao mesmo tempo que há à adequação ambiental dos efluentes tratados (FUESS, 2013).

2.2.1 Etapas da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia, ilustrada na Figura 2.3, pode ser dividida em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese, e metanogênese, conforme descreve McCarty e Smith (1986) e Speece (1996). Estas etapas estão de acordo com as transformações bioquímicas às quais os compostos orgânicos são submetidos, caracterizando os grupos de microorganismos predominantes de cada fase.

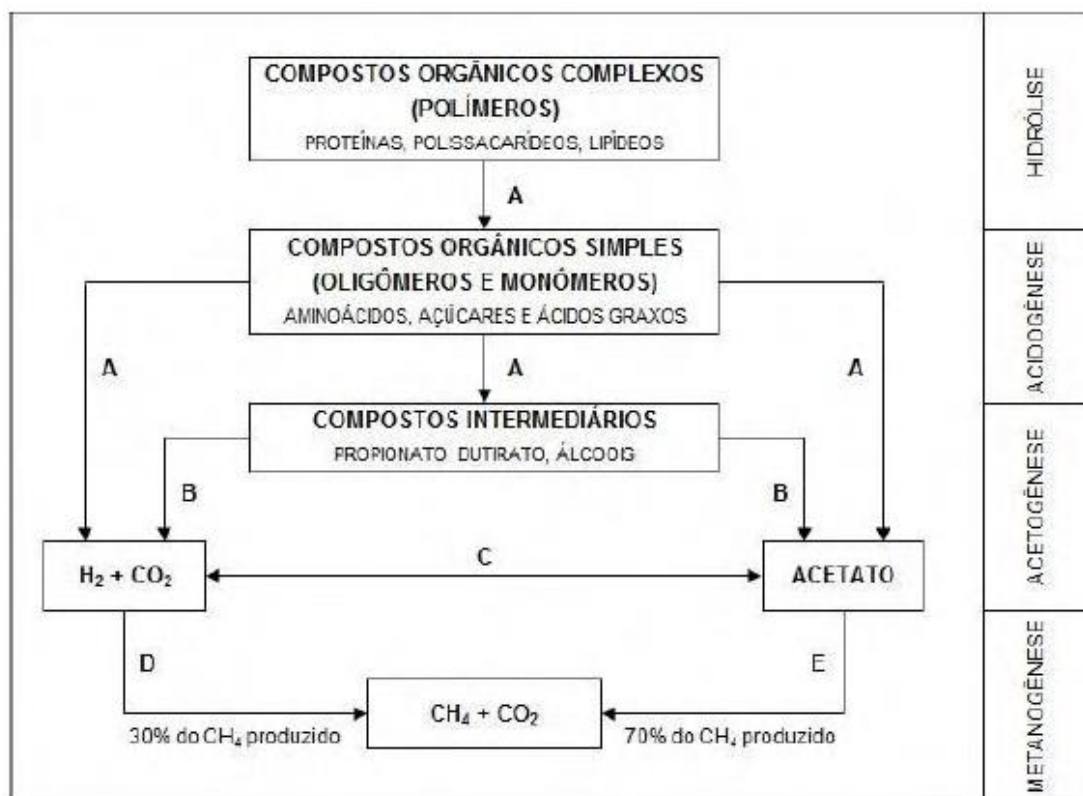


Figura 2.3: Sequencias metabólicas e grupos microbianos na digestão anaeróbia. (Legenda: A – Bactérias hidrolíticas e fermentativas; B – Bactérias acetogênicas; C – Bactérias homoacetogênicas; D – arqueias metanogênicas hidrogenotróficas; E – arqueias metanogênicas acetoclásticas). Fonte: Adaptado por Fuess (2017) a partir de McCarty e Smith (1986).

O processo de degradação da matéria orgânica presente no efluente a ser tratado inicia-se com a hidrólise do material presente no mesmo. Esta é a etapa inicial porque os microorganismos não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada. O termo hidrólise é usado para descrever um gama de processos de despolimerização e solubilização pelos quais os compostos orgânicos poliméricos são decompostos em monômeros solúveis. Ou seja, esta etapa consiste na hidrólise de compostos mais complexos como polímeros (principalmente carboidratos, lipídios e proteínas) para compostos mais simples (monossacarídeos, ácidos graxos de cadeia longa mais glicerol e aminoácidos, respectivamente), os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas (ANGELIDAKI et al., 2011). A hidrólise é realizada por enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias fermentativas hidrofílicas, chamadas hidrolases (CHERNICHARO, 2007). Os principais fatores que influenciam a etapa de hidrólise na biodigestão anaerobia, segundo Lettinga (1985), são: pH, temperatura, tempo de retenção, tamanho e distribuição das partículas.

Na etapa de acidogênese, a matéria orgânica solúvel oriunda da fase de hidrólise é metabolizada no interior das células, através do metabolismo fermentativo. Esses produtos solúveis (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos) são biodegradados até ácidos graxos orgânicos (principalmente ácido acético, propiônico, butírico), cetonas (acetona), hidrogênio, dióxido de carbono e álcoois (etanol) por um diverso grupo de bactérias fermentativas. Dentre os microorganismos presentes nesta etapa estão as bactérias acidogênicas que são as predominantes e ainda fungos e protozoários.

A acetogênese refere-se à síntese de acetato, que inclui a formação de acetato pela redução de CO_2 e a formação de acetato a partir de ácidos orgânicos. Isto é, na acetogênese os produtos formados na acidogênese (principalmente os compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato) são oxidados para acetato, hidrogênio e gás carbônico pelas bactérias sintróficas acetogênicas (*Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*) fornecendo substrato apropriado aos microrganismos metanogênicos (próxima fase).

Na metanogênese ocorre a finalização do processo de degradação do substrato. A metanogênese consiste na transformação dos produtos formados (com um ou dois átomos de carbono) na acetogênese em metano e dióxido de carbono. A formação do metano ocorre por dois mecanismos distintos Speece (1996): o primeiro consiste da formação do metano a partir do CO_2 e H_2 pelos microorganismos do grupo de arqueas hidrogenotróficas e o segundo consiste da produção do metano a partir do acetato,

realizada pelos microorganismos do grupo de arqueas acetoclásticas. Segundo Lema (1997), os microorganismos metanogênicos possuem uma velocidade de crescimento e um fator de produção de biomassa inferior ao dos grupos acidogênicos e sulfato redutores, o que muitas vezes gera desequilíbrio no processo de degradação do substrato.

2.2.2 Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos

Na digestão anaeróbia de materiais particulados e recalcitrantes, como é o caso do material lignocelulósico, a etapa limitante do processo é a hidrólise. Assim, para a obtenção de maiores taxas de degradação e produção de biogás, a biomassa lignocelulósica deve passar pelo pré-tratamento, visto que esta é a etapa responsável por promover a acessibilidade e biodegradabilidade à celulose e à hemicelulose (RIBEIRO, 2016).

Conforme apresentado no item 2.1.4, para que haja o aproveitamento do bagaço como matéria prima na biorefinaria 1G2G para produção de etanol 2G deve ser realizada a separação dos principais componentes do material lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina) e para isso, o material lignocelulósico passa por uma etapa de pré-tratamento e uma etapa de hidrólise da celulose (MOSIER et al., 2005; FURLAN et al. 2013). Após a etapa de pré-tratamento, a fração sólida (rica em celulose) é enviada para a produção de etanol 2G e a fração líquida (enriquecida com açúcares de hemicelulose, contém monossacarídeos, ácidos orgânicos, oligômeros de xilose e aromáticos solúveis) pode ser encaminhada para a digestão anaeróbia para a produção de biogás. Ao ser biodigerida, os compostos presentes na fração C5 pré-tratada são hidrolisados gerando xilose, arabinose, glicose, hidroximetilfurfural, furfural e compostos fenólicos. Estes compostos então passam pela fase acidogênica, gerando ácidos de cadeia curta. As bactérias acetogênicas são responsáveis por converter esses ácidos orgânicos de cadeia curta em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Finalmente, as arqueias metanogênicas são responsáveis por converter os produtos oriundas da fase anterior em metano e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). Este processo foi apresentado na Figura 2.3.

2.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA UTILIZANDO A METODOLOGIA DE ANÁLISE TÉCNICO ECONÔMICA REVERSA (ATER)

Quando um novo processo encontra-se em fase de desenvolvimento, uma pergunta natural que surge é se tal processo em desenvolvimento se tornará economicamente viável e qual o desempenho necessário para que isso ocorra. A análise econômica é um campo importante na engenharia de processo porque ela fornece suporte às decisões relativas às

melhorias de processo, uma vez que com ela é possível verificar e compreender a viabilidade técnico-econômica de novos processos.

A análise técnico-econômica (ATE ou em inglês *Techno Economic Analysis - TEA*) geralmente considera condições operacionais específicas, principalmente baseado em dados experimentais confiáveis. Como regra geral, não é uma tarefa trivial inferir os efeitos que condições de processo e desempenho das etapas individuais do processo têm no desempenho econômico geral do processo. Da mesma forma, ao projetar experimentos, geralmente não é trivial deduzir o efeito de condições de processo no desempenho daquela etapa. Dessa forma, mesmo que a ATE forneça informações úteis sobre as condições específicas do processo que estão sendo testadas, no presente estado da arte, pouca informação pode ser derivada do ATE para orientar novos experimentos, o que poderia constituir um feedback valioso durante a pesquisa e desenvolvimento (P&D).

Com o objetivo de fornecer feedbacks para as equipes de P&D a partir da ATE, alguns métodos foram propostos para a aplicação de simulação de processo ao projeto de experimentos. Podendo alguns desses métodos serem heurísticas de síntese de processos ou podendo ser utilizando métodos sistemáticos, como a otimização super-estrutural. Tufvesson et al. (2013) propuseram eliminar as rotas inviáveis para encontrar regiões promissoras: para isso, os autores propuseram alguns valores-alvo gerais para algumas métricas importantes do desempenho do processo e para facilitar a avaliação do processo global e construir, se possível, uma janela de operação. No entanto, uma vez que estes estudos começam com métricas de processo pré-estabelecidas, eles não podem capturar características específicas do processo. Outros métodos (TUFVESSON et al., 2011; LIMA-RAMOS, 2014; TUFVESSON et al., 2013) utilizam valores mínimos para as métricas de processo para avaliar a sua viabilidade em estágios iniciais de desenvolvimento sem para isso recorrer diretamente a análise econômica dos mesmos. Faixas de valores são utilizadas para essas métricas nesses métodos, tornando-os insensíveis às especificidades de cada processo. Assim, nenhuma dessas abordagens faz a ligação entre engenharia de processos e engenharia econômica para fornecer valores mínimos de desempenho para que o processo seja viável. Um agravante advém do fato de que o número de variáveis que afetam o desempenho econômico do processo normalmente é grande. Isso faz necessário um tratamento sistemático para eliminar as variáveis menos influentes e focar naquelas que apresentam o maior efeito no objetivo final. Assim, neste trabalho uma nova abordagem para análise econômica proposta por Furlan et al. (2016) foi aplicada, chamada Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER).

A ATER apresentada neste capítulo e desenvolvida por Furlan et al. (2016) tem como objetivo: apresentar uma forma sistemática de determinar as variáveis que afetam o desempenho econômico do processo e a partir disso obter os valores mínimos necessários de desempenho destas variáveis e a correlação entre elas assegurando-se a viabilidade do processo em desenvolvimento.

O conceito essencial dessa técnica (ATER) é fazer o ATE de forma reversa: ao invés de avaliar a viabilidade econômica de uma condição operacional específica para uma configuração de processo predefinida, com base em simulações de toda a fábrica que foram executadas anteriormente à análise econômica, o ATE é usado para obter valores-alvo para as principais variáveis do processo (previamente selecionadas por uma análise de sensibilidade). Agrupando este conjunto de valores de destino para as variáveis de processo, é gerada uma janela de operação viável. Assim, os objetivos a serem perseguidos para alcançar a viabilidade econômica podem ser delineados e as metas a serem perseguidas, a fim de alcançar esta viabilidade, podem ser fornecidas como feedback para as equipes de P&D. Para que isso seja possível, uma métrica econômica deve ser incluída no simulador de processo como uma equação adicional ao lado das que descrevem a operação das unidades de processo (essencialmente, os balanços de massa, energia, relações de equilíbrio e cinéticas). Para implementar esta metodologia, um valor limite da métrica econômica deve ser especificado, enquanto alguma variável do processo que era uma restrição do problema original (isto é, uma especificação do modelo geral da planta industrial) é liberada. Assim, o problema permanece bem posicionado, com zero graus de liberdade.

Embora modelos detalhados das unidades de processo são essenciais para o projeto, design, otimização, controle e para melhorar o entendimento fenomenológico dessas etapas do processo, deve-se ressaltar que, com a metodologia ATER, não é necessário esse modelo fenomenológico preditivo detalhado das unidades de processo em foco. Essa é uma vantagem importante da ATER. Com a ATER, esses modelos podem ser desenvolvidos nas regiões operacionais previamente identificadas como economicamente viáveis, economizando muito esforço para as equipes de P&D.

Outra vantagem dessa nova metodologia é que ela não depende de um laço iterativo externo, como é o caso de ATEs padrão. A abordagem atual do problema (ATE) é iterativa: primeiro, é preciso executar um simulador de processo para um condição operacional de um conjunto predefinido de unidades de processo e então a análise econômica pode ser processada. Se a viabilidade econômica não é alcançada ou se, por qualquer outra razão,

uma condição de processo diferente deve ser testada (por exemplo, dimensões ou o número de unidades paralelas de alguns dos equipamentos), então é necessário reiterar do zero: simular novamente o processo para as novas condições e reanalisar sua viabilidade econômica. Com a metodologia ATER este procedimento iterativo cansativo é evitado. A relação que fornece a métrica de viabilidade econômica é inserida como uma equação adicional a ser resolvida pelo simulador, durante sua convergência. Esta metodologia não tem restrição em relação ao número de variáveis de processo que são analisadas simultaneamente com respeito ao seu impacto na viabilidade econômica. A dimensão deste espaço é limitada apenas pelo número de especificações de processo (entradas para o modelo de planta) que devem ser especificados para um problema bem colocado (isto é, o número de variáveis de processo é igual ou menor ao número de especificações necessárias para tornar nulo o número de graus de liberdade do problema). Com a ATER, esses modelos podem ser desenvolvidos nas regiões operacionais previamente identificadas como economicamente viáveis, economizando muito esforço para as equipes de P&D.

2.4 AVALIAÇÃO AMBIENTAL UTILIZANDO A ANÁLISE DO CICLO DE VIDA (ACV)

É necessário expandir o tradicional foco econômico para as dimensões ambiental e social com a finalidade de atender um negócio sustentável, e procurar atingir alternativas de produções mais limpas e um futuro ambientalmente promissor. As práticas mais sustentáveis diminuem o impacto de suas atividades no meio ambiente, podendo inclusive reduzir custos. Dentre as práticas que se mostram eficientes com relação à diminuição dos custos e ao mesmo tempo atingem produções mais sustentáveis estão a racionalização do uso de energia e políticas para incentivo de transportes mais eficientes (reduzindo a emissão de gases do efeito estufa) (IBICT, 2014). A abordagem de análise do ciclo de vida (ACV) se encaixa nesse contexto, uma vez que esta análise possibilita ir além do foco tradicional de produção e processo de fabricação, expandindo o conceito de produção mais limpa (P + L) desde o início do processo.

2.4.1 A Análise do Ciclo de Vida

A análise do ciclo da vida (ACV) é uma ferramenta utilizada para avaliar a carga ambiental relativa a um produto, processo ou serviço durante todas as fases de seu ciclo de vida. O ciclo se inicia desde a extração da matéria-prima, quando são requeridos os

recursos da natureza (materiais e energéticos), passando pela produção, uso, possibilidades de reciclagem e reuso até sua disposição final, quando há o retorno ao meio ambiente (GUINÉE et al., 2002). A metodologia estabelece vínculos, de forma internacionalmente padronizada, entre os aspectos de produção e as categorias de impacto sobre o meio ambiente, vinculados ao esgotamento de recursos naturais, à saúde humana e ao ambiente (PIERAGOSTINI; MUSSATI; AGUIRRE, 2012). As normas ISO 14040/1997 até 14043/2000 estabelecem uma sistematização abrangente de seus requerimentos e etapas da ACV de forma a orientar a elaboração de um estudo acerca do tema (ISO 14040/1997; ISO 14041/1998; ISO 14042/2000; ISO 14043/2000).

A ACV destina-se a uma variedade de propósitos, sendo principalmente aplicada na comparação de produtos que exercem a mesma função, na avaliação do desempenho ambiental de produtos e no planejamento estratégico com relação a formulação de marketing da empresa (IBICT, 2014). Quando a metodologia é utilizada durante a fase de desenvolvimento de novos produtos, especialmente durante a fase de planejamento do processo, a técnica pode indicar os estágios do processo ou tecnologias com maiores impactos ambientais e assim fornecer um guia para fornecer melhorias na tecnologia de implementação (NIEDERL-SCHMIDINGER, 2008). No âmbito governamental, a ACV se fundamenta em resultados de estudos para elaborar e fomentar políticas públicas que respeitem o meio ambiente e incentivem práticas sustentáveis (ZOCCHÉ, 2014).

A ACV é realizada em quatro fases principais apresentadas na Figura 2.4 e descritas na sequência. As quatro fases são: Definição do Objetivo e Escopo, Inventário do ciclo de vida, Avaliação dos impactos ambientais, Interpretação dos resultados.

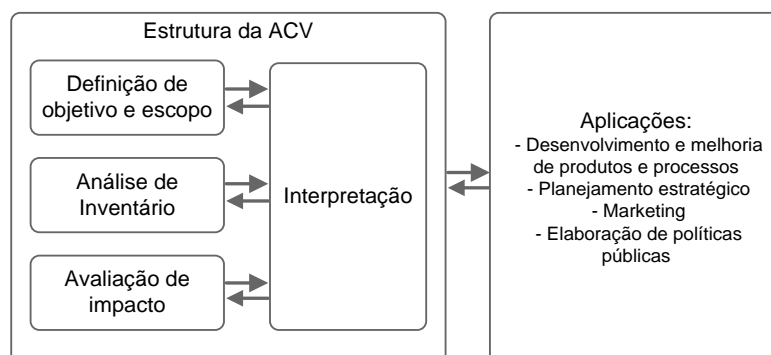


Figura 2.4: Estrutura das fases de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) e relação entre as etapas.

Fonte: Adaptado de ABNT 14040 (2009).

a) Fase 1: Definição do Objetivo e Escopo

Ao se definir o objetivo, ele deve conter a aplicação pretendida, as razões para conduzir o estudo, o público-alvo a quem pretende-se comunicar os resultados e se existe a intenção de usar os resultados em afirmações comparativas para divulgação pública. Quanto ao escopo de um estudo de ACV, este deve ser claramente definido e consistente, assegurando abrangência, profundidade e grau de detalhe do estudo, sendo compatíveis com os objetivos e considerando diversos itens a serem definidos de forma clara. A ISO 14044 (ABNT, 2009) define os itens que devem ser considerados e descritos no escopo: o sistema de produto a ser estudado, as funções do sistema de produto ou, no caso de estudos comparativos, dos sistemas; a unidade funcional; as fronteiras do sistema de produto; procedimentos de alocação; tipos de impacto; metodologia de avaliação de impacto e interpretação subsequente a ser usada; requisitos e qualidade dos dados; suposições e hipóteses adotadas; limitações; tipo de análise crítica, se aplicável; e tipo e formato do relatório requerido para o estudo (ABNT, 2009)). As definições destes termos encontram-se apresentadas a seguir.

b) Fase 2: Inventário do ciclo de vida

O Inventário de Ciclo de Vida (ICV) envolve a coleta de informações importantes associadas ao ciclo de vida do produto que circulam através das fronteiras do sistema de produto, na forma de correntes de matéria e energia de entrada e saída. O ICV é uma etapa decisiva para que o estudo de ACV atinja seus objetivos (ZOCCHÉ, 2014). Esta é a etapa de trabalho mais intensa e demorada em comparação com as outras etapas, principalmente por causa da coleta de dados que depende de bases disponíveis e fornecedores dispostos a ajudar (CLAUDINO; TALAMINI, 2013). Após a coleta devem-se processar os dados, tendo como referência os fluxos de referência e a UF (ISO 14040).

O inventário deve, em princípio, conter dados sobre todas as entradas e saídas de cada processo individual do sistema examinado, como fluxos de poluentes, materiais e recursos relevantes de um sistema produtivo, envolvendo balanço de massas e fluxos energéticos que contribuem para questões ambientais (ISO 14040).

Na etapa de coleta de acordo com Zocche (2014) serão definidos quais dados serão primários e secundários. Os dados primários são coletados diretamente nos locais de produção (registro de produção, registros de compra e venda, atestados de abrangência

ambiental, medidas e determinações locais, etc.). Já os dados secundários, são obtidos na literatura (relatórios setoriais de governo ou de associações, literatura). Usualmente, esses dados secundários são obtidos de bases de dados internacionais. É importante ressaltar que as condições de processos dessas bases podem ser diferentes (ZOCCHÉ, 2014). A Figura 2.5 mostra um diagrama esquemático e resumido indicando as principais etapas, insumos, emissões e co-produtos do ciclo de vida de uma fábrica que produz de etanol a partir da cana-de-açúcar.

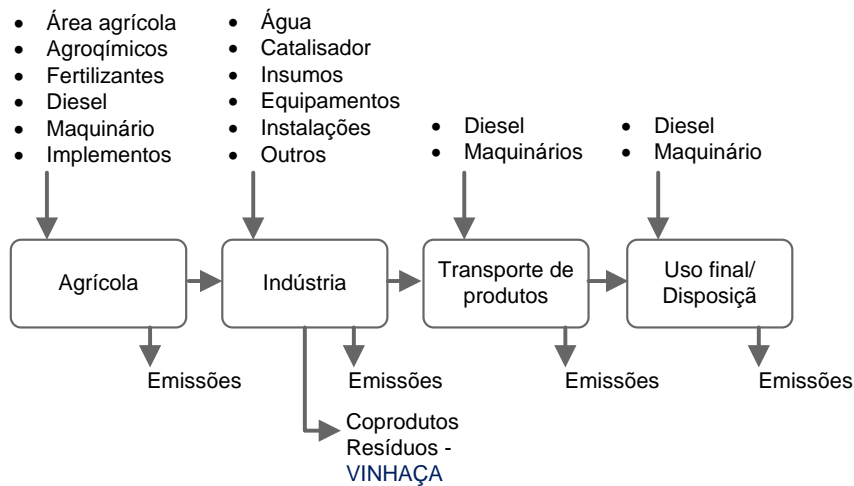


Figura 2.5: Diagrama resumido com as principais etapas do ciclo de vida da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar. Fonte: CTBE, 2016.

c) Fase 3: Avaliação dos impactos ambientais

A fase de avaliação do impacto da ACV objetiva o entendimento e a avaliação da significância de impactos ambientais potenciais, usando os resultados da análise de inventário do ciclo de vida. Este processo envolve a associação de dados de inventário com impactos ambientais específicos e a tentativa de compreender estes impactos. O nível de detalhe, a escolha dos impactos avaliados e as metodologias usadas dependem do objetivo e do escopo do estudo (ISO 14040).

A fase de avaliação de impacto pode incluir elementos obrigatórios (seleção das categorias de impacto, classificação e caracterização) e opcionais (a normalização, agrupamento, ponderação e análise adicional da qualidade dos dados). É importante ressaltar que dados anteriores à ponderação permaneçam disponíveis.

d) Fase 4: Interpretação dos resultados

Esta é a fase da ACV de interpretações de cada uma das etapas anteriores, os quais seus respectivos aspectos ambientais são contabilizados e comparados. Nesta fase as constatações da análise do inventário e da avaliação de impacto ou, no caso de estudos de inventário do ciclo de vida, somente os resultados da análise de inventário, são combinados, de forma consistente com o objetivo e o escopo definidos, visando alcançar conclusões e recomendações. De acordo com Chehebe (1998), nesta fase além de tirar conclusões compatíveis com os objetivos estabelecidos, deve-se explicar as limitações do estudo e identificar as oportunidades de melhoria de acordo com o objetivo.

Convém que as constatações da fase de interpretação reflitam os resultados de qualquer análise de sensibilidade que seja realizada. Embora decisões e ações subseqüentes possam incorporar implicações ambientais identificadas nas constatações da interpretação, elas ficam além do escopo do estudo da ACV, uma vez que outros fatores, como desempenho técnico, aspectos econômicos e sociais, também são considerados (ISO 14040).

2.4.2 Os indicadores da ACV

Um ponto extremamente importante para obter sucesso na ACV de um produto é a definição do que será avaliado, de modo a evitar a inclusão de impactos ambientais mínimos em relação aos impactos provenientes do processo produtivo. Desta forma a adoção e execução das recomendações do relatório final deverão ser mais factíveis. (CHEHEBE, 1998). A maior parte das ACV da produção de etanol de cana-de-açúcar estão focadas somente no uso de recursos fósseis (balanço de energia) e no balanço de CO₂ (potencial aquecimento global) (SEABRA et al., 2011a; LEITE et al., 2009; MACEDO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2005; SOARES et al., 2009) e poucos estudos avaliam uma gama maior de impactos ambientais (CAVALETT et al., 2011; CONTRERAS et al., 2009; VRIES et al., 2010; OMETTO et al., 2009; LUO et al., 2009). A avaliação de mais categorias de impactos ambientais vem se tornando cada vez mais importante na agenda mundial sobre a avaliação ambiental de biocombustíveis. Neste trabalho, foram usados os dez indicadores (ou categorias) de impacto ambiental fornecidos pelo método de Avaliação de Ciclo de Vida CML (desenvolvido pelo Instituto de Ciências Ambientais da Universidade de Lieden, Holanda) descrito em Guinée et al. (2002): diminuição de recursos abióticos, acidificação, eutrofização, diminuição da

camada de ozônio, oxidação fotoquímica, potencial de aquecimento global, ecotoxicidade humana, ecotoxicidade marinha, ecotoxicidade de água doce, ecotoxicidade terrestre. Este método foi selecionado por ser um método bastante reconhecido, bem documentado e por cobrir um espectro grande de categorias de impacto ambiental importantes, além de já ter sido amplamente utilizado para avaliação/comparação dos impactos ambientais da produção de biocombustíveis. Chehebe (1998) descreve estas categorias ambientais:

Diminuição de recursos abióticos/Depleção abiótica (ADP)

Esta categoria de impacto se refere ao consumo dos recursos naturais não bióticos que são utilizados como insumos no ciclo de vida do produto. Chehebe (1998) destaca, dentre eles, a extração de combustíveis fósseis e minérios e explica que o resultado desta categoria é medida em relação à oferta global do recurso;

Acidificação (AP)

Esta categoria de impacto se refere a mudanças da acidez da água e do solo resultante da emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre para a atmosfera. Ao se alterar o teor de acidez destes meios, pode haver impacto direto na fauna e na flora (CHEHEBE, 1998).

Eutrofização (EP)

É referente ao aumento da produção de biomassa em decorrência da adição de nutrientes à água ou ao solo. Na água há uma diminuição da concentração de oxigênio disponível para os peixes, afetando organismos vivos naquele meio. No solo pode haver problemas de biodiversidade, uma vez que a eutrofização pode levar a alterações indesejadas no número de espécies no ecossistema (CHEHEBE, 1998).

Diminuição da camada de ozônio (ODP)

Essa categoria de impacto é referente à diminuição da camada de ozônio. Quando ocorre a exaustão da camada de ozônio, observa-se um crescimento na quantidade de raios ultravioletas que atingem a superfície da Terra, podendo resultar no aumento de doenças, danos a diversos tipos de materiais e interferências no ecossistema (CHEHEBE, 1998).

Oxidação fotoquímica (POP)

Essa categoria de impacto é referente à reação entre as substâncias orgânicas voláteis e óxidos de nitrogênio sob influência dos raios ultravioletas, provocando a formação de

oxidantes fotoquímicos. Os oxidantes fotoquímicos causam nevoeiros que, entre outros efeitos, podem levar à diminuição da atividade biológica fotossintética de vegetais por redução da taxa de luminescência solar (CHEHEBE, 1998).

Potencial de aquecimento global (GWP)

O aumento da radiação térmica junto à superfície do globo eleva sua temperatura, podendo trazer desequilíbrios ecológicos como o degelo das calotas polares e, conseqüentemente, a diminuição da área ocupada do planeta (KULAY, 2000). Este aumento de temperatura provém principalmente da crescente quantidade de CO₂, N₂O, CH₄, aerossóis e outros gases na atmosfera terrestre, os quais impedem a dispersão dos raios solares que atingem o planeta (CHEHEBE, 1998).

Ecotoxicidade humana (HTP)

A exposição do ser humano a substâncias tóxicas através do ar, da água ou do solo, ou da cadeia alimentar, pode causar problemas à saúde humana (CHEHEBE, 1998).

Ecotoxicidade

São referentes aos danos que a fauna e a flora sofrem devido a substâncias tóxicas. Dentre estes dados está o desbalanceamento da cadeia alimentar, que poderá resultar inclusive na extinção de espécies. A ecotoxicidade pode ser aquática – marinha (MAET) ou de água doce (FWAET) ou terrestre (TET) (CHEHEBE, 1998).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SOFTWARES

3.1.1 O simulador de processos

O simulador escolhido para realizar a modelagem e simulação da biorrefinaria foi o EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*). Essa plataforma de simulação teve sua origem como resultado de um esforço colaborativo de desenvolvimento de um simulador de processos nacional no projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle de Processos), iniciado em 2003 na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A ferramenta consiste em um *software* orientado a equações para modelagem, simulação e otimização de processos dinâmicos. O *software* permite também herança e composição. O conceito herança permite construir modelos complexos a partir de modelos mais simples. O conceito de composição permite criar modelos complexos utilizando vários modelos simples. O *software* possibilita o uso de arquivos de chutes iniciais para algumas variáveis ou todas as variáveis, auxiliando na convergência dos modelos. Dessa forma, há uma diminuição no número de iterações e no tempo necessário para a convergência dos modelos. O simulador ainda apresenta como característica a checagem automática da consistência das unidades de medida, grau de liberdade e consistência das condições iniciais (SOARES; SECCHI, 2003) além de oferecer uma biblioteca de modelos livre e de código aberto. O EMSO também permite o uso de rotinas externas escritas em C, C++ e Fortran para a utilização de códigos já existentes nessas linguagens na solução de um determinado problema (FURLAN, 2012). Além disso, a linguagem se assemelha a uma linguagem matemática usual e fornece um bom grau de flexibilidade ao usuário (SOARES; SECCHI, 2003).

3.1.2 Software para análise ambiental

A quantidade de informações necessárias para realização da ACV é consideravelmente grande e *softwares* têm sido amplamente usados em todo mundo para facilitar o armazenamento, manutenção, atualização e compilação dos dados. O uso do *software* permite realizar a ACV com precisão, confiabilidade, rapidez e reprodutibilidade. É importante enfatizar que a aplicação da ACV depende da existência de dados aplicáveis às matérias-primas e aos processos de produção locais. Por isso, a qualidade dos resultados obtidos depende fundamentalmente da confiabilidade dos dados que são utilizados. Neste projeto foi usado o

software comercial SimaPro[®] da PRé Consultants (Holanda), um dos *softwares* comerciais mais utilizados atualmente em todo mundo. De acordo com a Pré-Consultants (2013), o SimaPro permite modelar produtos e sistemas a partir de uma perspectiva do ciclo de vida. Usuários podem construir modelos complexos de forma sistemática e transparente, usando recursos exclusivos do *software* que vem totalmente integrado com a base de dados Ecoinvent. O SimaPro fornece os resultados das diversas categorias de impacto relacionadas ao processo de acordo com o método de impacto ambiental empregado na análise. A partir destas diferentes categorias de impacto, pode-se fazer a interpretação e discussão dos resultados em função dos objetivos e escopo do trabalho. Com isso, será possível avaliar comparativamente em termos de impactos ambientais dos diversos cenários as diferentes formas de aproveitamento energético do biogás de vinhaça em diferentes configurações de biorefinaria.

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos auxiliam os trabalhos laboratoriais e de escala piloto, sendo capazes de prever comportamentos que poderiam levar um tempo considerável para se obter dados na prática. Além disso, os modelos também podem auxiliar na operação, na tomada de decisões em casos de incidentes inesperados, nos cálculos de automação da operação, definição de estabilização das reações e, finalmente, otimização dos resultados e diminuição dos custos. Utilizando modelos matemáticos envolvendo balanços de massa e energia, relações termodinâmicas para equilíbrio químico e de fase, cinéticas químicas e constantes físico-químicas e bioquímicas, os modelos são capazes de descrever o comportamento que ocorre dentro de um processo, sendo eficazes ao descreverem e explicarem quantitativamente a relação entre as principais variáveis. Dessa forma, fornecem informações úteis para as análises e operação do processo em estudo.

3.2.1 Lista de Componentes

A lista de componentes empregados na modelagem da biorrefinaria está ilustrada na Tabela 3.1. Nas simulações os componentes são representados por um *index number* (Tabela 3.1). A lista de componentes foi definida pelo grupo de pesquisa e tomou por base os principais componentes do processo. Para manter a compatibilidade deste trabalho com os outros trabalhos desenvolvidos pelos integrantes do grupo de pesquisa, foram mantidos todos os componentes, mesmo os que não são usados nos modelos desenvolvidos e utilizados por este projeto.

Tabela 3.1: Componentes usados na simulação da biorrefinaria.

| Componente | Index number | Componente | Index number | Componente | Index number |
|-----------------|--------------|--------------------------------|--------------|-------------------|--------------|
| <i>Fluidos</i> | | <i>Fluidos (continuação)</i> | | <i>Sólidos</i> | |
| Água | 1 | MEG | 13 | Celulose | 25 |
| Sacarose | 2 | O ₂ | 14 | Hemicelulose | 26 |
| Glicose | 3 | N ₂ | 15 | Lignina | 27 |
| Xilose | 4 | CH ₄ | 16 | Cinzas | 28 |
| Etanol | 5 | Lignina | 17 | Enzima | 29 |
| Ácido Acético | 6 | Xilano | 18 | Fermento | 30 |
| Furfural | 7 | H ₂ SO ₄ | 19 | CaOH ₂ | 31 |
| HMF | 8 | NaOH | 20 | Fosfato de cálcio | 32 |
| Glicerol | 9 | Álcool isoamílico | 21 | Impurezas | 33 |
| Amônia | 10 | Xilitol | 22 | | |
| Solunkn | 11 | Ácido Fosfórico | 23 | | |
| CO ₂ | 12 | Impurezas | 24 | | |

3.2.2 Modelos de Correntes

As correntes utilizadas nas simulações foram separadas em três famílias: uma corrente específica para corrente de água, outra multicomponente para fluidos (líquidos e gasosos) e sólidos e outra corrente de energia.

A corrente de água é utilizada naqueles equipamentos em que utilizam água pura, essencialmente, as correntes que atendes às demandas de utilidades da planta industrial. Estes modelos utilizam o *plug-in* Propterm do simulador de processos EMSO que possui correlações para o cálculo de propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia, pressão e temperatura) da água a partir da especificação das variáveis necessárias para fechar os graus de liberdade do problema.

A corrente multicomponente é usada em todos os outros equipamentos em que se utilizam corrente de materiais. Os cálculos termodinâmicos destas correntes são realizados por meio do *plug-in* VRTherm, que contém um banco de dados com cerca de 2000 componentes puros. Este *plug-in* foi projetado visando majoritariamente a modelagem e simulação de processos da indústria petroquímica, se mostrando carente de algumas substâncias importantes no processo de produção de etanol, como a sacarose e glicose. Entretanto, ele permite a adição de novos componentes e suas propriedades, possibilitando cálculos termodinâmicos com os mesmos (SOARES; SECCHI, 2003). Para a integração energética da planta utilizou-se a corrente de energia. Isso foi realizado com o intuito de diminuir a complexidade do sistema de equações, uma vez que o número de variáveis do sistema diminui ao se empregar tal corrente.

Desta forma, o cálculo da demanda de calor do processo é feito pelos trocadores de calor e o "fluxo" de calor é integrado aos demais equipamentos do processo através da corrente de energia. Este tipo de abordagem facilita a construção do processo e posterior convergência numérica do sistema de equações a ser resolvido.

3.2.3 Composição da Matéria-Prima

A composição das matérias-primas adotada nas simulações está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição da cana-de-açúcar.

| Componente | Composição (%) | Referência |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------|
| <i>Cana-de-açúcar</i> | | |
| Água | 69,864 | Rocha et al. (2012) |
| Sacarose | 14,033 | |
| Glicose | 1,303 | |
| Fibras | 13,653 | |
| Terras/cinzas | 1,147 | |
| <i>Fibra de cana-de-açúcar</i> | | |
| Celulose | 43,38 | Rocha et al. (2012) |
| Hemicelulose | 25,63 | |
| Lignina | 23,24 | |
| Cinzas | 2,94 | |
| Impurezas | 4,81 | |
| <i>Palha (basse seca)</i> | | |
| Celulose | 46,05 | Bonomi et al. (2012) |
| Hemicelulose | 27,20 | |
| Lignina | 24,67 | |
| Cinzas | 2,08 | |
| Umidade da palha enfardada | 15 | |

3.2.4 Descrição da biorefinaria de cana-de-açúcar

O processo de produção de etanol 1G foi simulado para uma unidade industrial típica (que processa 4 milhões de toneladas por safra que corresponde a 833 toneladas de cana-de-açúcar por hora). Este será o caso base, representando a tecnologia atual. O processo inclui uma etapa de limpeza a seco, para remover a sujeira transportada durante a colheita, seguida da extração do caldo de cana pelas usinas, onde o caldo é separado do bagaço. O caldo obtido nas usinas é enviado para uma série de processos físicos e químicos, a fim de eliminar a maioria das impurezas que foram transportadas durante a etapa de extração. O caldo purificado é então concentrado e fermentado em um processo descontínuo alimentado com recirculação de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). Finalmente, a solução etanólica resultante é destilada e desidratada com monoetilenoglicol (MEG), produzindo etanol anidro. O bagaço, por outro lado, é enviado para a caldeira para produzir vapor e energia elétrica em um ciclo

Rankine, para atender às demandas do processo. O excedente de eletricidade é vendido para a rede. Mais detalhes sobre o processo 1G podem ser encontrados em Dias et al. (2011) e Furlan et al. (2012).

Para produzir etanol 2G, a quantidade máxima disponível de bagaço é desviada do sistema de cogeração para a produção de vapor/energia elétrica para a produção do etanol. A fração de bagaço desviado para a produção de etanol 2G não é uma variável irrestrita, pois as necessidades de energia e vapor da usina devem ser atendidas pelo sistema combinado de calor e potência. O sistema de cogeração, além de utilizar o bagaço como combustível, também queima 50% da palha de cana produzida no campo, subprodutos da hidrólise da biomassa (principalmente lignina e celulose não hidrolisada) e biogás quando for o caso.

O bagaço desviado para produção de etanol 2G deve passar por pré-tratamento, hidrólise (celulose e / ou hemicelulose) e fermentação dos açúcares resultantes. O pré-tratamento é responsável por alterar a estrutura da biomassa, abrindo a parede celular da planta, permitindo que as enzimas hidrolíticas tenham acesso à celulose e à hemicelulose (XIMENES et al., 2017). Neste trabalho o processo hidrotérmico foi o pré-tratamento considerado (SANTOS-ROCHA et al., 2017). No pré-tratamento hidrotérmico, água líquida a alta pressão e temperatura (160-240 °C) é usada para hidrolisar parcialmente a hemicelulose, expor a celulose, removendo também uma pequena fração de lignina. As vantagens deste pré-tratamento são que quantidades menores de inibidores são geradas e uma pequena fração de celulose é perdida. Do ponto de vista econômico, esse é um processo atraente, já que não é utilizado nenhum catalisador e não são necessários materiais resistentes à corrosão (XIMENES et al., 2017). No entanto, não há consenso sobre a melhor opção de pré-tratamento para o bagaço de cana-de-açúcar. Embora alguns pré-tratamentos sejam usados em escala piloto e industrial, alguns problemas operacionais são relatados (comunicação pessoal).

O pré-tratamento hidrotérmico é seguido por um tanque flash para liberar a alta pressão. Os ácidos produzidos neste passo são neutralizados com amônia e a mistura é enviada para um filtro de esteira. A fração líquida, rica em xilose, é enviada para o evaporador para concentrar a solução de pentoses e depois é fermentada em um biorreator de leito fixo e contínuo usando o *S. cerevisiae* geneticamente modificado GSE16-T18-HAA1. Esta levedura foi selecionada porque mostrou resultados promissores em escala laboratorial, apresentando rápida fermentação de xilose com alta seletividade ao etanol e boa tolerância a inibidores (MILESSI, 2017). O vinho de xilose produzido é enviado para

as colunas de destilação, juntamente com o etanol 1G. A biodigestão da xilose (RIBEIRO et al., 2017) é um processo alternativo para o processamento da fração C5 gerada no pré-tratamento.

A fração sólida que sai do pré-tratamento é enviada para a hidrólise enzimática e a mistura final é submetida a outra separação sólido/líquido. A fração sólida resultante, composta principalmente por lignina e celulose não hidrolisada, é enviada para a caldeira. A fração líquida, com glicose como principal soluto, é enviada para a etapa de concentração e fermentação, sendo misturada ao caldo de cana proveniente do processo 1G. Para manter uma concentração fixa de açúcar na corrente de alimentação do fermentador, o caldo é ainda mais concentrado para compensar a menor concentração de glicose no licor da hidrólise.

Nas colunas de destilação, a vinhaça *in natura* é obtida. Essa vinhaça tem dois possíveis caminhos: para o campo na fertirrigação ou para a unidade de digestão anaeróbia para produzir biogás. Quando a vinhaça é enviada para o processo de digestão anaeróbia, essa vinhaça é encaminhada para um tanque de mistura para ajustar a carga de DQO que entra no reator e posteriormente a corrente de vinhaça é resfriada para ajustar a temperatura em 55°C. Então, a vinhaça pode ter dois caminhos diferentes: ou ela é enviada ao reator de biodigestão anaeróbio de fase metanogênica (para a unidade de sistema simples) ou ela é enviada para o reator acidogênico e em seguida para o reator metanogênico (unidade de sistema combinado). Dos reatores saem duas correntes: uma corrente líquida e uma corrente de gases. A corrente líquida consiste na vinhaça tratada, a qual possui os compostos orgânicos solúveis que não foram convertidos e os nutrientes que não são afetados pelo processo de digestão. Esta corrente é destinada para uso em lavoura. Para o caso de biodigestores em sistema simples (fase metanogênica), a corrente de gás produzida é o biogás que é formado por uma mistura contendo principalmente metano e dióxido de carbono. Para o caso de biodigestores em sistema combinado (fase acidogênica seguida pela metanogênica), o biogás produzido na primeira fase contém principalmente hidrogênio e dióxido de carbono (fase acidogênica) e o biogás produzido na segunda fase contém principalmente metano e dióxido de carbono. De acordo com Castanon (2002) e von Salomon (2007), a quantidade de biogás produto da biodigestão corresponde somente a 2,0 a 4,0% do peso da matéria orgânica utilizada no processo.

A Figura 3.1. mostra a representação da biorrefinaria 1G e da 1G2G. Deve-se notar que em todos os estudos de caso, 50% da palha de cana-de-açúcar é coletada no campo e alimentada como combustível para a caldeira.

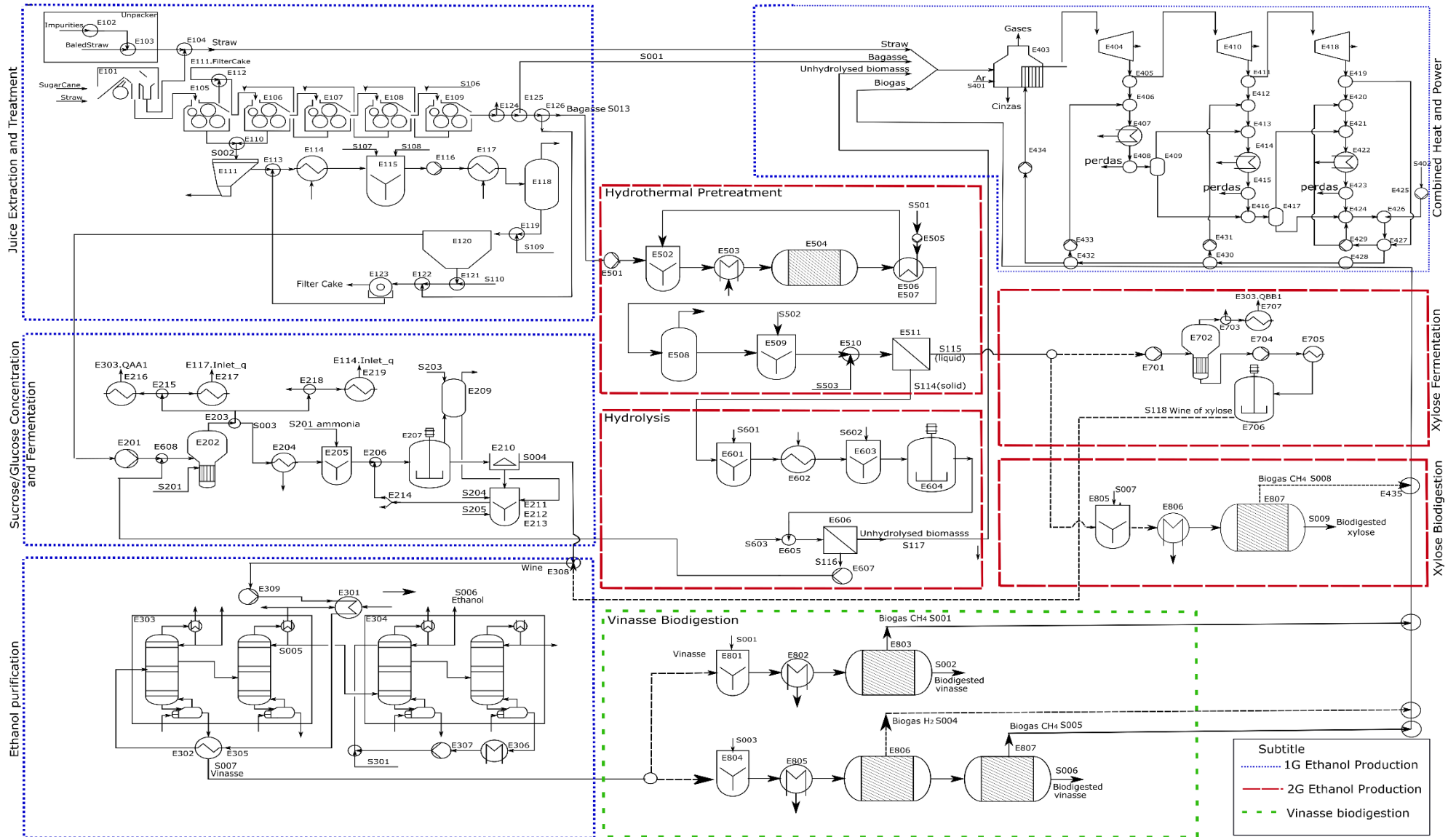


Figura 3.1 : Fluxograma da biorrefinaria implementada no simulador EMSO

3.2.5 Modelagem do reator de digestão anaeróbia

Na modelagem matemática do reator de digestão anaeróbio considerou-se como hipótese que todos os compostos orgânicos solúveis são igualmente convertidos a metano e dióxido de carbono e que nenhuma corrente de sólidos deixa o reator. Essa consideração pôde ser feita, pois de acordo com Lema (1997), os microorganismos metanogênicos possuem uma velocidade de crescimento e um fator de produção de biomassa pequenos. Assim, a quantidade de sólidos geradas no processo é mínima. Também foram assumidas como hipótese que a operação ocorre em estado estacionário e a temperatura constante. O modelo de digestão anaeróbia implementado neste estudo é descrito pelas Equações (3.1) a (3.7). O biogás e a biomassa produzidos são baseados na remoção da demanda química de oxigênio (DQO) do fluxo de entrada (na vinhaça natural) (SALOMON et al., 2007). Os principais cálculos incluem o balanço de massa, a vazão de biogás e a recuperação de bioenergia como eletricidade ou biometano a partir do biogás.

$$\begin{aligned} \text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}} &= \text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{vinhaça}} + \\ &\text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{células}} + \text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{biogás}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

O cálculo da DQO de entrada e saída do reator é calculado pelas equações (3.2) e (3.3).

$$DQO_{\text{entrada}_{\text{vinhaça}}} = \frac{(\sum DQO_i \times z_i) \times \text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}} \times \text{Densidade de entrada}_{\text{vinhaça}}}{\text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}}} \quad (\text{Eq 3.2})$$

$$DQO_{\text{saída}_{\text{vinhaça}}} = \frac{(\sum DQO_i \times z_i) \times \text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{vinhaça}} \times \text{Densidade de saída}_{\text{vinhaça}}}{\text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{vinhaça}}} \quad (\text{Eq 3.3})$$

A DQO removida é calculada pela Equação (3.4).

$$DQO_{\text{removida}} = \frac{DQO_{\text{entrada}_{\text{vinhaça}}} \times \text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}}}{\text{Densidade de Entrada}_{\text{vinhaça}}} - \frac{DQO_{\text{saída}_{\text{vinhaça}}} \times \text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{vinhaça}}}{\text{Densidade de Saída}_{\text{vinhaça}}} \quad (\text{Eq 3.4})$$

Os valores de demanda química de oxigênio (DQO_i) de cada componente presente na vinhaça foram estimados a partir de equações redox que descrevem a reação global de oxidação do componente (van Haandel e der Lubbe, 2007): água (0 kg / kmol), glicose (192 kg / kmol), etanol (96 kg / kmol), amônia (8 kg / kmol), ácido acético (64 kg / kmol), glicerol (112 kg / kmol), açúcares desconhecidos (16 kg / kmol), ácido sulfúrico (0 kg / kmol), ácido fosfórico (0 kg / kmol), impurezas (0 kg / kmol), levedura (0 kg / kmol).

A carga orgânica é obtida utilizando a Equação (3.5).

$$\text{Carga Orgânica} = \frac{\text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}} \times DQO_{\text{entrada}_{\text{vinhaça}}}}{\text{Volume}_{\text{reator}} \times \text{Densidade de Entrada}_{\text{vinhaça}}} \quad (\text{Eq 3.5})$$

A quantidade de biogas produzido é obtido da Equação (3.6).

$$\text{Vazão Mássica de Saída}_{\text{biogas}} \times z_{\text{biogas}}^{\text{metano}} = \frac{Y_{p/s} \times \text{COD}_{\text{removida}}}{22.4 \text{ l/mol}} \quad (\text{Eq 3.6})$$

O tempo de residência é determinado utilizando a Equação (3.7).

$$\text{Tempo de residência} = \frac{\text{Volume}_{\text{reator}} \times \text{Densidade de Entrada}_{\text{vinhaça}}}{\text{Vazão Mássica de Entrada}_{\text{vinhaça}}} \quad (\text{Eq 3.7})$$

Além destas equações, foi realizado também o balanço por componente para cada um dos componentes apresentados na Tabela 3.1.

3.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

3.3.1 Avaliação econômica: conceitos e premissas

A análise econômica é um campo importante na engenharia de processo porque suporta decisões relativas ao processo de melhorias. Quando aliada à engenharia de processos e sistemas (PSE), a análise econômica pode ser útil para verificar e compreender a viabilidade técnico-econômica de novos processos. Seu uso final pode ser bastante abrangente: avaliação dos efeitos das variáveis locais nas respostas globais do processo (análise de sensibilidade), otimização do desempenho econômico do processo, ou comparação de diferentes configurações de processo.

A avaliação econômica da implantação da biodigestão nas biorrefinarias de cana-de-açúcar foi baseada em conceitos de engenharia econômica. Os parâmetros econômicos utilizados para a avaliação foram: valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e custo de produção. O valor mínimo de venda do produto (etanol e/ou energia elétrica) também foi um dos parâmetros avaliados. A partir desses parâmetros econômicos é possível verificar a viabilidade econômica de um projeto e a comparação entre tecnologias disponíveis para identificar a opção de investimento mais viável. Para tal, todos os investimentos e receitas previstas para a vida útil do equipamento são determinados e, a partir desses dados, o fluxo de caixa para cada alternativa é calculado. A Tabela 3.4 mostra as principais premissas econômicas e os preços de venda de insumos e produtos.

Os custos de capital (CAPEX), custos operacionais (OPEX) e informações adicionais sobre as premissas econômicas adotadas em cada etapa do trabalho são apresentados nos respectivos capítulos. Os balanços de energia e massa obtidos do EMSO foram usados para estimar os custos dos equipamentos.

Table 3.4: Principais premissas econômicas assumidas para a análise econômica

| | Valor | Referência |
|--|----------------------------|----------------------------------|
| Premissas econômicas | | |
| Taxa mínima de atratividade (anual) ^a | 11 % | Furlan et al. (2016) |
| Vida útil da planta | 25 anos | Furlan et al. (2016) |
| Alíquotas de impostos ^b | 34 % | - |
| Taxa de depreciação (linear, 10 anos) | 10 % | Peters e Timmerhaus (1991) |
| Valor residual da planta | Zero | Valor assumido |
| Taxa de cambio | 3,144 BRL/USD | Media de jan/ 2017 |
| Capital de giro | 10% dos custos indiretos | Peters e Timmerhaus (1991) |
| Custos indiretos | 31% do custo de capital | Peters e Timmerhaus (1991) |
| Manutenção | 3.0% | Milanez et al. (2015) |
| Preço de insumos, matéria-primas e produtos | | |
| Etanol anidro ^c | 517,9 USD/m ³ | CEPEA (2017) |
| Eletricidade | 80,80 USD/MWh | ANEEL (2017) |
| Cana-de-açúcar ^d | 22,088 USD/TC ^e | UDOP (2017) |
| Palha de cana-de-açúcar | 9,542 USD/tonelada | Dantas (2013) |
| Water | 0.0143 USD/ton | |
| Amônia (99.9 % amônia) | 600 USD/ton | |
| H ₂ SO ₄ (98 %) | 51,9 USD/ton | |
| KH ₂ PO ₄ (98 %) | 400 USD/ton | |
| Ureia (99 %) | 420 USD/ton | |
| CaCl ₂ (94 %) | 210 USD/ton | |
| Kamoran (antibiótico) | 109.800 USD/ton | |
| NaOH (99 %) | 310 USD/ton | |
| Levedura | 3400 US\$ /ton | |
| CaO | 100 US\$/ton | |
| Enzima ^f | 1520 US\$/ton | Klein-Marcuschamer et al. (2011) |

^a Taxa livre de inflação

^b Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica (IRPJ) é 25% + Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL) é 9%.

^c Este valor representa um aumento de 10% no preço médio em valor presente entre Jan/2007 and Jan/2017.

^d Media do preço da cana em valor presente entre Jan/2007 and Jan/2017 para o estado de São Paulo.

^e TC = tonelada de cana-de-açúcar.

^f Os preços da enzima foram baseados no estudo de Klein-Marcuschamer et al. (2011) que realizou uma análise técnico-econômica da produção de celulase.

3.3.1.1 Valor Presente Líquido

O Valor Presente Líquido (VPL) de um investimento é determinado pela soma de todos os fluxos de caixa do empreendimento, considerando seu valor no período inicial (ano zero). O VPL é útil para determinar se um dado investimento ou projeto valoriza o dinheiro investido. Desta forma, o VPL mede o superávit ou o déficit correspondente aos fluxos de caixa em termos de seus valores presentes. Ao considerar uma taxa de desconto, implicitamente se está comparando o investimento no empreendimento em questão, com um investimento em renda fixa, com taxa de juros igual à taxa de desconto. Caso o VPL resulte positivo, o empreendimento valoriza o dinheiro investido mais do que a renda fixa. O VPL também pode ser utilizado para comparar diferentes processos. Nesse caso, escolhe-se o investimento que retorne maior capital, independente do valor investido (PETERS; TIMMERHAUS, 1991)). A fórmula do VPL é apresentada pela Equação 3.8.

$$VPL(X_1, X_2 \dots X_i) = \sum_{j=1}^N \frac{CF(X_1, X_2 \dots X_i)}{(1+r)^j} - CAPEX(X_1, X_2 \dots X_i) \quad \text{Eq.3.8}$$

onde r é a taxa mínima de atratividade (TMA) ou a taxa de desconto (Tabela 3.5) e N é a duração do projeto.

A TMA costuma ser baseada na taxa de juros de um outro investimento concorrente e, quando possível, de risco equivalente. O VPL é calculado como a diferença entre o fluxo de caixa descontado (primeiro termo no lado direito da Equação 3.8) e o custo de capital (segundo termo no lado direito da Equação 3.8). Tanto o fluxo de caixa (CF) quanto o custo de capital (CAPEX) são funções das variáveis do processo (X_1, X_2, \dots, X_i), pois a partir destas se calcula a dimensão e custos dos equipamentos, bem como os fluxos e custos das matérias-primas e insumos. O VPL pode assumir valores positivos ou negativos. Para os casos em que o VPL assume valores negativos ($VPL < 0$) a alternativa deve ser rejeitada, uma vez que o investimento não é economicamente viável. Para os casos em que o VPL é igual a zero ($VPL = 0$), o investimento é economicamente indiferente. Para os casos em que o VPL é positivo ($VPL > 0$), o investimento é economicamente viável e deve ser considerado como alternativa de investimento. Quando diversas opções são consideradas e comparadas, a alternativa que apresentar o maior VPL é a opção que deve ser escolhida (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

3.3.1.2 Taxa interna de Retorno (TIR)

A TIR (Taxa Interna de Retorno) é a taxa necessária para que o VPL (apresentada na Equação 3.8) seja igual a zero. Ou seja, é uma taxa de desconto hipotética que, quando

aplicada a um fluxo de caixa, faz com que os valores presentes das despesas e das receitas se igualem. Em outras palavras, é a taxa de retorno do investimento em questão. Calcula-se a TIR de maneira análoga ao cálculo do VPL (Equação 3.9).

$$VPL(X_1, X_2 \dots X_i) = 0 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Com os mesmos parâmetros da equação do VPL. Nesta equação determina-se a taxa r , que corresponde a taxa interna de retorno daquele investimento. A taxa TIR calculada deve ser maior que a TMA ($TIR > TMA$) para que a alternativa seja considerada economicamente viável e, neste caso, deve ser considerada como uma alternativa de investimento. Para uma TIR calculada igual a TMA ($TIR = TMA$), o investimento é economicamente indiferente. Para uma TIR calculada menor que a TMA ($TIR < TMA$), o investimento não é considerado economicamente viável. A TIR pode ser utilizada como uma técnica de decisão entre diferentes alternativas de investimentos, a alternativa que apresentar a maior TIR é a opção que deve ser escolhida (PETERS; TIMMERHAUS, 1991).

3.3.1.3 Preço Mínimo de Venda (PMV)

O preço mínimo de venda de um produto é o menor preço de venda que esse produto pode ter para que ele seja viável. Esse parâmetro corresponde ao preço do produto em questão (etanol, energia elétrica, etc), para o qual o valor presente líquido (VPL) se iguala a zero, a uma taxa r definida como a TMA (Tabela 3.5). Fixando o VPL e retirando a especificação do preço do produto, o problema permanece bem posicionado, com zero graus de liberdade (Equação 3.10).

$$VPL(r = TMA, P_i) = 0 \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Por estar baseado no VPL, o PMV não considera apenas os custos diretos, mas também os indiretos, como impostos e retorno sobre o investimento.

3.3.2 Análise Técnica Econômica Reversa (ATER)

A análise técnica-econômica reversa (ATER) foi aplicada neste trabalho, inicialmente como prova de conceito. A análise foi aplicada aos casos base das

biorrefinarias de cana-de-açúcar (Capítulo 4) e em seguida foi aplicada à opção de implantação da (bio)digestão anaeróbia da vinhaça nas biorrefinarias de produção de etanol de cana-de-açúcar (Capítulo 5). A ATER fornece diagramas contendo curvas de nível para valores fixos de uma métrica econômica (como, por exemplo, $VPL = 0$), em função das variáveis de processo escolhidas. Isso é conseguido implementando a equação descrita na Equação 3.8 junto ao restante das equações que descrevem o processo.

O objetivo da aplicação da metodologia ATER é fornecer metas para as equipes de pesquisa e desenvolvimento que estão analisando o processo. Embora esta metodologia não tenha restrição em relação ao número de variáveis de processo que são analisadas simultaneamente (com exceção de que as variáveis analisadas devem ser originalmente especificações do processo), estas normalmente são restritas a 3, para facilitar a representação visual dos resultados. Os principais passos para construir estes diagramas são apresentados na Figura 3.2.

Inicialmente, os dados de processo e econômicos são coletados e modelos matemáticos necessários das unidades de processo são implementadas. Esta etapa está descrita nos itens 3.2 e 3.3.1 desta tese. Uma análise técnico-econômica tradicional é realizada para as configurações de processo considerados como casos base. Após a TEA, um subconjunto de variáveis é escolhido para ser considerado na análise de viabilidade econômica utilizando a metodologia ATER. Caso mais de três variáveis sejam escolhidas, uma análise de sensibilidade é realizada para eliminar as variáveis menos influentes e assim, determinar quais as três variáveis com maior impacto na métrica econômica do processo. Depois que as três variáveis estiverem determinadas, a ATER é obtida ao trocar a especificação de uma das variáveis de processo escolhida pela especificação de um valor limite para a métrica econômica, representando o limite de viabilidade do processo. Aqui, valor presente líquido igual a zero ($VPL = 0$) foi escolhido como métrica econômica. As outras duas variáveis determinadas pela análise de sensibilidade têm seus valores variados para a construção dos diagramas.

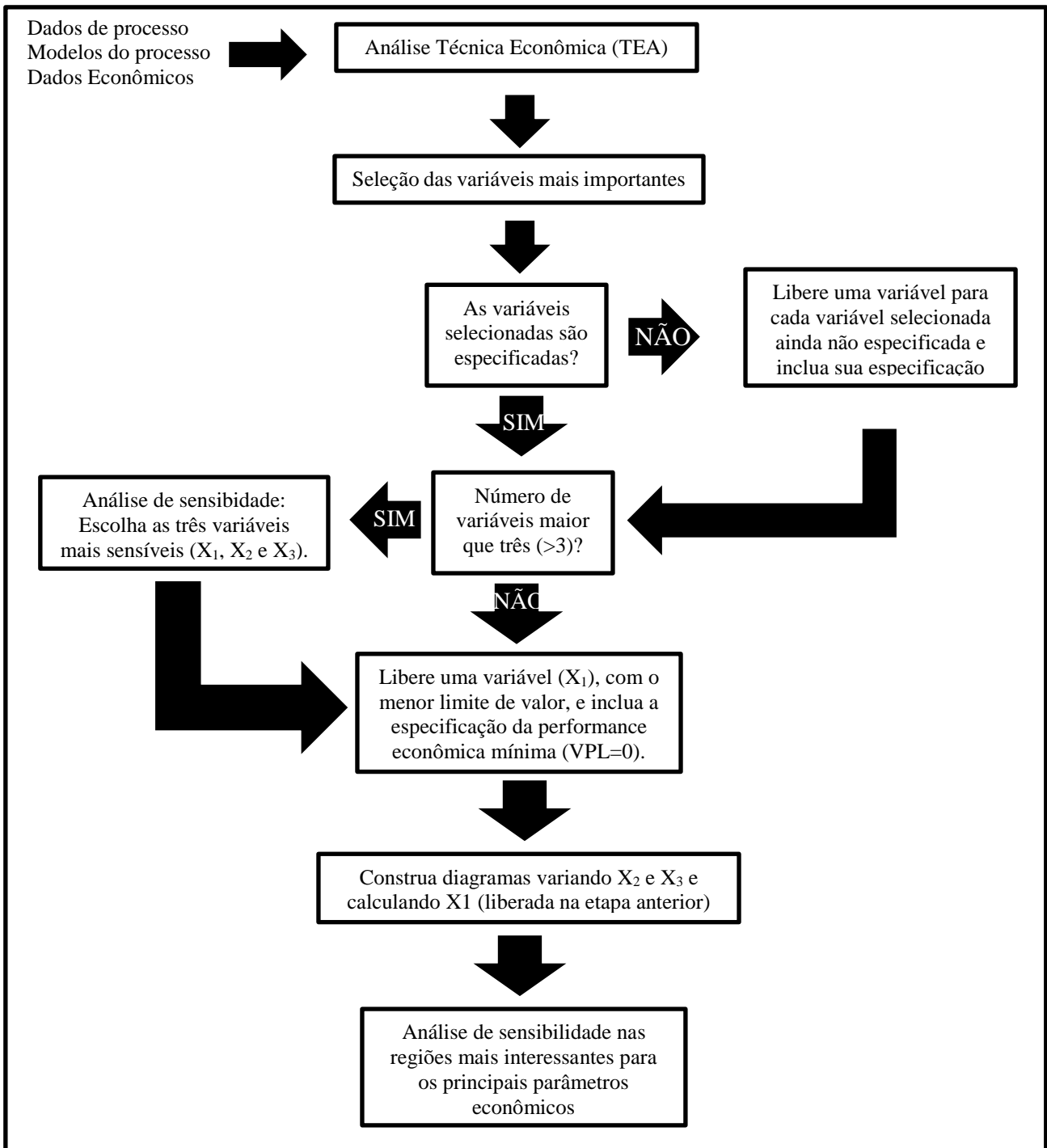


Figura 3.2: Principais etapas para realizar a Análise Técnica Econômica Reversa (ATER), ferramenta empregada nesta tese. Fonte: Traduzido de FURLAN et al. (2016).

3.3.2.1 Análise de sensibilidade para a seleção das variáveis de processo

É essencial que as variáveis escolhidas para a análise estejam entre as variáveis especificadas (restrições do processo), ou seja, seus valores são entradas para executar o simulações, em vez de calculadas a partir da resolução do sistema de equações. Se esse não for o caso, outra variável, diretamente correlacionada com a desejada, deve ser liberada e a variável escolhida especificada. Como dito anteriormente, caso mais de três variáveis tenham sido escolhidas, uma análise de sensibilidade é realizada para selecionar as três com maior impacto na métrica escolhida. A seleção das variáveis-chave do processo foi feita por meio da análise de sensibilidade local, definida pela Equação 3.11.

$$S_{Xi} = \frac{d(VPL)}{NPV} \frac{X_i}{d(X_i)} = \frac{d(\ln VPL)}{d(\ln X_i)} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

A análise de sensibilidade local (S_{Xi}) mostra como uma pequena perturbação no valor de uma variável de entrada (X_i) influencia o valor da variável de saída (VPL).

3.3.2.2 Aplicação da ATER

Conforme mencionado anteriormente, depois que as três variáveis estiverem determinadas, o ATER é obtida ao trocar uma especificação de uma das variáveis de processo pelo valor limite da métrica econômica, representando o limite de viabilidade do processo. O valor presente líquido igual a zero ($VPL = 0$) foi a métrica econômica escolhida. As outras duas variáveis determinadas pela análise de sensibilidade tiveram os seus valores variados para a construção dos diagramas. É importante ressaltar que deve ser dada preferência a variáveis controláveis para a abscissa. Por outro lado, a variável com limites claros (por exemplo, conversão, frações etc.) devem ser parametrizadas, porque isso pode ser usado dividir o diagrama em uma região viável e inviável. Como um complemento, também é possível incluir variáveis dependentes como gráficos de contorno no diagrama. Um exemplo de um diagrama esta apresentado na Figura 3.3.

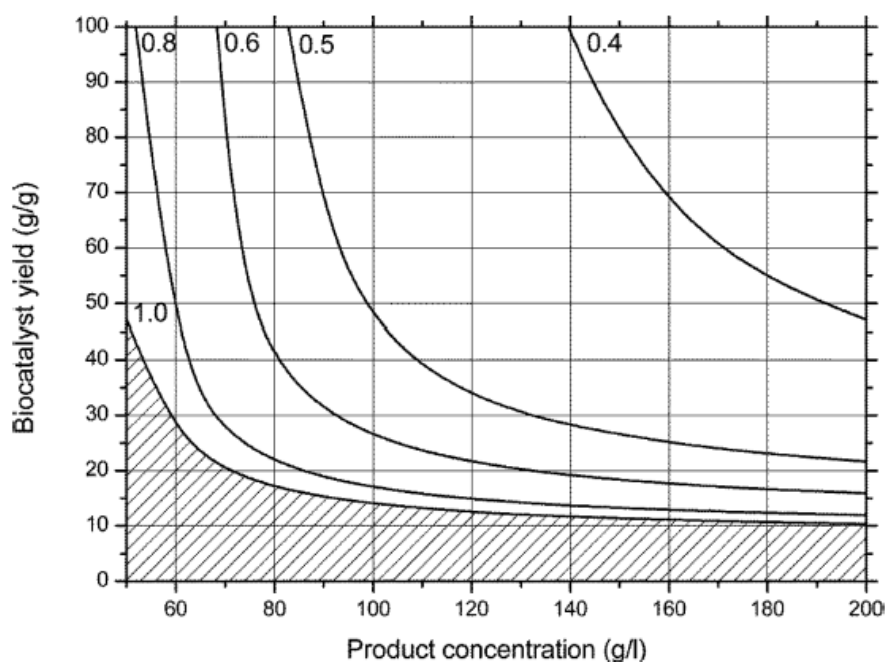


Figura 3.2: Exemplo de diagrama gerado na Análise Técnica Econômica Reversa (ATER), ferramenta empregada nesta tese. O rendimento de biocatalisador (*biocatalyst yield*) para diferentes rendimentos de reações esta mostrado como função da concentração de um produto no reator (*product concentration*). Os números abaixo das curvas isoeconômicas são os rendimentos de reações. A região viável esta acima das curvas e área hachurada representa as regiões não viáveis do processo. Fonte: Furlan et al. (2016).

No exemplo mostrado na Figura 3.2 verifica-se que a influencia da concentração do produto no rendimento mínimo de biocatalisador diminui rapidamente (para rendimento de reações acima de 0,8) quando esta concentração esta abaixo de 100g/L. Isto significa que, uma vez que a concentração do produto atinja 100 g/L, outras melhorias nessa métrica não serão viáveis e outra métrica deverá ser o foco dos esforços. Além disso, o diagrama mostra que há uma região não viável para rendimentos de biocatalisadores abaixo de 10g/g (limite da curva do rendimento de reação igual a 1,0) (FURLAN et al., 2016).

Outra importante característica desta metodologia é que ela é mais facilmente implementada em simuladores orientado a equações. Isso porque a restrição econômica ($VPL = 0$) será resolvida simultaneamente com o resto das equações dos modelos que descrevem o processo exatamente como, por exemplo, qualquer balanço de massa ou energia.

3.4 ANÁLISE AMBIENTAL

Para avaliação ambiental, este trabalho aplica a abordagem da análise do ciclo de vida (ACV). Esta técnica, em inglês denominada *Life Cycle Assessment (LCA)*, é bem conhecida e baseada no padrão da série ISO 14040. Ela é usada para determinar o impacto ambiental de um produto ao longo de todo o seu ciclo de vida. De acordo com este padrão, um estudo de LCA abrange quatro fases principais: definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação (GUINÉE et al., 2002; ISO 14040, 2006).

Durante esta tese empregou-se para as análises realizadas o *software* comercial SimaPro[®] da *PRé Consultants* (Holanda). As análises iniciais foram realizadas em colaboração com os pesquisadores Dr. Lucas G. Pereira, Dr. Otávio Cavalett e mestre Mateus F. Chagas do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) em Campinas, SP.

Para investigar o potencial do biogás como combustível inovador, foram comparadas diferentes configurações tecnológicas para o uso de biogás em biorefinarias de cana-de-açúcar do ponto de vista ambiental. Além disso, as biorefinarias estudadas foram comparadas com uma destilaria autônoma de etanol (1G), uma produção de etanol bem estabelecida no Brasil.

A unidade funcional dos estudos realizados foi 1,0 MJ de etanol combustível no portão da fábrica, uma vez que a saída de interesse é o etanol da cana-de-açúcar. De acordo com a metodologia LCA, é necessária alocação para processos com várias saídas (GUINÉE et al., 2002). A alocação econômica baseada em valores de mercado dos produtos foi aplicada. Os preços adotados para os produtos avaliados neste estudo foram apresentados na Tabela 3.4.

Os dados utilizados neste trabalho foram obtidos de diferentes fontes (BONOMI et al., 2012; LONGATI et al., 2018; CHAGAS et al., 2015; SEABRA et al., 2011b). O estágio agrícola (incluindo a produção de cana-de-açúcar e o estágio de transporte) da análise foi realizado utilizando o modelo CanaSoft desenvolvido pelo CTBE. O inventário do estágio industrial foi adquirido utilizando as simulações realizadas no EMSO. As emissões de bagaço de cana-de-açúcar e palha queimadas nas caldeiras de unidades de cogeração foram estimadas de acordo com Chagas et al. (2015). Para transporte e distribuição de etanol os dados foram baseados em Seabra et al. (2011b). O estágio agrícola (incluindo a produção de cana-de-açúcar e o estágio de transporte) tem grande influência nos impactos ambientais da produção de biocombustíveis. A matéria-

prima agrícola corresponde à maior parte dos custos de produção (CAVALETT et al., 2012) e também tem um grande efeito nos impactos ambientais (MACEDO et al., 2008; CAVALETT et al., 2012). No entanto, o foco deste trabalho é colocado nos processos industriais das biorrefinarias e, por essa razão, os principais parâmetros para o estágio agrícola foram definidos como valores médios característicos da produção de cana no estado de São Paulo no Brasil. É importante mencionar que os resíduos industriais de processos de produção de etanol que foram devolvidos ao campo (vinhaça, cinzas e lama de filtrado) e utilizados como fonte de nutrientes na cultura de produção de cana foram considerados neste estudo. A produtividade da cana-de-açúcar adotada neste estudo foi de 80 TC/ha, considerando um ciclo de cinco anos e o plantio de cana-de-açúcar sendo 100% mecanizado. A área de cultivo total de 51420 ha e um raio médio de 34,7 km. A dose média de aplicação de vinhaça foi adotada como 170 m³/ha, considerando que a vinhaça possui uma composição típica do interior do estado de São Paulo no Brasil (BONOMI et al., 2012). Assumiu-se que a vinhaça é transferida por canais abertos ou por caminhões-tanque, e aplicada por sistema de dispersão ou diretamente por caminhões. A distribuição entre transporte de vinhaça e sistemas de aplicação de acordo com Pereira et al. (2015) considerados neste estudo foram: 6% são feitos por aplicação direta por caminhões, nas áreas próximas a fábrica (distância média de 7 km), 63% são feitos por canais e aplicação por aspersão e 31% são transferidos por caminhões e aplicação por sistema de aspersão nas áreas restantes (distância média de distribuição de 25 km). Conforme descrito anteriormente, o inventário agrícola foi realizado utilizando o CanaSoft. Esta é uma ferramenta que faz parte da Biorefinaria Virtual de Cana-de-açúcar (BVC), com base em plataformas de simulação computacional desenvolvidas pelo Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) (BONOMI et al., 2012).

Com relação ao estágio industrial, o inventário de insumos e saídas de material e energia, considerando diferentes estudos de casos, foi adquirido utilizando as simulações realizadas no EMSO. Devido ao grande rendimento e à longa vida útil da instalação de processamento de cana-de-açúcar, outros custos de capital (infra-estrutura, edifícios, laboratórios, escritórios, etc.) não foram incluídos na análise do ciclo de vida (ACV) neste trabalho. Além disso, a energia e as emissões associadas aos edifícios, equipamentos de processo e mão-de-obra foram excluídas da análise, uma vez que as diferentes rotas de processo consideradas neste estudo requerem o mesmo nível de equipamentos e instalações de processo.

As emissões para a atmosfera foram estimadas para as três fontes principais no processamento da cana-de-açúcar: cogeração (queima de material lignocelulósico na caldeira), fermentação e destilação de etanol. As emissões de bagaço de cana-de-açúcar e palha queimadas nas caldeiras de unidades de cogeração foram estimadas de acordo com Chagas et al. (2015). Para compor esses dados, considerou-se a quantidade de material lignocelulósico que é necessário queimar para atender a demanda de energia dos processos em cada cenário. O dióxido de carbono (CO₂) emitido pelo processo de fermentação e as emissões fugitivas de etanol durante o processo de destilação são considerados de acordo com os dados de simulação obtidos no EMSO.

Para a etapa do inventário em que considera o transporte e distribuição de etanol, os dados foram retirados de Seabra et al. (2011b) e foram considerados os mesmos para todos os cenários avaliados, uma vez que não há diferença esperada nessas etapas do ciclo de vida para os cenários considerados.

A ACV deste estudo está de acordo com o método CML Baseline 2000, cobrindo as seguintes categorias de impacto: depleção abiótica (*ADP*) medido em kg de Sb_{eq}, acidificação (*AP*) medido em kg de SO_{2eq}, eutrofização (*EP*) medido em kg de PO₄⁻³_{eq}, potencial de aquecimento global (*GWP*) medido em kg de CO_{2eq}, depleção da camada de ozônio (*ODP*) medido em kg de CFC-11_{eq}, toxicidade humana (*HTP*) medido em kg de 1,4 DB_{eq}, ecotoxicidade aquática de água doce (*FWAET*) medido em kg de 1,4 DB_{eq}, ecotoxicidade aquática marinha (*MAET*) medido em kg de 1,4 DB_{eq}, ecotoxicidade terrestre (*TET*) medido em kg de 1,4 DB_{eq} e oxidação fotoquímica (*POP*) medido em kg de C₂H_{4eq}. Ao final, foi normalizado para que pudesse comparar os cenários. A partir destas diferentes categorias de impacto, pôde-se fazer a interpretação e discussão dos resultados em função dos objetivos e escopo do trabalho. Com isso, foi possível avaliar comparativamente em termos de impactos ambientais os diversos cenários propostos para estudo.

CAPÍTULO 4 - DEFINIÇÃO DAS METAS DE PROCESSO POR MEIO DE ANÁLISE TÉCNICA ECONÔMICA REVERSA: O CASO DA BIORREFINARIA DA CANA-DE- AÇÚCAR

Este capítulo apresenta os resultados que foram publicados no Periódico Biresource Technology, volume 263, páginas 1 a 9 no ano de 2018 com o título “*Defining Research & Development process targets through retro-techno-economic analysis: the sugarcane biorefinery case*”. Neste capítulo, a abordagem para análise técnico-econômica desenvolvida por Furlan et al. (2016) é aplicada a um estudo de caso envolvendo a produção de etanol lignocelulósico. Com essa metodologia, denominada Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER, itens 2.3 e 3.3.2 desta tese), metas gerais para variáveis-chave do processo foram obtidas como um feedback para as equipes de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D). Dois estudos de caso sobre a produção integrada de etanol de primeira e segunda geração (1G2G) da biorrefinaria de cana-de-açúcar são apresentados. O processo 2G considerado emprega o pré-tratamento hidrotérmico seguido de hidrólise enzimática da fração de celulose. A fração de hemicelulose pode ser fermentada ou biodigerida. Com a metodologia foi possível identificar as principais variáveis do processo que afetam o desempenho econômico global do processo: carga enzimática no reator de hidrólise da celulose, conversão de celulose a glicose e de xilose a etanol. Janelas de operação viável foram o resultado gráfico da metodologia, delineando regiões a serem exploradas experimentalmente.

4.1 INTRODUÇÃO

As políticas energéticas globais estão atualmente se inclinando para aumentar a participação das energias renováveis na matriz energética. Isso é causado tanto pela pressão pública para diminuir os encargos ambientais, quanto pela preocupação dos governos com a segurança energética, visando diminuir a influência do mercado externo nessa área estratégica (Cherubini e Strømman, 2010; Ng, 2010). Neste cenário, o etanol é conhecido por ter um papel importante como combustível automotivo (Hahn-Hägerdal et al., 2006). No Brasil, essa tendência começou na década de 1970, após duas crises consecutivas de petróleo. Em resposta, o governo iniciou o Programa Nacional do Etanol (PROALCOOL) para diminuir a dependência nacional do óleo fóssil (Zanin et al., 2000).

O programa visava desenvolver carros à base de etanol e promover a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

A produção brasileira de etanol é baseada na cana-de-açúcar, enquanto os Estados Unidos usam o milho como matéria-prima no processo de produção de etanol de primeira geração (1G). Uma forma de aumentar a produção de etanol por hectare de campo cultivado seria o uso de materiais lignocelulósicos, como o bagaço e palha de cana-de-açúcar, como matéria-prima aumentando o rendimento industrial do combustível. Esses materiais lignocelulósicos são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose e a hemicelulose, açúcares presentes nesta biomassa, podem ser separadas de outros compostos de biomassa (lignina e cinzas), hidrolisadas para disponibilizar seus açúcares e fermentadas para produzir etanol de segunda-geração (2G) (Cherubini e Strømman, 2010). Isso abre novas possibilidades de matérias-primas para a produção de combustível, diminuindo a competição entre alimentos e combustíveis por terras agrícolas (Naik et al. 2010). No caso do bagaço de cana, esse processo pode aumentar a proporção de biocombustível produzido por área de 85,2 L de etanol por tonelada de cana-de-açúcar (referência para representar as “destilarias autônomas existentes no Brasil”) para 108,4 L de etanol por tonelada de cana-de-açúcar (para o estágio atual da tecnologia 2G) (Junqueira et al., 2017).

As principais etapas de processamento da produção de etanol 1G a partir da cana-de-açúcar são bem conhecidas e podem ser encontradas em Dias et al. (2011). Para integrar o etanol 2G ao processo de produção de 1G, o bagaço de cana-de-açúcar é dividido em duas frações. O primeiro é enviado para a caldeira, fornecendo vapor de processo e energia elétrica para atender às demandas térmicas do processo. O segundo é enviado para a seção 2G. Ao integrar a produção de etanol a partir do bagaço da cana (2G) ao processo 1G, os custos de capital envolvidos na adaptação da unidade industrial para produzir etanol 2G (essencialmente para fábricas com caldeiras de alta pressão) seriam diluídos nos custos do etanol 1G e 2G, aumentando a viabilidade 2G. Além disso, as incertezas relacionadas ao etanol 2G, como os custos com enzimas, também seriam diluídas. Portanto, a maioria dos estudos na literatura considera essa opção para análise econômica (Dias et al., 2011; Dias et al., 2012; Furlan et al., 2012; Furlan et al., 2013; Gnansounou et al., 2015; Junqueira et al., 2017; Macrelli et al., 2012; Seabra et al., 2010; Walter e Ensinas, 2010).

A produção de etanol 2G a partir do bagaço de cana-de-açúcar em escala industrial ainda não é uma tecnologia madura. Como o processo provavelmente será integrado a unidades industriais de 1G, conforme dito anteriormente, é essencial entender as interações dentro da biorrefinaria geral 1G2G. Existem muitos estudos focados na otimização de etapas

específicas desse processo (Buffo et al., 2016; Corrêa et al., 2016). No entanto, a melhor condição operacional para um equipamento individual (um reator, por exemplo) pode não ser a condição ideal quando o desempenho econômico do processo geral é considerado. Portanto, é essencial incluir simulações de toda a planta para verificar a viabilidade técnico-econômica da solução proposta. Infelizmente, como modelos rigorosos nem sempre estão disponíveis para as principais etapas de novos processos, os resultados da simulação podem ser limitados às condições testadas experimentalmente. Assim, condições operacionais promissoras do ponto de vista industrial podem não ser exploradas por não se mostrarem promissoras experimentalmente, quando somente um equipamento é avaliado individualmente. Para serem úteis na otimização do processo os modelos devem ser desenvolvidos para regiões de operação promissoras. Porém, é difícil determinar essas regiões usando apenas conhecimento prévio sobre o processo.

Uma abordagem alternativa para esse problema é reverter o foco da análise técnico-econômica (TEA): em vez de avaliar a viabilidade econômica de uma condição operacional específica, a TEA pode ser usada para fornecer valores-alvo para variáveis-chave do processo, e. g., rendimento espaço-temporal, rendimento de (bio)catalisador, conversão, etc. Através desta metodologia, chamada de análise técnica econômica reversa ATER (em inglês a sigla é *retro-techno-economic analysis* – RTEA) (Furlan et al., 2016), um conjunto de metas a serem perseguidas para alcançar um desempenho econômico mínimo (valor presente líquido zero, VPL, por exemplo) pode ser devolvido às equipes de P & D. Portanto, regiões promissoras podem ser identificadas e exploradas experimentalmente e os modelos desenvolvidos para essas regiões podem ser usados para otimizar o processo no próximo estágio de desenvolvimento do processo.

No presente estudo, a ATER é aplicada a duas configurações de biorrefinaria 1G2G para identificar valores limites para variáveis chave do processo. Os processos escolhidos como estudo de caso utilizam a hidrólise enzimática do bagaço previamente pré-tratado com o pré-tratamento hidrotérmico (Santos-Rocha et al., 2017). As etapas de fermentação e purificação da fração C6 (solução de glicose) foram integradas ao processo 1G. A diferença entre as duas configurações está no uso da fração líquida (rica em xilose, fração C5) resultante do pré-tratamento: produzir etanol (em uma etapa de fermentação) ou produzir biogás (em uma etapa de biodigestão). No primeiro caso, a fração C5 foi fermentada separadamente, e a etapa de purificação é integrada ao processo 1G. No segundo caso a fração C5 foi biodigerida e o biogás produzido enviado para a caldeira. O processo integrado é comparado a um caso

base onde somente o etanol 1G é produzido e todo o bagaço é queimado para gerar um excedente de energia elétrica, que é vendido para a rede.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Descrição da biorrefinaria

A lista de componentes utilizados, a composição da matéria e a descrição da biorrefinaria considerada são descritas com detalhes nos itens 3.2.1 a 3.2.4.

4.2.2 Cenários avaliados e parâmetros utilizados

Três diferentes cenários de biorrefinaria foram considerados e as características de cada uma são apresentadas na Tabela 4.1. Estes cenários são: produção de etanol anidro a partir do processo 1G e produção de etanol anidro a partir do processo 1G2G com a fermentação da fração hemicelulósica (composta principalmente por xilose) (cenário 1G2G-fermentação) e a biodigestão desta fração (cenário 1G2G-biodigestão).

Tabela 4.1: Principais características dos cenários avaliados

| Características | Cenários | | |
|---------------------------|----------|------------------|------------------|
| | 1G | 1G2G-fermentação | 1G2G-biodigestão |
| Produção de etanol 1G | √ | √ | √ |
| Produção de etanol 2G | | √ | √ |
| Fermentação da fração C5 | | √ | |
| Biodigestão da fração C5 | | | √ |
| Venda de energia elétrica | √ | √ | √ |

1G – primeira geração de produção de etanol;
 2G – segunda geração de produção de etanol;
 1G2G – primeira e segunda-geração de produção de etanol;
 C5 – fração líquida produzida depois da etapa de pré-tratamento hidrotérmico (principalmente composta por xilose)

A Tabela 4.2 apresenta os principais dados de entrada utilizados em todos os cenários base: o de primeira -geração e para os cenários de primeira e segunda-geração.

Tabela 4.2: Principais parâmetros adotados nas simulações

| Seção | Parâmetro | Valor | Referência |
|------------------------------|--|----------------|-----------------------|
| Especificações gerais | | | |
| | Entrada de cana-de-açúcar | 833 ton/h | Longati et al. (2018) |
| | Entrada de cana-de-açúcar | 4,0 mi ton/ano | Longati et al. (2018) |
| | Entrada de palha de cana-de-açúcar | 75,36 ton/h | Longati et al. (2018) |
| | Horas trabalhadas (232 dias com 86,5% de tempo útil) | 4788,48h | Assumido |

Tabela 4.2: Principais parâmetros adotados nas simulações (continuação)

| Produção de etanol de primeira-geração | | | |
|--|--|-------------------------|--------------------------------|
| Limpeza | Perdas de açúcares | 0,5% | Fernandes (2011) |
| | Eficiência de limpeza de impurezas minerais | 60%-80% (65%) | Empral (2015) |
| | Eficiência de limpeza de impurezas vegetais | 65% | Jornal da Cana (2015) |
| Extração | Consumo de energia | 16 kW*h/TC | Macedo et al. (2001) |
| | Recuperação de açúcares | 96% | Walter et al.(2014) |
| | Teor de água do bagaço de cana-de-açúcar | 50% | Hugot (1986) |
| | Fluxo de água | 30% m/m | Ensinas (2008) |
| | Temperatura da água de embebição | 50 °C | Ensinas (2008) |
| Tratamento | Temperatura de saída do caldo diluído (depois do primeiro aquecedor) | 70°C | Bonomi et al. (2012) |
| | Quantidade de óxido de cálcio (CaO) adicionado no tanque de calagem | 0,5-0,8 kg/TC | Ribeiro (2015) Honig (1953) |
| | Temperatura de saída do caldo diluído (depois do segundo aquecedor) | 105°C | Ribeiro (2015) |
| Decantador | Temperatura de operação | 97°C | Ensinas (2008) |
| | Concentração de sólidos no lodo (sólidos solúveis e insolúveis) | 9,0% | Bonomi et al. (2012) |
| | Eficiência da decantação dos sólidos insolúveis | 99,7% | Bonomi et al. (2012) |
| | Retenção de sólidos (eficiência) | 70% (média) | Ribeiro (2015) |
| | Umidade da torta | 75-80% | Castro e Andrade (2006) |
| | Perda de açúcar na torta em relação ao lodo | 1,8-2,0% | Castro e Andrade (2006) |
| | Adição de bagacilho no lodo | 6-8 kg/TC | Castro e Andrade (2006) |
| | Adição de água no filtro | 30 kg/TC | Elia Neto (2012) |
| Concentração | Temperatura de operação | 115°C | Chieppe Junior(2012) |
| | Brix de saída do caldo | 20°Brix | Chieppe Junior(2012) |
| Fermentação | Temperatura de operação | 30 °C | Vasconcelos (2011) |
| | Rendimento de fermentação | 90% | Furlan (2016) |
| Destilação | Pureza do etanol hidratado | 93,5% | Furlan et al. (2015) |
| | Pureza do etanol anidro | 99,3% | Furlan et al. (2015) |
| Cogeração | Temperatura do vapor de 65 bar | 485 °C | Oliveira et al. (2018) |
| | Eficiência da caldeira 65 bar / base PCI | 86 % | Dias et al. (2013) |
| | Eficiência das turbinas isoentrópicas | 80 % | Oliveira et al. (2018) |
| | Eficiência do gerador de energia elétrica | 95.8 % | Oliveira et al. (2018) |
| Calor de combustão molar - Celulose | | -2804,2 kJ/mol | Green an Perry(2007) |
| Calor de combustão molar - Hemicelulose | | -2170,9 kJ/mol | Green an Perry(2007) |
| Calor de combustão molar – Lignina | | -5243 kJ/mol | Green an Perry(2007) |
| Calor de combustão molar – Metano | | -802,9 kJ/mol | Green an Perry(2007) |
| Produção de etanol de segunda-geração | | | |
| Fração de celulose no bagaço de cana-de-açúcar | | 44,3 m/m % | Rocha et al. (2012) |
| Fração de hemicelulose no bagaço de cana-de-açúcar | | 26,6 m/m % | Rocha et al. (2012) |
| Fração de lignina no bagaço de cana-de-açúcar | | 26,2 m/m % | Rocha et al. (2012) |
| Fração de cinza no bagaço de cana-de-açúcar | | 2,9 m/m % | Rocha et al. (2012) |

Tabela 4.2: Principais parâmetros adotados nas simulações (continuação)

| | | | |
|--|---|---|------------------------|
| Pré- tratamento | Temperatura de operação | 195 °C | Mori (2015) |
| | Fração de sólidos | 20% w/w | Silva (2015) |
| | Tempo de retenção hidráulica | 10 min | BVC (2016) |
| | Conversão da hemicelulose para a xilose | 46,53 % | Oliveira et al. (2018) |
| | Conversão da celulose para a glicose | 8,1 % | Oliveira et al. (2018) |
| | Pressão de operação | 15,1 atm | Oliveira et al. (2018) |
| | Fração de sólidos | 20% | Ximenes et al. (2017) |
| Hidrólise | Temperatura de operação | 50 °C | Oliveira et al. (2018) |
| | Fração de sólidos | 15 % w/w | Oliveira et al. (2018) |
| | Tempo de batelada | 48 h | Oliveira et al. (2018) |
| | Conversão da celulose | 75 % | Oliveira et al. (2018) |
| | Carga de enzima | 15 FPU/g _{celulose} | Oliveira et al. (2018) |
| Fermenta- ção de pentoses | Concentração final de xilose | 60 g/l | Milessi (2017) |
| | Temperatura | 33°C | Milessi (2017) |
| | Conversão | 92% | Milessi (2017) |
| | Tempo de retenção hidráulica | 5,4 h | Milessi (2017) |
| Biodigestão de pentoses | Conversão | 74% | Ribeiro et al. (2017) |
| | Carga Orgânica | 4,8 kg _{DQO} /(m ³ d) | Ribeiro et al. (2017) |
| | Fração molar do metano no biogás | 60% | Wilkie et al. (2000) |
| Filtros do processo | | 50 m/m % | Longati et al. (2018) |

* Todos os dados de porcentagem estão em base mássica.

4.2.3 Software e modelagem matemática

O software utilizado está descrito no item 3.1.1. e a modelagem matemática esta descrita no tem 3.2. Informações detalhadas sobre as equações implementadas para descrever a biorrefinaria podem também serem encontradas em Furlan et al., (2012), nas informações complementares de Furlan et al., (2016), e no apêndice de Furlan (2016).

4.2.4 Premissas econômicas

Os custos de capital (CAPEX) da unidade de produção de etanol 1G foram baseados em Junqueira et al. (2017) e Pinto (2010); informações adicionais foram fornecidas por especialistas (via comunicação pessoal). Para o etanol 2G, os principais custos do equipamento foram estimados a partir de informações industriais (comunicação pessoal) e dados reportados na literatura (Humbird et al., 2011), utilizando fatores de escala quando necessário. O custo operacional (OPEX) foi baseado no custo das matérias-primas e em Peters e Timmerhaus (1991). Foram considerados os preços da Tabela 3.4 para os produtos químicos, matérias-primas e produtos utilizados nesta análise. A Tabela 3.4 também apresenta as premissas econômicas consideradas para este estudo acrescida da premissa que o prazo de construção do projeto é de 2 anos e a cotação base da moeda em 2017, expressa em R\$ / US\$.

O preço mínimo de venda do etanol (MESP – *Minimum Ethanol Selling Price*, item 3.3.1.3) para todas as configurações de biorrefinarias foi calculado e corresponde ao valor presente líquido (VPL) igual a zero (Equação 3.10). Além do MESP do etanol 1G e das duas configurações de processo 1G2G serem calculados, o custo marginal do etanol 2G para cada uma das duas configurações de processo 1G2G foi calculado, usando os mesmos custos. Este custo marginal do etanol 2G foi obtido subtraindo-se os custos para o caso base (1G) usando a Equação 4.1, conforme descrito por Macrelli et al. (2012).

$$P_{2G}^i = \frac{F_{1G+2G} \times P_{1G+2G}^i - F_{1G} \times P_{1G}^i}{F_{1G+2G} - F_{1G}} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde P_{2G}^i é a contribuição de custo do item i no custo marginal do etanol 2G; P_{1G+2G}^i e P_{1G}^i são as contribuições de custo do item i na MESP de cada processo; F é o fluxo de etanol em cada processo. Portanto, o custo marginal para o etanol 2G é a razão entre a diferença dos custos 1G2G e os custos 1G e o aumento do fluxo de etanol.

4.2.5 Métricas do processo

Como o presente estudo de caso é baseado em processos 1G2G integrados, os fluxos provenientes das seções 1G e 2G são misturados e concentrados para atender a especificação necessária antes de serem enviados para a unidade de fermentação (ou seja, sacarose e glicose são fermentados simultaneamente em etanol). Assim, parece razoável focar a análise no processo 2G, especialmente nas variáveis de processo que impactam significativamente o desempenho econômico do processo que ainda não estão estabelecidas na prática industrial. Assim, um subconjunto de variáveis foi escolhido para ser considerado na análise de viabilidade econômica. A seleção das variáveis-chave do processo foi feita por meio da análise de sensibilidade local, definida pela Equação 3.11 (item 3.3.2.1).

4.2.6 Análise Técnica Econômica Reversa

Neste trabalho, as janelas de operação foram geradas utilizando-se análise técnica econômica reversa (ATER)(Furlan et al., 2016). O conceito essencial dessa técnica é fazer o ATE de forma reversa: ao invés de avaliar a viabilidade econômica de uma condição operacional específica para uma configuração de processo predefinida, com base em simulações em toda a fábrica que foram executadas anteriormente à análise econômica, o ATE é usado para obter valores-alvo para as principais variáveis do processo (previamente selecionadas pela análise de sensibilidade). Agrupando este conjunto de

valores de destino para as variáveis de processo, é gerada uma janela de operação viável. Assim, os objetivos a serem perseguidos para alcançar a viabilidade econômica podem ser delineados. Para facilitar a visualização das regiões viáveis, as três variáveis com maior influência são escolhidas para a ATER, com todas as outras mantidas constantes. A metodologia ATER é descrita em detalhes no item 3.3.2.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Estudo do caso base

O caso base é uma unidade industrial típica brasileira que tem a capacidade de processar quatro milhões de toneladas de cana por ano (aproximadamente 833 toneladas/h durante 232 dias/ano com 86,5% de tempo útil) (CONAB, 2013) e 50% da palha que é gerada no campo.

O caso base 1G que foi implementado produz 74,12 m³/h de etanol anidro (88,95 litros/tonelada de cana-de-açúcar). Este valor é comparável às destilarias autônomas “médias” existentes no Brasil que, de acordo com Junqueira et al. (2017), produzem 85,2 litros/tonelada de cana-de-açúcar. Adicionalmente, uma produção de energia elétrica de 180,3 MW é alcançada, o que corresponde a um excedente de 155 MW, após suprir as demandas do processo. Essa configuração é comparável a outros resultados na literatura, com algumas pequenas diferenças relacionadas às premissas do processo feitas em cada estudo de caso. Esses resultados são convertidos em um preço mínimo de venda de etanol (tradução para o termo em inglês é *Minimum Ethanol Selling Price* - MESP) de 471,3 USD / m³, próximo ao preço médio de venda do etanol anidro de 471,2 USD/m³ (preço médio de 10 anos corrigido pela inflação do mesmo período no Brasil, o índice utilizado foi o Índice Geral de Preços do Mercado / IGP-M), indicando que este é um processo viável. Como esperado, a principal contribuição para o custo do etanol 1G é a matéria-prima (cana-de-açúcar), seguida pelos custos de capital (CAPEX), conforme demonstrado na Figura 4.1A.

É importante notar que embora a planta em questão seja uma planta autônoma 1G (produção de etanol e eletricidade) e não uma planta anexa 1G (produção de etanol, açúcar e eletricidade), ainda assim os resultados foram positivos (viáveis economicamente) para o processo 1G. Caso a planta fosse anexa, a viabilidade dessa planta estaria ainda mais em evidência, uma vez que a planta anexa tem uma maior flexibilidade de produção e,

por isso, pode direcionar o mix da produção para o produto que tiver com maior valor de venda.

Observa-se na Figura 4.1B que, para o processo integrado de produção de etanol 1G2G com a fração C5 sendo fermentada, foi possível aumentar a produção de etanol em 23,5% em relação ao processo 1G. Assim, para o mesmo processamento de cana, foi possível obter uma produção de 109,9 litros/tonelada de cana. Nesse caso, 62,0% do bagaço foi desviado da produção de vapor para o processo 2G, o que levou a uma redução de 49,9% na produção de energia elétrica. Essa alta fração de bagaço desviado para etanol 2G foi processada usando altas frações de sólidos em duas etapas críticas do processo 2G: 20% e 15% nos reatores de pré-tratamento e hidrólise, respectivamente. O uso de subprodutos, principalmente lignina, como combustível para a caldeira, é uma característica essencial do processo (Figura 4.1C). O MESP combinado obtido neste caso foi de 566,07 USD / m³. A cana-de-açúcar permanece como a principal contribuição de custo no processo combinado 1G-2G de acordo com a Figura 4.1A.

Para o segundo caso do processo integrado de produção de etanol 1G2G, no qual a fração C5 é biodigerida (mantendo o mesmo processamento de cana), foi possível aumentar a produção de etanol em 24,5%, uma produção equivalente a 110,7 litros/tonelada de cana, como mostra a Figura 4.1B. Nesse caso, 88,7% do bagaço foi desviado da produção de vapor para o processo 2G, o que levou a uma redução de 50,7% na produção de energia elétrica. Neste caso, a alta fração de bagaço desviado para etanol 2G também foi possível devido às altas frações de sólidos nas etapas principais (pré-tratamento e hidrólise), reduzindo assim a demanda de energia para a concentração do hidrolisado 2G antes da fermentação. Foi também devido ao uso de subprodutos como combustíveis, principalmente biogás e biomassa não hidrolisada, como combustível para a caldeira (Figura 4.1C). Ao substituir o material lignocelulósico na caldeira, os subprodutos permitem que uma quantidade maior desse material seja desviada para o processo 2G. O MESP combinado obtido neste caso foi de 615,74 USD/m³. A contribuição de custo da cana-de-açúcar continua sendo a principal para este processo 1G2G.

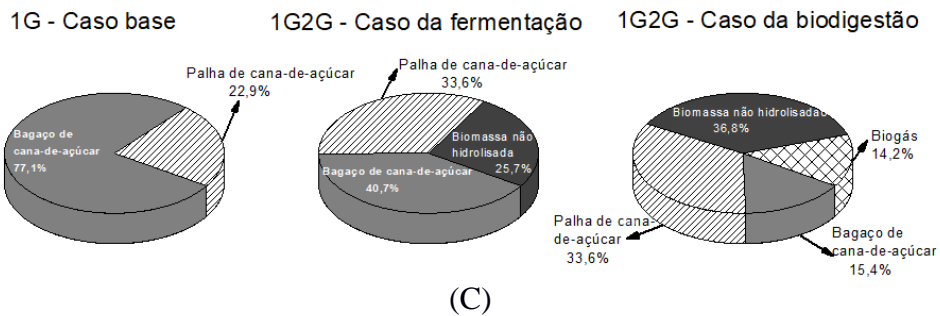
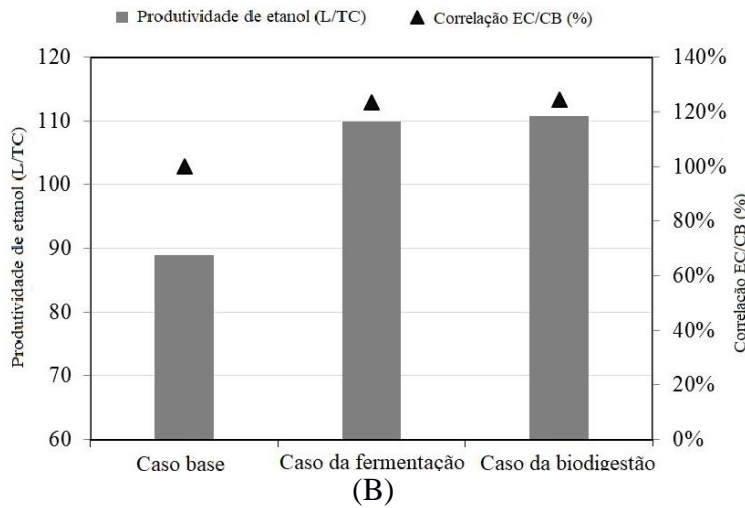
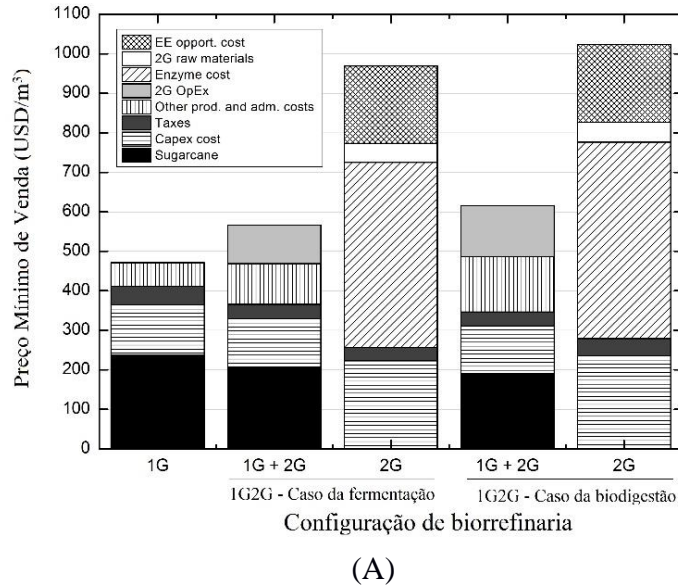


Figura 4.1: (A) Contribuições de custo para o caso base 1G, para o integrado 1G2G para fermentação de xilose e para o integrado 1GG para biodigestão de xilose. Os somatórios das contribuições de custo são iguais a MESP para etanol 1G e 1G2G, e igual ao Custo Marginal para o etanol 2G. (B) Produtividade do etanol para o caso base (CB), para o 1G2G integrado com fermentação de xilose e com biodigestão de xilose (Estudos de caso, BC) e razões de produtividade (EC/CB). (C) Composição do combustível de caldeira em base energética para o caso base e para os estudos de caso.

Se apenas o setor 2G for considerado separadamente para as duas configurações da biorrefinaria, a principal contribuição para os custos é proveniente da enzima, seguida pelo custo de capital e pelo custo de oportunidade da energia elétrica, conforme mostrado na Figura 4.1A. Este resultado é importante para apoiar a tomada de decisão sobre a agregação de um processo 2G às plantas 1G existentes. O aumento da participação do custo enzimático no OPEX geral para o caso de biodigestão C5 (vide Figura 4.1A) deve-se à maior disponibilidade de biomassa pré-tratada para hidrólise, uma vez que a energia fornecida pelo biogás substitui a demanda de bagaço pelas caldeiras.

4.3.2 Métricas do processo

Um subconjunto de variáveis foi escolhido como variáveis chave para a análise de viabilidade econômica. As variáveis escolhidas são aquelas variáveis consideradas chaves das etapas de processamento da celulose (hidrólise) e da hemicelulose (fermentação ou biodigestão, dependendo do cenário). Essas variáveis chave traduzem a performance daquela etapa de processamento. Para a etapa de hidrólise da biomassa, as variáveis selecionadas para a aplicação da metodologia ATER foram: rendimento de hidrólise da celulose, carga enzimática, tempo de reação e fração mássica de sólidos para os dois casos estudados. Para o processamento da fração C5 (fermentação ou biodigestão), as métricas escolhidas foram o tempo de reação e o rendimento de C5 ao produto (para os processos correspondentes). A metodologia descrita em Furlan et al. (2016) aconselha que apenas três variáveis sejam analisadas simultaneamente para facilitar a visualização dos resultados. Como seis variáveis de processo foram inicialmente escolhidas, uma análise de sensibilidade local foi realizada para determinar aquelas com o efeito mais forte na variável final de interesse, nesse caso o VPL. A sensibilidade do processo foi avaliada no ponto de operação descrito no caso base (Tabela 4.2). Os resultados da análise de sensibilidade são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Sensibilidade específica do valor presente líquido (VPL) do processo (calculada através da Equação 3.11) em relação a seis variáveis de processo selecionadas de cada estudo de caso.

| Setor | Variável | Estudo de caso | |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Fermentação da C5 | Biodigestão da C5 |
| Hidrólise | Rendimento | 1,52 | 1,43 |
| | Carga enzimática | -1,82 | -1,59 |
| | Tempo de reação | -0,23 | -0,173 |
| | Fração de sólidos | -0,44 | -1,01 |
| Processamento da xilose | Tempo de reação | -0,0011 | -0,0110 |
| | Rendimento | 0,54 | -2,94 |

Conforme pode ser visto na Tabela 4.3, o rendimento da hidrólise da celulose, o carga enzimática e o rendimento de xilose (para fermentação C5 e biodigestão) foram as variáveis que apresentaram os efeitos mais fortes sobre o VPL. Isso significa que essas são as variáveis mais sensíveis e que mais influenciam no VPL. Dessa forma, essas foram as métricas escolhidas para a aplicação da metodologia ATER.

É importante notar que, para o caso da biodigestão, o rendimento de xilose em biogás mostra um efeito negativo no processo VPL, um resultado inesperado. Isso acontece porque a energia fornecida pelo biogás queimado na caldeira (o sistema de cogeração) permite que uma quantidade maior de material lignocelulósico seja desviado para o processo 2G. Com mais material lignocelulósico disponível, o investimento nos setores de pré-tratamento e hidrólise aumentam. Além disso, o investimento no setor de cogeração também aumenta. O aumento no fluxo da produção de etanol 2G exige vapor adicional para a etapa de destilação (o caldo produzido no processo 2G tem baixo teor de açúcar em comparação com o processo 1G). Tudo isso contribui para uma diminuição no VPL do processo. Logo, quanto maior o rendimento da biodigestão, menor o VPL (ao menos localmente).

A Tabela 4.4 apresenta a decomposição dos custos de investimento e operação do processo. Observa-se que o estágio de cogeração é responsável pela maior parte do CAPEX para ambos os casos estudados (Tabela 4.4). Portanto, existe um trade-off entre a receita da maior produção de etanol e o custo adicional de investimento nos sistemas de pré-tratamento, hidrólise e cogeração. Nas condições operacionais do caso base, o impacto negativo do custo de investimentos sobre o VPL é maior que o impacto positivo

do aumento da produção de etanol, levando ao efeito negativo do rendimento de C5 nesse caso nessas condições operacionais.

Tabela 4.4: Principais processos e resultados econômicos da análise técnico-econômica dos estudos de caso de base.

| Parâmetro | Caso base 1G | Fermentação da C5 | Biodigestão da C5 |
|---|--------------|-------------------|-------------------|
| Capacidade (Mi TC ^a /ano) | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Produtividade do etanol (L/TC) | 88,95 | 109,9 | 110,7 |
| Eletricidade (MW) | 155 | 77,7 | 76,4 |
| <i>Investimento industrial</i> | | | |
| Total (US\$ × 10 ⁶) | 404,9 | 455,5 | 478,5 |
| Setor de recepção, extração e evaporação (%) ^b | 10,9 | 9,03 | 8,60 |
| Fábrica de etanol (fermentação, destilação e desidratação) (%) ^b | 13,4 | 14,2 | 14,4 |
| Setor de cogeração (%) ^b | 55,7 | 41,9 | 40,1 |
| Infraestrutura administrativa, engenharia e utilidades (%) ^b | 20,0 | 16,4 | 15,9 |
| Setor de pré-tratamento e separação do liquor C5 (%) ^b | - | 10,3 | 12,0 |
| Setor da hidrólise enzimática e separação do liquor C6 (%) ^b | - | 5,86 | 7,50 |
| Processamento da C5 (%) ^b | - | 2,31 | 1,50 |
| Custo de operação anual (US\$ × 10 ⁶ /ano) | 141,2 | 207,1 | 226,6 |
| Mínimo preço de venda do etanol (US\$/m ³) | 471,3 | 566,07 | 615,74 |

^aTC significa tonelada de cana-de-açúcarcana-de-açúcar

^bpercentual investido naquele estágio em relação ao investimento industrial total

Outro resultado inesperado observado na Tabela 4.3 é o impacto negativo da fração mássica de sólidos utilizados no reator de hidrólise. O fato pelo qual isso é observado está relacionado ao alto custo da enzima no processo 2G. Para a carga enzimática considerada no caso base (15 FPU/g_{celulose}), o gasto com a enzima supera o lucro com o excedente de etanol produzido em fração mássica de sólidos elevada. Isso aconteceu porque o OPEX aumenta substancialmente com o aumento da carga da enzima. Para baixas cargas enzimáticas (por exemplo 7 FPU/g_{celulose}) ou menores preços de enzima (por exemplo 50% do preço considerado), é observado na análise de sensibilidade local um impacto positivo na fração mássica de sólidos usada no reator de (o valor obtido no caso de fermentação foi, por exemplo, +0,78). A decomposição dos custos de investimento e de operação do processo (Figura 4.1A) mostra que a enzima é responsável

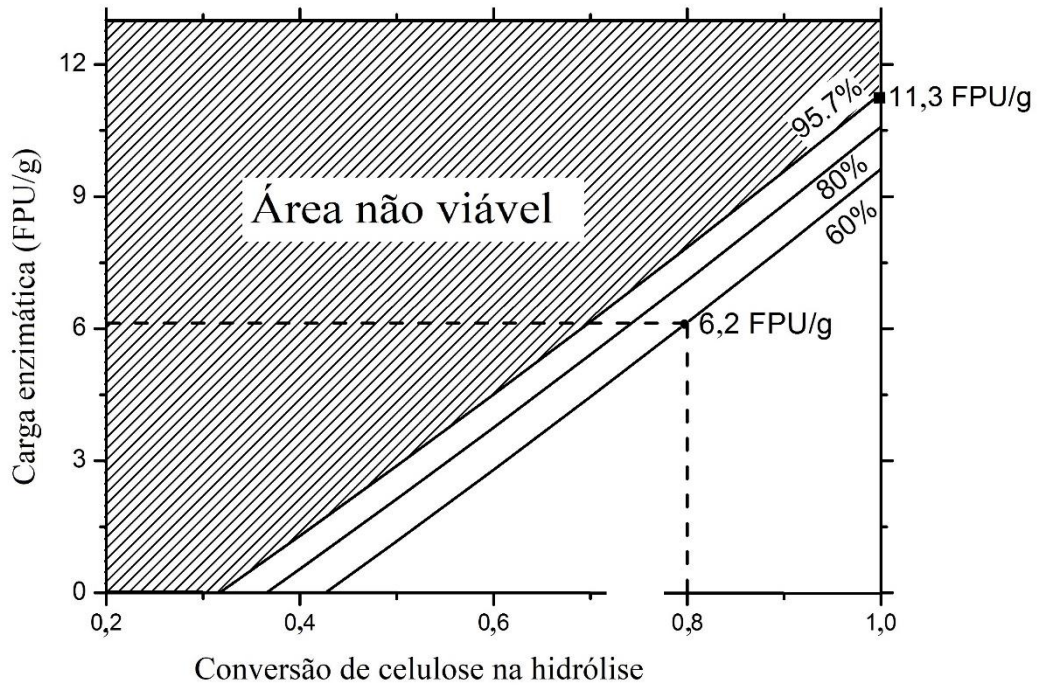
pela maior parte do OPEX no processo 2G. Portanto, existe um trade-off entre a receita da maior produção de etanol e a despesa extra nos custos de operação do processo de hidrólise. Nas condições operacionais do caso de base, o efeito do último (operação do processo) é maior do que o primeiro (aumento da produção de etanol). Portanto, a fração mássica de sólidos na etapa de hidrólise tem um efeito (local) negativo sobre o VPL.

4.3.3 Análise Técnica Econômica Reversa (ATER)

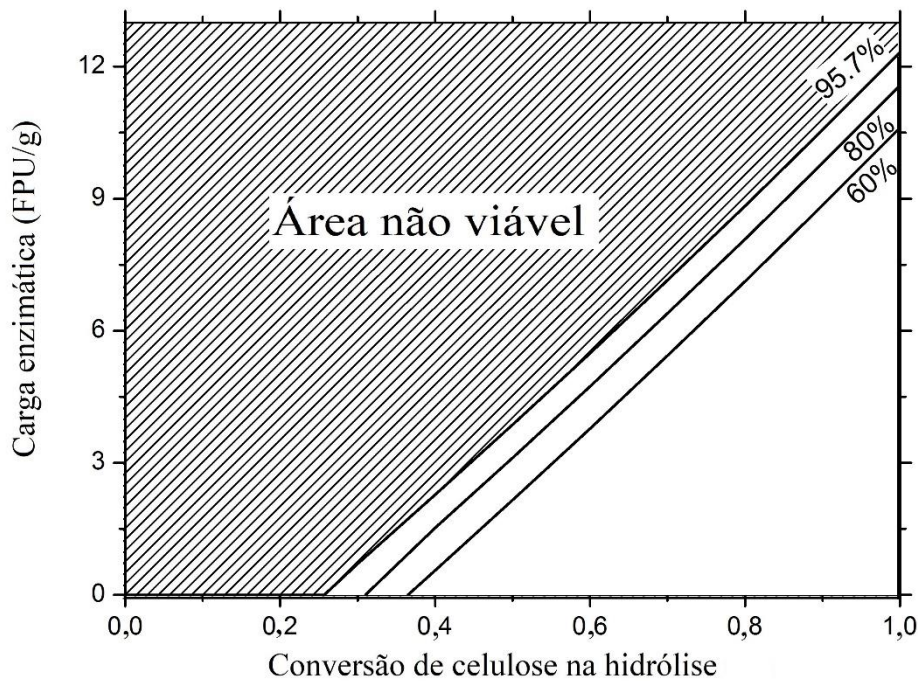
Cada métrica do processo determinada na sessão anterior foi avaliada utilizando a ATER conforme descrito na seção de Metodologia. Para ambos os casos 1G2G estudados, as curvas de viabilidade foram plotadas.

A Figura 4.2 mostra as curvas de viabilidade para a carga enzimática em função do rendimento da hidrólise da celulose, para diferentes rendimentos de fermentação da xilose (apresentados como percentagem do rendimento teórico). A fração de sólidos no reator de hidrólise foi mantida constante (15%). Na Figura 4.2A, o tempo de reação da hidrólise foi adotado em 48 h (caso base).

Pode ser visto na Figura 4.2A que existe uma carga enzimática máxima para o processo ser viável: 11,3 FPU / g de celulose, quando a conversão total de celulose em glicose é atingida e a fermentação de xilose tem 95,7% do rendimento teórico. Obviamente, estes são alvos quase inatingíveis na prática industrial. Por exemplo, se a fermentação de xilose estivesse em 60% do rendimento teórico e o rendimento de hidrólise C6 fosse 80%, um máximo de 6,2 FPU/g_{celulose} deveria ser carregado no reator (para 15% de carga de sólidos e 48 h de tempo de reação). A área hachurada representa uma região impraticável, uma vez que é limitada pela produção máxima de xilose a etanol, experimentalmente atingível (95,7% do teórico, Milessi, 2017).

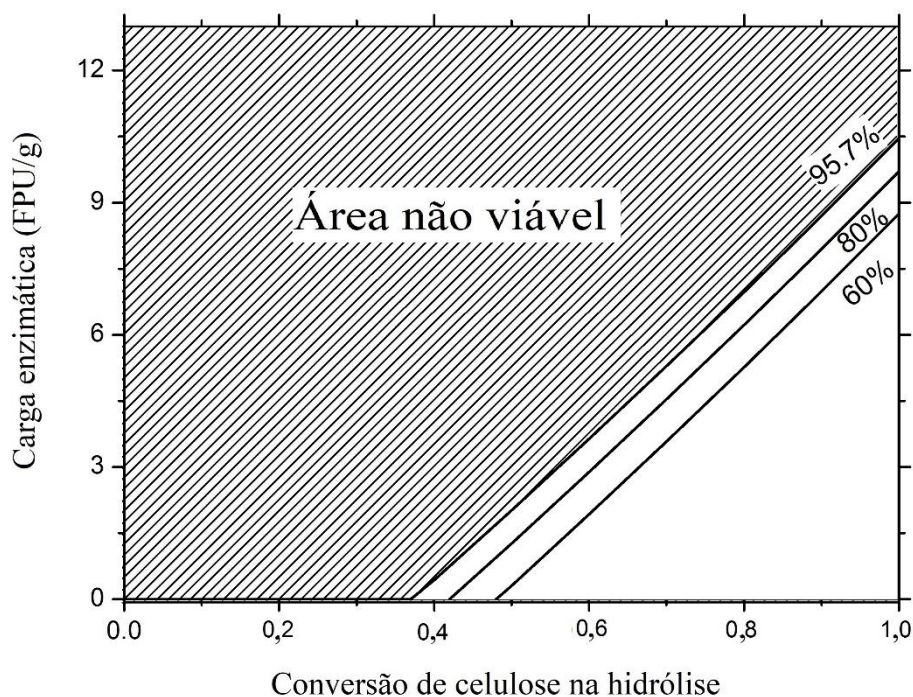


(A)



(B)

Figura 4.2: Curva de viabilidade para a carga enzimática em função da conversão do reator de hidrólise para diferentes rendimentos de reação na etapa de fermentação da xilose. A fração mássica de sólidos é fixada em 0,15. Região viável: abaixo das curvas (essas curvas representam os limites das regiões de viabilidade). A área hachurada é inviável. Os números acima das linhas de viabilidade são os rendimentos da reação de hidrólise. (A) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 48 h (B) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 24 h (C) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 72 h.



(C)

Figura 4.2 (continuação): Curva de viabilidade para a carga enzimática em função da conversão do reator de hidrólise para diferentes rendimentos de reação na etapa de fermentação da xilose. A fração mássica de sólidos é fixada em 0,15. Região viável: abaixo das curvas (essas curvas representam os limites das regiões de viabilidade). A área hachurada é inviável. Os números acima das linhas de viabilidade são os rendimentos da reação de hidrólise. (A) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 48 h (B) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 24 h (C) Tempo de reação fixo no reator de hidrólise de 72 h.

Deve ser enfatizado que, se alguma premissa econômica mudar, essas curvas irão mudar de acordo. Por exemplo, se o custo do coquetel de enzimas diminuísse, uma carga maior no reator seria economicamente viável. Se extratos enzimáticos mais eficientes fossem utilizados, o tempo de reação diminuiria, mudando novamente as curvas. Porém, recalculá-las isoeconômicas é uma tarefa simples e de baixa demanda computacional (por exemplo, a Figura 4.2A exigiu 1014 s de tempo de computação em um PC com processador AMD-FX820 de oito núcleos, 8 GB de RAM e Geforce GT 520).

As Figuras 4.2B e 4.2C exibem as mesmas curvas de viabilidade mostradas na Figura 2A, exceto pelo tempo de reação no reator de hidrólise, definido como 24 h e 72 h, respectivamente. A carga enzimática máxima de 12,3 FPU/g_{celulose} e 10,5 FPU/g_{celulose} foi obtida para os casos de hidrólise de 24h e 72h, respectivamente.

Os resultados apresentados na Figura 4.2 (A, B e C) mostram que o tempo de reação do reator de hidrólise apresenta alguma influência na viabilidade geral do

processo, mas essa influência é pequena. Esses resultados estão de acordo com os resultados da análise de sensibilidade apresentada na Tabela 4.3. devido ao baixo custo do reator considerado no presente estudo, o que diminui o impacto dessa métrica na viabilidade geral do processo.

A Figura 4.3 mostra as curvas de viabilidade para a variação da carga enzimática em função da fração mássica de sólidos do reator de hidrólise para diferentes conversões de hidrólise, um rendimento fixo de fermentação de xilose (91,8% do teórico) e um tempo de reação de hidrólise de 48 h. Pode ser visto na Figura 4.3 que o aumento da fração mássica de sólidos nem sempre tem efeitos benéficos - outro resultado inesperado. Existe um ponto máximo visível para todos os limites viáveis em torno de 22% da fração mássica de sólidos (e 11,4 FPU/g_{celulose} para o rendimento máximo de xilose). Isso se deve ao *trade-off* entre a concentração final de glicose, que aumenta com a fração mássica de sólidos, e a recuperação de açúcar no filtro (que segue o reator de hidrólise) que diminui com ele, já que nenhuma lavagem sólida é considerada neste equipamento. Finalmente, a área tracejada representa a área inviável, i. e., para carga de enzima acima de 11,4 FPU/g_{celulose}, nenhum processo viável pode ser alcançado.

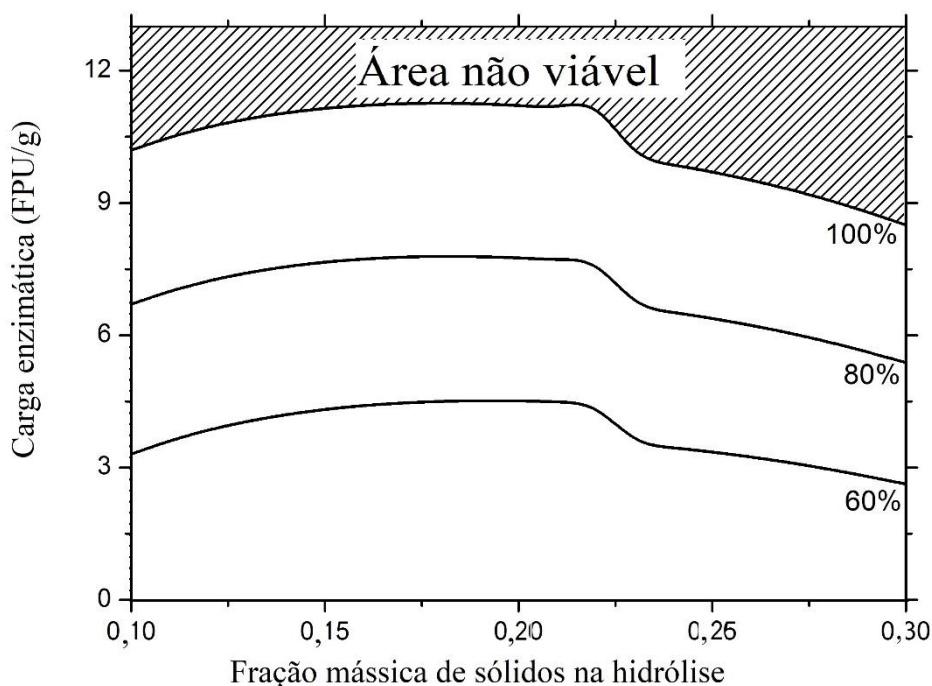


Figura 4.3: Curvas de viabilidade para a variação da carga de enzimas em em função da fração mássica de sólidos no reator de hidrólise para diferentes conversões de celulose para o caso 1G2G com fermentação da C5. A conversão da xilose é fixada em 90,5% do teórico e o tempo de reação é fixado em 48 h na etapa de hidrólise. Região viável: abaixo das curvas (limites das regiões de viabilidade). Área hachurada é inviável. Os números acima das linhas de viabilidade são a conversão de celulose.

Para um reator de hidrólise de celulose típico, para uma carga sólida de 15%, os rendimentos em torno de 60% são obtidos após 48 h (Cavalett et al. 2016) e em torno de 80% após 72h (Angarita et al., 2015, neste caso para palha de cana-de-açúcar). Inspeccionando a Figura 4.2 (A, B e C), pode ser visto que um máximo de 7 FPU/g_{celulose} deve ser usado para alcançar esta conversão. Portanto, um projeto de experimentos para explorar os efeitos da carga enzimática e da fração mássica de sólidos, por exemplo, pode explorar a região, abrangendo 10-20% de sólidos e 3-7 FPU/g_{celulose}.

É preciso salientar, mais uma vez, que esses valores se referem a custos de enzimas que não são preços reais de mercado para o processamento em escala industrial. Mas, para as equipes de P&D que tiverem essa informação disponível, seria simples recalcular e atualizar as janelas de operação viável, conforme discutido anteriormente. De qualquer forma, para uma carga enzimática usual, adotada como caso base, não se obteve rendimento de reação viável para o sistema estudado e para as premissas do cenário econômico aqui consideradas. Isso mostra a importância de aumentar a atividade enzimática ou diminuir seu custo de produção. Essas duas alternativas apareceriam como equivalentes na presente análise, uma vez que ambas resultariam em uma diminuição na contribuição do custo final da enzima no MESP, aumentando a área factível para essa métrica. Além disso, é importante ter em mente que o pré-tratamento tem uma grande influência em ambos os rendimentos. Essa influência, no entanto, não é fácil de avaliar, uma vez que os custos de capital e operação do pré-tratamento e a quantidade de açúcar perdida durante esse estágio do processo devem ser cuidadosamente avaliados.

O efeito do preço da enzima (US\$/kg) no valor presente líquido (VPL) é ilustrado na Figura 4.4 para ambos os casos estudados (fermentação e biodigestão da fração C5). Nenhuma das opções apresentou um VPL positivo para os casos de base, embora o caso de fermentação tenha sido superior ao da biodigestão. No entanto, apesar das rigorosas premissas econômicas utilizadas, a Figura 5.4 mostra que há espaço para melhoria da viabilidade econômica do etanol 2G, reduzindo os custos com enzimas, por exemplo (uma redução de 54% no preço da enzima para o caso de fermentação e de 78% no preço da enzima para o caso de biodigestão resultam em um VPL positivo). Vale lembrar que o mesmo efeito pode ser conseguido aumentando a atividade enzimática (FPU/g de enzima) em 217 e 450%. Cita-se, a título de exemplo, as diferentes atividades enzimáticas apresentadas por enzimas de diferentes gerações e de diferentes fabricantes (Accellerase 1500, 60 FPU/g de enzima e Cellic CTEC-2, ~200 FPU/g de enzima). Por esta razão, é necessário melhorar ainda mais a eficiência dos coquetéis enzimáticos, a fim de reduzir

os custos de produção e aumentar os rendimentos de hidrólise. A contribuição do custo da enzima no etanol 2G tem sido relatada na literatura (Klein-Marcuschamer et al., 2012; Rocha-Martín et al., 2017).

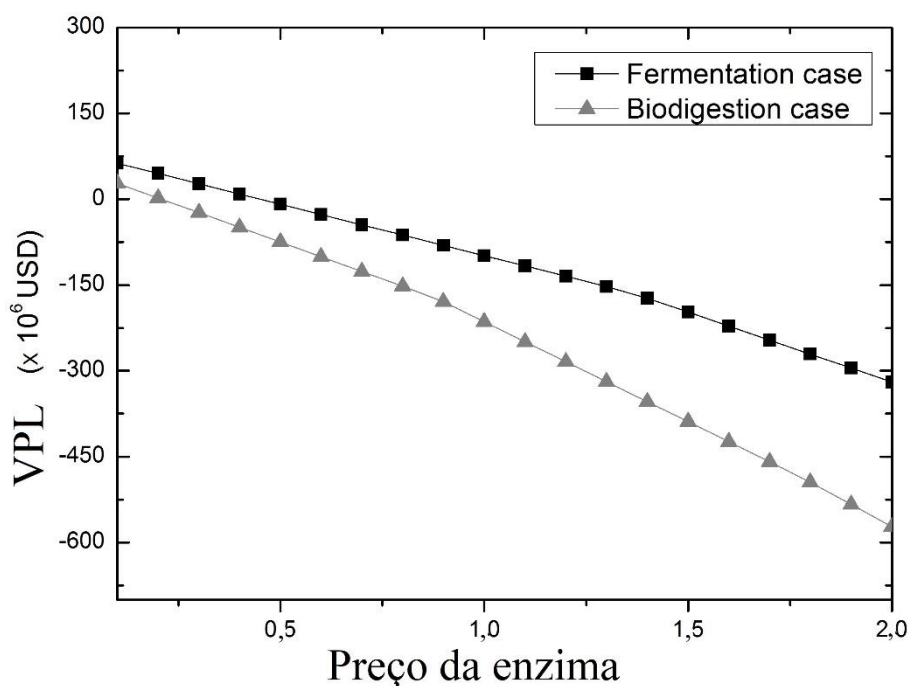


Figura 4.4: Impacto da variação do preço da enzima no valor presente líquido (VPL). Caso Base: Preço da enzima de 1,52 USD/kg que representa 1,0 (para referência)

A Figura 4.5 mostra as curvas de viabilidade para a variação da carga enzimática em função da fração mássica de sólidos no reator de hidrólise para diferentes rendimentos de hidrólise, um rendimento fixo (74,1% do teórico) para a biodigestão de xilose (Ribeiro et al., 2017), e um tempo de reação de hidrólise de 48 h. Similarmente ao observado para o caso da fermentação de xilose, pode ser visto na Figura 4.5 que o aumento da fração mássica de sólidos na hidrólise nem sempre é benéfico. Existe um ponto máximo visível para todos os limites possíveis, cerca de 16% da fração mássica de sólidos (e 7,7 FPU / g de celulose para a conversão máxima de xilose). A explicação para esse comportamento é a mesma do caso da fermentação xilose: isso ocorreu devido ao trade-off entre a concentração final de glicose, que aumenta com a fração mássica de sólidos, e a recuperação de açúcar no filtro, que diminui com a mesma.

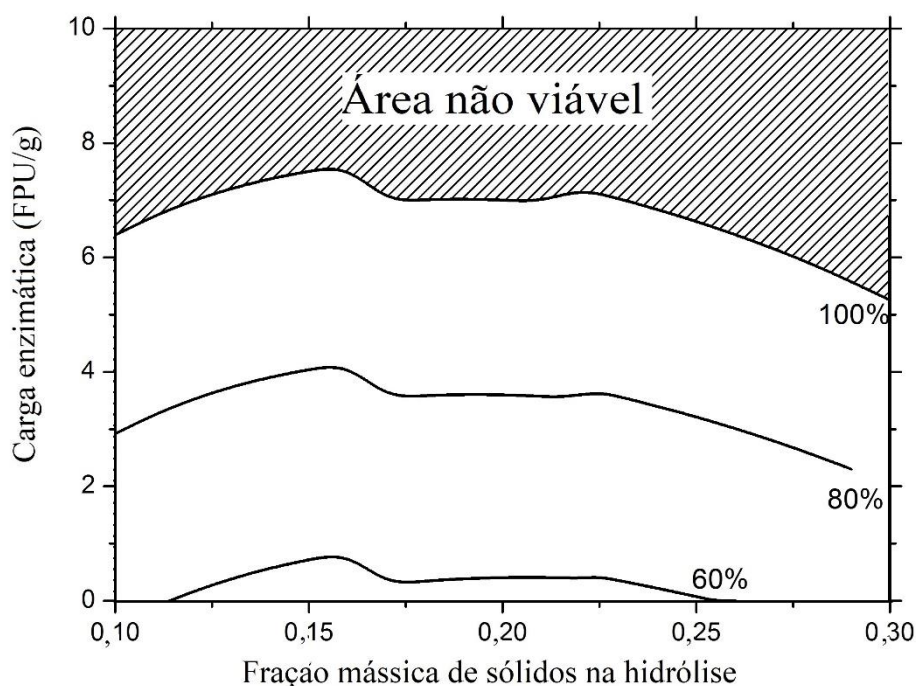


Figura 4.5: Curvas de viabilidade para a variação da carga de enzimas em função da fração mássica de sólidos no reator de hidrólise para diferentes conversões de celulose para o caso de biodigestão. A conversão da xilose é fixada em 74% e o tempo de reação é fixado em 48 h no passo de hidrólise. Região viável: abaixo das curvas (limites das regiões de viabilidade). Área hachurada é inviável. Os números acima das linhas de viabilidade são a conversão de celulose.

Um ponto de inflexão é observado nas curvas da Figura 4.5 (cerca de 16,0% de fração de sólidos). Isto é devido a razões de processo. À medida que a fração mássica de sólidos no reator de hidrólise aumenta, sua temperatura também aumenta (uma vez que o bagaço pré-tratado está a 80 ° C). A 16% da fração mássica de sólidos, a temperatura da corrente de entrada do reator excede 50 ° C e, portanto, esta corrente que, para frações menores de sólidos é aquecida passa a ser resfriada antes de entrar no reator de hidrólise. Essa e outras alterações semelhantes no fluxograma do processo causam as inflexões nessas curvas.

A Figura 4.5 também mostra que a influência da fração mássica de sólidos no reator de hidrólise para valores acima de 22% tem um efeito negativo sobre a viabilidade econômica do processo. De fato, nesta região todo o bagaço é desviado para o processo 2G, e uma maior quantidade de etanol 2G é produzida. O hidrolisado proveniente do setor 2G apresenta baixo teor de açúcar. Conseqüentemente, mais vapor é necessário para suprir a demanda de energia da planta, principalmente no estágio de destilação. Portanto, o sistema de cogeração é afetado e o investimento nesse setor aumenta. No trade-off entre

a quantidade de etanol produzido (que aumenta com a maior quantidade de material lignocelulósico disponível) e o investimento no sistema de cogeração (que também aumenta), a tendência resultante é que não vale a pena tentar aumentar a carga de sólidos acima de 22%.

4.4 CONCLUSÃO

A metodologia proposta pode auxiliar na implementação industrial da produção de etanol 1G-2G. Para o estudo de caso considerado, foi possível verificar que tanto a hidrólise da celulose quanto o tempo de reação da xilose (fermentação e biodigestão) não foram tão importantes quanto o esperado inicialmente. Por outro lado, a fração mássica de sólidos no reator de hidrólise, apesar de não mostrar um grande valor nos testes de análise de sensibilidade local, teve uma importante influência não monotônica no processo: acima de determinados valores de fração de sólidos, houve um impacto negativo na viabilidade (acima de 22% para o 1G2G em que a xilose é fermentada e acima de 16% para o 1G2G em que a xilose é biodigerida). O estudo também mostrou que há espaço para melhorias em direção à viabilidade econômica, reduzindo os custos com enzimas.

4.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Apoio e Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo) processos 2015/11468-9 e 2016/10636-8, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

4.6 REFERÊNCIAS

- [1] Angarita, J.D., Souza, R.B.A., Cruz, A.J.G., Biscaia Jr, E.C., Secchi, A.R., 2015. Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw. *Biochem. Eng. J.* 104, 10-19.
- [2] Buffo, M.M., Corrêa, L.J., Esperança, M.N., Cruz, A.J.G., Farinas, C.S., Badino, A.C., 2016. Influence of dual-impeller type and configuration on oxygen transfer, power consumption, and shear rate in a stirred tank bioreactor. *Biochem. Eng. J.* 114, 130-139.
- [3] Cavalett, O., Chagas, M.F., Junqueira, T.L., Watanabe, M.D.B., Bonomi, A., 2017. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. *Ind. Crops Prod.* 106, 31–39.

- [4] Cepea - Center of Advanced Studies in Applied Economy (2015). Ethanol prices <<http://cepea.esalq.usp.br/etanol/>> (Accessed 17 February 2017).
- [5] Chang, J., Cheng, W., Yin, Q., Zuo, R., Song, A., Zheng, Q., Wang, P., Wang, X., Liu, J., 2012. Effect of steam explosion and microbial fermentation on cellulose and lignin degradation of corn stover. *Bioresour. Technol.* 104, 587-592.
- [6] Cherubini, F., Strømman, A.H., 2010. Production of Biofuels and Biochemicals from Lignocellulosic Biomass: Estimation of Maximum Theoretical Yields and Efficiencies Using Matrix Algebra. *Energy Fuels* 24, 2657-2666.
- [7] Conab (Companhia Nacional de Abastecimento in portuguese or National Supply Company in English) (2013). Profile of the sugar and ethanol sector in Brazil (in portuguese). http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_04_30_11_58_18_perfil_setor_sucroalco_edicao_10-11.pdf Accessed in 20 February 2017
- [8] Corrêa, L.J., Badino, A.C., Cruz, A.J.G., 2016. Mixing design for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse: methodology for selection of impeller configuration. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 39, 285 – 294.
- [9] Dantas, G.A., 2013. Investment alternatives for the sugar-energetic sector for exploitation of sugarcane bagasse and straw (in Portuguese). PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil.
- [10] Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Jesus, C.D.F., Rocha, G.J.M., Pradella, J.G.C., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2011. Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production? *Bioresour. Technol.* 102, 8964-8971.
- [11] Dias, M.O.S., Junqueira, T. L., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2013. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. *Fuel Process. Technol.* 109, 84-89.
- [12] Dias, M.O.S., Junqueira, T.L., Cavalett, O., Cunha, M.P., Jesus, C.D.F., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2012. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresour. Technol.* 103, 152-161.
- [13] Furlan, F.F., 2016. Metodologia para guiar o desenvolvimento e implementação industrial de novas tecnologias unindo engenharia econômica e Engenharia de (bio)processos e sistemas : aplicação à produção de etanol de segunda geração. (in Portuguese). Ph.D Thesis, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil.
- [14] Furlan, F.F., Costa, C.B.B., Fonseca, G.C., Soares, R.P., Secchi, A.R., Cruz,

- A.J.G., Giordano, R.C., 2012. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Comput. Chem. Eng.*, 43, 1-9.
- [15] Furlan, F.F., Costa, C.B.B., Secchi, A.R., Woodley, J.M., Giordano, R.C., 2016. Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools To Attain Process Target Values. *Industr. Engin. Chem. Res.* 55, 9865-9872.
- [16] Furlan, F.F., Tonon Filho, R., Pinto, F.H.P.B., Costa, C.B.B., Cruz, A.J.G., Giordano, R.L.C., Giordano, R.C., 2013. Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible?. *Biotechnol. Biofuels*, 6, 142.
- [17] Gnansounou, E., Vaskan, P., Pachón, E.R., 2015. Comparative techno-economic assessment and LCA of selected integrated sugarcane-based biorrefineries. *Bioresour. Technol.* 196, 364-375.
- [18] Green, D.W., Perry, R.H., 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, eight ed. McGraw-Hill, New York.
- [19] Hahn-Hägerdal, B., Galbe, M., Gorwa-Grauslund, M., Liden, G., Zacchi, G., 2006. Bioethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends Biotechnol.* 24, 549-556.
- [20] Humbird, D., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., Aden, A., Schoen, P., Lukas, J., Olthof, B., Worley, M., Sexton, D., Dudgeon, D., 2011. *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover*. NREL/TP-5100-47764. Golden, CO. National Renewable Energy Laboratory.
- [21] Junqueira, T.L., Chagas, M.F., Gouveia, V.L.R., Rezende, M.C.A.F., Watanabe, M.D.B., Jesus, C.D.F., Cavalett, O., Milanez, A.Y., Bonomi, A., 2017. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. *Biotechnol. Biofuels* 10, 1-12.
- [22] Klein-Marcuschamer, D., Oleskowicz-Popiel, P., Simmons, B.A., Blanch, H.W., 2011. The Challenge of Enzyme Cost in the Production of Lignocellulosic Biofuels. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 1083-1087.
- [23] Macrelli, S., Mogensen, J., Zacchi, G., 2012. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. *Biotechnol. Biofuels* 5, 22.
- [24] Milessi, T.S., 2017. Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente

modificada imobilizadas (*in Portuguese*). PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.

- [25] Moraes, B.S., Junqueira, T.L., Pavanello, L.G., Cavalett, O., Mantelatto, P.E., Bonomi, A., Zaiat, M., 2014. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Appl Energy* 113, 825–835.
- [26] Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K., 2010. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 578-597.
- [27] Ng, D.K.S., 2010. Automated targeting for the synthesis of an integrated biorefinery. *Chem. Eng. J.* 162, 67-74.
- [28] Oliveira, C.M., Pavão, L.V., Ravagnani, M.A.S.S., Cruz, A.J.G., Costa, C.B.B., 2018. Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. *Appl. Energy.* 213, 520-539.
- [29] Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., 1991. *Plant design and economics for chemical engineers*. New York : McGraw-Hill.
- [30] Pinto, F.H.P.B., 2010. Cellulosic ethanol: a study of economic and financial viability (*in Portuguese*). Masters thesis, Universidade de São Paulo, Brazil.
- [31] Ribeiro, F.F., Passos, F., Gurgel, L.V.A., Baêta, B.E.L., Aquino, S.F., 2017. Anaerobic digestion of hemicellulose produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. *Sci. Total Envir.* 584-585, 1108-1113.
- [32] Rocha, G. G.J.M., Gonçalves, A.R., Oliveira, B.R., Olivares, E.G., Rossell, C.E.V., 2012. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Ind Crops Prod I.* 35, 274-279.
- [33] Rocha-Martín, J., Martínez-Bernal, C., Pérez-Cobas, Y., Reyes-Sosa, F.M., García, D.G., 2017. Additives enhancing enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 244, 48-56.
- [34] Santos-Rocha, M.S.R., Pratto, B., de Sousa, R., Almeida, R.M.R.G., Cruz, A.J.G., 2017. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. *Bioresour. Technol.* 228, 176–185.
- [35] Seabra, J.E.A., Tao, L., Chum, H.L., Macedo, I.C., 2010. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass Bioenergy* 34, 1065-1078.

- [36] Soares, R.P., Secchi, A.R., 2003. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. *Comput. Aided Chem. Eng.* 14, 947-952.
- [37] UDOP - Union Of Biofuel Producers. (2015). Sugarcane prices. <http://udop.com.br/cana/tabela_consecana_saopaulo.pdf> (Accessed 17 November 2017).
- [38] VRTech. (2005). www.vrtech.com.br. Accessed 20 November 2017
- [39] Walter, A., Ensinas, A.V., 2010. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues. *Energy* 35, 874-879.
- [40] Wilkie, C., Riedesel, K.J., Owens, J.M., 2000. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass Bioenergy*. 19, 63-102.
- [41] Ximenes, E., Farinas, C.S., Kim, Y., Ladish, M.R., 2017. Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production, in: Ruiz, H., Hedegaard Thomsen ,M., Trajano, H. (Eds), *Hydrothermal Processing in Biorefineries*, Springer, Cham, pp.181-205.
- [42] Zanin, G.M., Santana, C.C., Bon, E.P.S., Giordano, R.L.C., Moraes, F.F., Andrieta, S.R., Carvalho Neto, C.C., Macedo, I.C., Fo, D.L., Ramos, L.P., Fontana, J.D., 2000. Brazilian bioethanol program. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 84, 1147-1163.

CAPÍTULO 5 - AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA EM BIORREFINARIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR POR MEIO DE UMA PERSPECTIVA TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL

Neste capítulo, a inclusão da digestão anaeróbia (DA) da vinhaça em unidades com e sem separação de fases para biorrefinarias 1G e 1G2G de cana-de-açúcar foram avaliadas utilizando métricas técnicas, econômicas e ambientais.

5.1 INTRODUÇÃO

Dentre os biocombustíveis renováveis, o etanol tem destaque no cenário mundial. O etanol é produzido principalmente em fábricas que utilizam apenas uma matéria-prima proveniente de culturas alimentícias, como milho, trigo e cana-de-açúcar (Cherubini, 2010). Uma exceção são as indústrias a partir de cana-de-açúcar brasileiras, onde o etanol pode ser um subproduto em uma destilaria anexa; nestas indústrias o açúcar é o principal produto. Embora haja preocupações com relação à sustentabilidade e à concorrência dos biocombustíveis com as culturas alimentares, de acordo com o Ricardo Dornelles, que ocupou o cargo de Diretor do Departamento de Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas e Energia na Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis por 11 anos (deixou o cargo em 2016) *“o biocombustível é a melhor alternativa ao fóssil porque além de promover a diversidade da matriz energética, também favorece a segurança alimentar ao desenvolver a agricultura e gerar renda de modo sustentável no campo, fomenta o desenvolvimento econômico regional e nacional, e alivia os efeitos das mudanças climáticas”*.

Uma maneira de melhorar a produtividade e a sustentabilidade de forma simultânea na produção de biocombustíveis é o estabelecimento de biorrefinarias. De acordo com Laboratório Nacional de Energia Renovável (ou National Renewable Energy Laboratory - NREL) que pertence ao Departamento de Energia dos Estados Unidos uma biorrefinaria é uma unidade industrial que integra equipamentos e processos de conversão a partir de biomassa na produção de combustíveis, electricidade, calor, e derivados refinados. O conceito de uma biorrefinaria é análogo às atuais refinarias de petróleo, que produzem combustíveis e derivados de petróleo. Assim, as biorrefinarias de cana-de-açúcar são capazes de produzir produtos múltiplos e integrados para agregar valor a coprodutos e resíduos (Cherubini, 2010).

Dentre os biocombustíveis, o etanol da cana-de-açúcar pode proporcionar uma redução substancial em termos de impacto ambiental quando comparado às refinarias de petróleo bruto (Macrelli et al., 2014). O processo de produção do etanol brasileiro de primeira-geração (1G) gera grandes quantidades de resíduos, principalmente os materiais lignocelulósicos (bagaço e palha da cana) e a vinhaça. Uma estratégia é utilizar esses resíduos como matéria-prima para biocombustíveis (etanol e biogás), uma vez que é possível obter o etanol de segunda-geração (2G) a partir do material lignocelulósico e o biogás a partir da vinhaça.

A tecnologia para produção de etanol 2G não é tão madura quanto a tecnologia para a produção de etanol 1G (Macrelli et al., 2014). Embora o etanol 2G de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar seja a produção de um biocombustível a partir de um resíduo industrial (materiais lignocelulósicos: bagaço e palha de cana-de-açúcar), um dos grandes desafios para a produção de etanol a partir de biomassa é o uso de todos os resíduos remanescentes durante o processamento industrial da matéria-prima. Dentre esses principais resíduos incluem uma porção significativa de lignina, celulose não hidrolisada e uma fração líquida rica em hemicelulose oriunda do pré-tratamento. Esta configuração de biorrefinaria é provavelmente a opção mais atraente, do ponto de vista econômico e ambiental. Alguns autores (Dias et al., 2012a; Furlan et al. 2013) encontraram em seus estudos que o melhor uso para o licor de pentoses do pré-tratamento lignocelulósico é para a produção de etanol. No entanto, a maioria dos processos atuais usando microorganismos existentes para converter a xilose em etanol ainda levam a baixos rendimentos (Kwak e Jin 2017; kaparaju et al. 2009). Muitos grupos de pesquisa continuam a desenvolver microorganismos geneticamente modificados que podem converter eficientemente pentoses em etanol (por exemplo, Kwak e Jin 2017; Demeke et al., 2013a, b; Nijland et al. 2016), mas os rendimentos e estabilidades desses microorganismos durante a operação industrial (não-asséptica) ainda constituem um problema. Alternativamente, estão sendo estudados biorreatores que combinam processos enzimáticos com leveduras não modificadas (Silva et al. 2012; Giordano et al. 2014), mas, pelo que sabe-se, nenhum processo industrial com viabilidade econômica foi implementado ainda em operações industriais a longo prazo.

A vinhaça consiste no efluente líquido gerado no processo de destilação do vinho fermentado. É considerada uma das grandes preocupações do setor sucroenergético devido ao grande volume em que é produzida (Balat e Balat, 2009) e aos problemas ambientais que podem ocorrer, dependendo da forma como sua disposição é realizada (Christofolleti et al., 2013). O emprego mais comum da vinhaça é na fertirrigação devido ao seu elevado teor de matéria orgânica e nutrientes (principalmente de potássio, mas

também nitrogênio e fósforo) o que a torna um bom fertilizante composto, ainda que não nas proporções ideais (Ferraz Jr., 2013, CETESB, 1985). Adicionalmente, alguns autores (Salomon et al., 2011; Moraes et al., 2014) relatam e demonstram um potencial de produção de energia na forma de biogás (hidrogênio e metano) utilizando a vinhaça como substrato da biodigestão anaeróbia. Assim, a aplicação da mesma no solo pode representar um desperdício de energia.

A energia fornecida pelo biogás de vinhaça queimado em caldeiras (sistema de cogeração) poderia melhorar a viabilidade do processo de produção de etanol 2G integrado à produção de etanol 1G nas biorrefinarias de cana-de-açúcar. Ao substituir o material lignocelulósico na caldeira, a energia do biogás permitiria que uma quantidade maior desse material fosse desviada para o processo 2G. Moraes et al. (2014) avaliaram a digestão anaeróbia da vinhaça em biorrefinarias. Esses autores determinaram que a energia do biogás queimado nas caldeiras poderia chegar a quase 12% da energia produzida pelo bagaço, para geração de vapor em destilarias autônomas ou anexas 1G.

Diferentes autores avaliaram a inclusão da digestão anaeróbia da vinhaça em biorrefinarias de cana-de-açúcar utilizando ferramentas de modelagem, simulação e otimização. Moraes et al. (2014) e Fuess et al. (2018a) avaliaram a digestão anaeróbica da vinhaça do processo 1G em termos de considerações energéticas, ambientais e econômicas. Fuess et al. (2018b) identificaram os principais fatores que afetam o desempenho econômico da AD de vinhaça em biorrefinarias 1G de cana-de-açúcar, utilizando uma abordagem técnico-econômica. No entanto, a literatura ainda é escassa no uso de ferramentas de modelagem, simulação e otimização para avaliação da biodigestão da vinhaça em biorrefinarias integradas de cana-de-açúcar 1G2G.

Outro aspecto significativo para a futura implementação de biorrefinarias de cana-de-açúcar no Brasil é o impacto ambiental dessas instalações. Esse tipo de análise fornece suporte para a tomada de decisões na indústria de etanol 1G2G. Por esse motivo, a avaliação da sustentabilidade das biorrefinarias no Brasil tem sido foco de vários estudos (Dias et al. 2012b; Cavalett et al. 2012; Pereira et al. 2015; Falano et al. 2014; Ometto et al. 2009). No entanto, poucos estudos realizaram análises técnicas e ambientais de biorrefinarias de cana-de-açúcar que incluem a biodigestão da vinhaça (Moraes et al. 2014; Fuess et al. 2018a). Quando os resíduos (materiais lignocelulósicos e vinhaça) das biorrefinarias da cana-de-açúcar são utilizados como matéria-prima, observa-se um aumento na relação de biocombustível produzido por unidade de terra cultivável, resultando geralmente em impacto positivo na sustentabilidade do processo. Assim, as

métricas econômicas e ambientais devem ser analisadas simultaneamente, fornecendo uma visão geral dos impactos que a implementação do processo causaria.

O estudo avalia também dois diferentes tipos de unidades de biodigestão: biodigestão em fase única (metanogênica) e em fase combinada (acidogênica seguida pela metanogênica). Em relação ao segundo tipo de unidade de digestão anaeróbia da vinhaça, a separação de fases em plantas de AD, estudos indicaram que a pré-acidificação de efluentes ricos em matéria orgânica leva a várias vantagens na produção de metano e no desempenho do tratamento. As etapas de hidrólise são melhoradas durante a fase acidogênica aplicando tempos de residência suficientes nos digestores (Hallenbeck, 2009). A biodegradabilidade de matrizes orgânicas complexas, como a vinhaça, na fase metanogênica é melhorada (Ke et al., 2005). A maior estabilidade do processo e a produção de energia também são resultados da separação de fases, porque os reatores metanogênicos são menos expostos aos efeitos negativos do acúmulo de ácido (Ferraz et al., 2016; Yu et al., 2015). Isso também leva a requisitos de entrada de compostos alcalinizantes mais baixos para os digestores. Embora a separação de fases reduza os custos de produtos químicos, essa prática exige tanques e equipamentos adicionais e, portanto, aumenta os custos de capital e manutenção (Fuess et al., 2017).

Assim, o presente estudo avalia a viabilidade técnica e econômica da biodigestão da vinhaça, em sistema simples e em sistema combinado, para a produção de biogás em uma planta 1G e em uma planta 1G2G para biorrefinarias de cana-de-açúcar que produzem etanol anidro e energia elétrica. O estudo também foca na Avaliação do Ciclo de Vida das biorrefinarias que usarem o biogás proveniente da biodigestão da vinhaça como fonte de energia.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Descrição da biorrefinaria

A lista de componentes utilizados, a composição da matéria e a descrição da biorrefinaria considerada são escritas com detalhes nos itens 3.2.1 a 3.2.5. A Tabela 5.1 apresenta os principais dados utilizados na biorrefinaria nesta parte do estudo. É importante notar que alguns dos parâmetros adotados na simulação para os resultados apresentados neste capítulo (Tabela 5.1) são diferentes daqueles que foram utilizados no Capítulo 4 (capítulo em que a ATER foi apresentada e aplicada a estudos de caso de biorrefinaria para mostrar o potencial da metodologia). Esses valores foram atualizados em função de dados mais recentes encontrados na literatura.

5.2.2 Software e modelagem matemática

O *software* utilizado está descrito no item 3.1.1. e a modelagem matemática está descrita no item 3.2 (3.2.1 a 3.2.5). Informações detalhadas sobre as equações implementadas para descrever a biorrefinaria podem também ser encontradas em Furlan et al. (2012), nas informações complementares de Furlan et al. (2016), e no apêndice de Furlan (2016).

5.2.3 Digestão anaeróbica de vinhaça

A modelagem da etapa de digestão anaeróbica está descrita no item 3.2.6. Neste capítulo o biogás produzido é encaminhado para aproveitamento energético em caldeira, onde ocorre a queima juntamente com o bagaço e a palha proveniente do campo e do sistema de limpeza a seco. A Tabela 5.1 apresenta os principais dados desta etapa.

5.2.4 Integração energética utilizando a técnica pinch

As técnicas de integração de processos proporcionam maior eficiência da produtividade do processo, maior rentabilidade e, ao mesmo tempo, redução do uso de recursos ambientais e geração de resíduos. A técnica pinch é uma das técnicas de integração energética mais populares devido à sua simplicidade. Neste trabalho, a análise de pinch foi integrada ao simulador orientado a equações, promovendo a integração energética no tempo de simulação, sem um loop de convergência externo. O *plug-in* para análise pinch foi desenvolvido no grupo de pesquisa pelo doutorando Andrew Elias Milli e por isso não é apresentado aqui em detalhes. De forma geral, na integração energética utilizando a técnica pinch foram realizados quatro estudos de caso, comparando essa metodologia com as técnicas de otimização. O custo anual total foi usado como uma métrica de processo. Como resultados, a integração energética reduziu o consumo de vapor aumentando a produtividade da planta. A rede virtual de trocadores de calor garante robustez ao processo, pois lida com mudanças físicas como, por exemplo, aquelas devido à variação das condições operacionais.

Tabela 5.1: Principais parâmetros adotados nas simulações

| | | Valor | Referência |
|---|--|---|--|
| Especificações gerais | | | |
| | Entrada de cana-de-açúcar | 833 ton/h | Longati et al. (2018) |
| | Entrada de cana-de-açúcar | 4,0 mi ton/ano | Longati et al. (2018) |
| | Entrada de palha de cana-de-açúcar | 75.36 (ton/h) | Longati et al. (2018) |
| | Horas trabalhadas (232 dias com 86,5% de tempo útil) | 4788,48h | Assumido |
| Produção de etanol de primeira-geração | | | |
| Limpeza | Perdas de açúcares | desprezível | Chandel et al. (2017) |
| | Eficiência de limpeza de impurezas minerais | 70% | Jacaré (2018) |
| | Eficiência de limpeza de impurezas vegetais | 65% | Jornal da Cana (2015) |
| Extração | Consumo de energia | 16 kW*h/TC | Cortez-Rodrigues et al. (2018) |
| | Recuperação de açúcares | 96.2% | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Teor de água do bagaço de cana-de-açúcar | 50% | Hugot (1986), Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Fluxo de água | 27% m/m | Elia Neto et al. (2012) |
| | Temperatura da água de embebição | 60 °C | Elia Neto et al. (2012) |
| Tratamento | Temperatura de saída do caldo diluído (depois do primeiro aquecedor) | 70°C | Bonomi et al. (2012) |
| | Quantidade de óxido de cálcio (CaO) adicionado no tanque de calagem | 0,5 kg/TC | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Concentração de ácido fosfórico | 85% | Bonomi et al. (2012) |
| | Temperatura de saída do caldo diluído (depois do segundo aquecedor) | 105°C | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| Decantador | Temperatura de operação | 97°C | Ensinas (2008) |
| | Concentração de sólidos no lodo (sólidos solúveis e insolúveis) | 9,0% | Bonomi et al. (2012) |
| | Eficiência da decantação dos sólidos insolúveis | 99,7% | Bonomi et al. (2012) |
| | Adição de polímeros | 3 ppm | Elia Neto et al. (2012) |
| | Retenção de sólidos (eficiência) | 93,94% | Especialista |
| | Água de lavagem da torta | 75 °C | Elia Neto et al. (2012) |
| | Umidade da torta | 70% | Pina et al. (2017) |
| | Perda açúcar na torta em relação ao lodo | 1,8% | Castro e Andrade (2006) |
| Concentração | Adição de bagacilho no lodo | 6 kg/TC | Elia Neto et al. (2012) |
| | Adição de água no filtro | 30 kg/TC | Elia Neto (2012) |
| | Brix de saída do caldo | 20°Brix | Chieppe Junior (2012) |
| | Pressão de operação no primeiro efeito | 1,69 bar | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Pressão de operação no segundo efeito | 1,31 bar | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Pressão de operação no terceiro efeito | 0,93 bar | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| Resfriador | Pressão de operação no quarto efeito | 0,54 bar | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Pressão de operação no quinto efeito | 0,16 bar | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Temperatura de saída do caldo | 34°C | Palácios-Bereche et al. (2013) |
| | Temperatura de operação | 30 °C | Vasconcelos (2011) |
| | Rendimento de fermentação | 90.48% | Furlan (2016) |
| Fermentação | Concentração de levedura no tratamento | 30% v/v | Comunicação pessoal |
| | Concentração de levedura no fermentador | 9,8% v/v | Comunicação pessoal |
| | Adição de ácido sulfúrico no tratamento de levedura | 1 L H ₂ SO ₄ 98%/m ³ solução | Comunicação pessoal |
| Destilação | Pureza do etanol hidratado | 93,5% | Furlan et al. (2015) |
| | Pureza do etanol anidro | 99,3% | Furlan et al. (2015) |
| Filtros do processo | | 50 m/m % | Longati et al. (2018) |

* Todos os dados de porcentagem estão em base mássica.

Tabela 5.1: Principais parâmetros adotados nas simulações (continuação)

| Seção | Parâmetro | Valor | Referência | |
|---|--|---|------------------------|---------------------|
| Cogeração | Temperatura do gás de escape | 190 °C | Comunicação pessoal | |
| | Pressão do vapor | 65bar | Oliveira et al. (2018) | |
| | Temperatura do vapor de 65 bar | 485 °C | Oliveira et al. (2018) | |
| | Eficiência da caldeira 65 bar – base PCI | 88 % | Pina et al. (2017) | |
| | Eficiência das turbinas isoentrópicas | 80 % | Oliveira et al. (2018) | |
| | Eficiência do gerador de energia elétrica | 98.2 % | Pina et al. (2017) | |
| | Calor de combustão molar – Celulose | -2804,2 kJ/mol | Green an Perry (2007) | |
| | Calor de combustão molar – Hemicelulose | -2170,9 kJ/mol | Green an Perry (2007) | |
| | Calor de combustão molar – Lignina | -5243 kJ/mol | Green an Perry (2007) | |
| | Calor de combustão molar – Metano | -802,9 kJ/mol | Green an Perry (2007) | |
| Produção de etanol de segunda-geração | | | | |
| | Fração de celulose no bagaço de cana-de-açúcar | 44,3 m/m % | Rocha et al. (2012) | |
| | Fração de hemicelulose no bagaço de cana-de-açúcar | 26,6 m/m % | Rocha et al. (2012) | |
| | Fração de lignina no bagaço de cana-de-açúcar | 26,2 m/m % | Rocha et al. (2012) | |
| | Fração de cinza no bagaço de cana-de-açúcar | 2,9 m/m % | Rocha et al. (2012) | |
| Pré-tratamento | Temperatura de operação | 195 °C | Silva (2015) | |
| | Fração de sólidos | 15% w/w | | |
| | Tempo de retenção hidráulica | 10 min | Oliveira et al. (2018) | |
| | Conversão da hemicelulose para a xilose | 46,53 % | Oliveira et al. (2018) | |
| | Conversão da celulose para a glicose | 8,12 % | Oliveira et al. (2018) | |
| | Pressão de operação | 15,1 atm | Oliveira et al. (2018) | |
| Hidrólise | Temperatura de operação | 50 °C | Oliveira et al. (2018) | |
| | Fração de sólidos | 10 % w/w | Corrêa (2016) | |
| | Tempo de batelada | 48 h | Corrêa (2016) | |
| | Conversão da Hemicelulose | 59 % | Corrêa (2016) | |
| | Carga de enzima | 10 FPU/g _{celulose} | Corrêa (2016) | |
| Fermentação de pentoses | Concentração final de xilose | 60 g/l | Milessi (2017) | |
| | Temperatura | 35°C | Milessi (2017) | |
| | Conversão | 92% | Milessi (2017) | |
| | Tempo de retenção hidráulica | 5,4 h | Milessi (2017) | |
| Fase única (Metanogênica) | | | | |
| | Carga orgânica | 25 kg _{DQO} /(m ³ d) | Ferraz et al. (2016) | |
| | Tempo de retenção hidráulica | 27,3 h | Fuess et al. (2017) | |
| | DQO removida | 60,7 % | Ferraz et al. (2016) | |
| | Fração molar de metano no biogás | 58,4 % | Ferraz et al. (2016) | |
| | Y _{P/S} | 0,234 Nm ³ /kgDQO _{removed} | Ferraz et al. (2016) | |
| | Temperatura | 55°C | Ferraz et al. (2016) | |
| Fase combinado (Acidogênico seguido pelo Metanogênica) | | | | |
| Biodigestão da vinhaça | Fase Acidogênica – Carga orgânica | 84,2 kg _{DQO} /(m ³ d) | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Acidogênica – Tempo de residência | 8,3 h | Fuess et al. (2017) | |
| | Fase Acidogênica – DQO removida | 21,2 % | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Acidogênica – Fração H ₂ no biogás | 37% mol/mol | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Metanogênica – Carga orgânica | 25 kg _{DQO} /(m ³ d) | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Metanogênica – Tempo de residência | 21.1 h | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Metanogênica – DQO removida | 73,9 % | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Metanogênica – Fração CH ₄ no biogás | 70,0 % | Fuess et al. (2016) | |
| | Fase Metanogênica - Y _{P/S} | 0.301 Nm ³ /kg/DQO _{removed} | Fuess et al. (2016) | |
| | | Temperatura | 55°C | Fuess et al. (2016) |

5.2.5. Descrição dos cenários

Para avaliar o impacto da produção de biogás em plantas industriais de produção de etanol foram avaliadas plantas 1G e plantas 1G2G. A estes cenários foram adicionados as unidades de biodigestão da vinhaça em sistemas com e sem separação de fases. O biogás foi enviado para a caldeira para ser queimado juntamente com a biomassa. A Tabela 5.2 apresenta os cenários que foram os considerados nesta parte do estudo.

Tabela 5.2: Principais características dos cenários avaliados neste capítulo..

| Características | Cenários | | | | | |
|--|-------------|------------|--------------------|---------------|------------|--------------------|
| | Processo 1G | | | Processo 1G2G | | |
| | Sem DA | Única fase | Separação de fases | Sem DA | Única fase | Separação de fases |
| Produção de etanol 1G | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Produção de etanol 2G | | | | √ | √ | √ |
| DA da vinhaça – sistema com única fase | | √ | | | √ | |
| DA da vinhaça – sistema com separação de fases | | | √ | | | √ |
| Produção de biogás CH ₄ | | √ | √ | | √ | √ |
| Produção de biogás H ₂ | | | √ | | | √ |
| Flare ^a de biogás | | | √ | | | √ |
| Queima do biogás em caldeira | | √ | √ | | √ | √ |
| Venda de energia elétrica | √ | √ | √ | √ | √ | √ |

1G – primeira geração de produção de etanol
 2G – primeira e segunda-geração de produção de etanol
 DA – Digestão Anaeróbia

5.2.5 Premissas econômicas

A análise econômica foi realizada conforme descrita no item 3.3. Esta avaliação econômica foi realizada considerando os efeitos da construção e operação da planta de digestão anaeróbia para todas as configurações de processos descritas anteriormente (ver Tabela 5.2). Em outras palavras, essa análise econômica foi realizada de forma incremental com o objetivo de avaliar a viabilidade econômica de adicionar o setor de digestão a unidade industrial de processamento. Foi atribuída ênfase ao impacto da instalação das plantas de biodigestão e geração de energia nas biorrefinarias, tendo em vista os custos de investimento e operação destes sistemas, bem como as receitas com a comercialização da energia adicional e do etanol adicional (usinas 1G2G) produzidos. Na Tabela 3.4 são compilados dados de entrada gerais empregados na avaliação econômica desenvolvida, incluindo premissa econômicas e preços dos produtos obtidos

e insumos utilizados. A Tabela 5.3 detalha as premissas econômicas e investimentos específicos para esta parte do estudo.

Tabela 5.3: Premissas econômicas adotadas neste estudo

| | Valor | Referência |
|--|--|---|
| Premissas econômicas | | |
| Tempo de construção da planta | 1 ano | Assumido |
| Custos de capital | | |
| Planta de biodigestão anaerobia – sistema sem separação de fases | Estimado | A partir dos dados de Fuess et al. (2017) |
| Planta de biodigestão anaerobia – sistema com separação de fases | Estimado | A partir dos dados de Fuess et al. (2017) |
| Purificação de biogás CH ₄ –(remoção de H ₂ S) – Microaeração do headspace | 8420,00 R\$ / Nm ³ | Munoz et al. (2015) |
| Sistema <i>flare</i> | 97,5USD / (Nm ³ _{biogás} /h) | IEA Bioenergy (2000) |
| Adaptação da caldeira para queima do biogás | Estimado | Comunicação pessoal |
| Custos de operação | | |
| Planta de biodigestão anaerobia – sistema sem separação de fases | 2,5% dos custos de investimento | Nogueira et al. (2015) |
| Planta de biodigestão anaerobia – sistema com separação de fases | 2,5% dos custos de investimento | Fuess et al. (2018) |
| Alcalinização da fase metanogênica ^a | 0,0068 R\$/Kg _{DQO} aplicada | Fuess et al. (2017) |
| Purificação de biogás CH ₄ –(remoção de H ₂ S) – Water scrubbing (Torre de lavagem | 0,009 R\$ / Nm ³ _{biogás} | Munoz et al. (2015) |
| Sistema <i>flare</i> | 2,5% dos custos de investimento | IEA Bioenergy (2000). |
| Adaptação da caldeira para queima do biogás | Foi negligenciado ^b | Comunicação pessoal |

^a Considerou-se a aplicação da dosagem de NaOH de 4 g_{NaOH} / kg_{COD}-vinhaça durante o período de partida dos reatores metanogênicos (ou seja, os primeiros 50 dias) como estratégia alcalinizante

^b Não foi considerado custos operação adicionais da caldeira considerando que a estrutura já existente e instalada inclui o custo de operação, que não mudaria (aumentaria) com a inclusão da queima do biogás.

Os resultados foram relatados em termos do VPL assumindo TIR = 11%. Assim, a taxa mínima aceitável de retorno (TMA) foi assumida como 11% / ano.

De acordo com a Associação para o Avanço da Engenharia de Custos (AAEC), estudos que conduzem uma análise de viabilidade são classificados como Classe 5. Nesta classe de estimativa, a faixa de precisão esperada para os custos estimados é de -50% e + 100% dos valores estimados para a planta (AAEC, 2016). Por esse motivo, realizou-se

uma análise de sensibilidade para avaliar o impacto dos valores estimados da planta de digestão anaeróbia na TIR. Uma variação de -50% e + 100% dos valores estimados da planta foram utilizados para a análise de sensibilidade em cada cenário.

A análise de sensibilidade também foi realizada para avaliar o impacto do preço de venda do etanol e dos preços de venda de energia elétrica no VPL em todos os cenários. Os preços de venda de etanol e energia elétrica variaram em torno de 50% de seu preço atual.

5.2.6 Análise Técnica Econômica Reversa

Neste trabalho, as janelas viáveis de operação foram geradas utilizando-se análise técnica econômica reversa (ATER) (Furlan et al., 2016). Conforme descrito anteriormente, essa metodologia consiste em fazer a ATE de forma reversa: ao invés de avaliar a viabilidade econômica de uma condição operacional específica para uma configuração de processo predefinida, o ATE é usado para obter valores-alvo para as principais variáveis do processo.

O presente estudo é baseado em processos de DA integrados aos processos 1G e 1G2G. Assim, parece razoável focar a análise no processo de DA, especialmente nas variáveis de processo que impactam significativamente o desempenho econômico do processo que ainda não estão estabelecidas na prática industrial. Assim, um subconjunto de variáveis foi escolhido para ser considerado na análise de viabilidade econômica. A seleção das variáveis-chave do processo foi feita por meio da análise de sensibilidade local, definida pela Equação 3.11 (item 3.3.2.1). Para facilitar a visualização das regiões viáveis, as três variáveis com maior influência foram escolhidas para a ATER, com todas as outras mantidas constantes. Depois de selecionadas as variáveis chave do processo pela análise de sensibilidade (local), é gerada uma janela de operação viável. Assim, os objetivos a serem perseguidos para alcançar a viabilidade econômica podem ser delineados. A metodologia ATER é descrita em detalhes no item 3.3.2.

5.2.7 Avaliação ambiental

Para investigar o potencial do biogás como combustível alternativo e sustentável, o uso do biogás em diferentes configurações de biorrefinarias de cana-de-açúcar (1G e 1G2G) foram comparadas do ponto de vista ambiental. Estes cenários estão apresentados na Tabela 5.1. A avaliação ambiental foi feita conforme descrito na metodologia, item 3.4.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Produção de biogás

A produção de biogás a partir da DA da vinhaça utilizando plantas com e sem separação de fases foi avaliada para o processo de produção de etanol 1G e para o processo de produção de etanol 1G2G. Os resultados obtidos para o potencial de produção de biogás estão apresentados na Figura 5.1 e na Tabela 5.4.

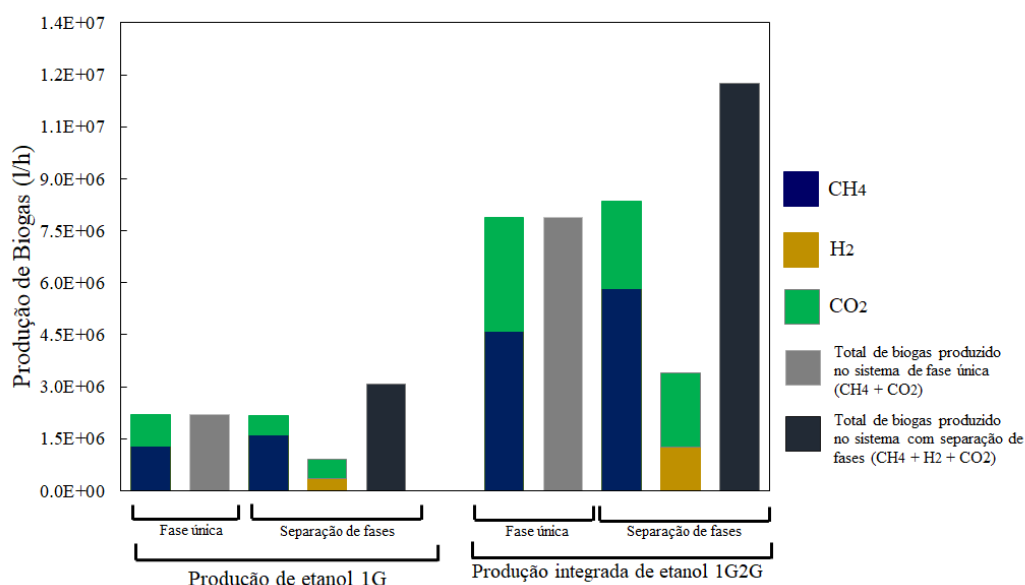


Figura 5.1. Resultados obtidos a partir das simulações para a produção de biogás a partir da DA da vinhaça utilizando plantas com e sem separação de fases foi avaliada para o processo de produção de etanol 1G e para o processo de produção de etanol 1G2G. O biogás rico em metano produzido na fase metanogênica esta representado pela cor azul e o biogás rico em hidrogênio produzido na fase acidogênica dos sistemas com separação de fases esta representado pela cor amarela.

1

Tabela 5.4: Compilação dos resultados obtidos nas simulações para os processos simulados e para a produção de biogás

| Resultados das simulações | | Cenário | | | | | |
|---------------------------|--|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | | Processo de produção de E1G | | | Processo de produção de E1G2G | | |
| | | Sem DA | DA com única fase | DA com separação de fases | Sem DA | DA com única fase | DA com separação de fases |
| Processo | Vazão de etanol (m ³ /h) | 75,9 | 75,9 | 75,9 | 98,2 | 100,1 | 100,7 |
| | Produção específica de etanol (L/TC) | 91,0 | 91,0 | 91,0 | 117,9 | 120,2 | 120,8 |
| | Vazão de vinhaça (m ³ /h) | 572,5 | 572,5 | 572,5 | 833,9 | 857,4 | 863,7 |
| | Vazão específica de vinhaça (m ³ vinhaça/m ³ etanol) | 7,55 | 7,55 | 7,55 | 8,49 | 8,56 | 8,58 |
| | DQO da vinhaça (kg/m ³) | 16,5 | 16,5 | 16,5 | 40,2 | 40,4 | 40,8 |
| Biogás-CH ₄ | Vazão de biogás ^a (Nm ³ /h) | - | 2,21 × 10 ³ | 2,17 × 10 ³ | - | 7,90 × 10 ³ | 8,34 × 10 ³ |
| | Vazão de metano ^b (Nm ³ /h) | - | 1,29 × 10 ³ | 1,61 × 10 ³ | - | 4,61 × 10 ³ | 5,84 × 10 ³ |
| | PCI (MJ/m ³ biogás) ^c | - | 17,4 | 22,02 | - | 17,41 | 20,86 |
| | Produção específica de gás CH ₄ (Nm ³ biogás/m ³ vinhaça) | - | 2,25 | 2,80 | - | 5,38 | 6,76 |
| | Produção específica de gás CH (Nm ³ biogás/m ³ etanol) | - | 17,0 | 21,2 | - | 46,0 | 58,0 |
| | Produção específica de gás CH (Nm ³ biogás/TC) | - | 1,55 | 1,93 | - | 5,53 | 7,01 |
| Biogás-H ₂ | Vazão de biogás ^c (Nm ³ /h) | - | - | 9,10 × 10 ² | - | - | 3,40 × 10 ³ |
| | Vazão de hidrogênio ^e (Nm ³ /h) | - | - | 3,37 × 10 ² | - | - | 1,26 × 10 ³ |
| | PCI (MJ/m ³) ^f | - | - | 3,32 | - | - | 3,32 |
| | Produção específica de gas H ₂ (Nm ³ biogás/m ³ vinhaça) | - | - | 0,59 | - | - | 1,45 |
| | Produção específica de gas H ₂ (Nm ³ biogás/m ³ etanol) | - | - | 4,44 | - | - | 12,5 |
| | Produção específica de gas H ₂ (Nm ³ biogás/TC) | - | - | 0,40 | - | - | 1,51 |

DA – Digestão Anaeróbia, E1G – Etanol 1G, E1G2G – Etanol 1G2G, TC – Tonelada de cana

^a Vazão total de biogás gerado nos reatores metanogênicos dos sistemas de DA com e sem separação de fases (CH₄ + CO₂).^b Produção metano desconsiderando o dióxido de carbono (CH₄)^c Em relação ao biogás de metano produzido nos reatores metanogênicos^d Vazão total de biogás gerado nos reatores acidogênicos dos sistemas de DA com separação de fases (H₂ + CO₂).^e Produção hidrogênio desconsiderando o dióxido de carbono (H₂)^f Em relação ao biogás de hidrogênio produzido nos reatores acidogênicos dos sistemas de DA com separação de fases2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13

Uma análise geral na Figura 5.2 e na Tabela 5.4 para uma comparação da produção de biogás entre as plantas DA com e sem separação de fases, é possível verificar que a diferença entre a quantidade de biogás produzida entre esses dois tipos de plantas DA é pequena tanto para o caso de biorrefinarias 1G quanto para biorrefinarias 1G2G. Entretanto, a planta DA com separação de fases apresenta maior produção de biogás e com maior poder calorífico que as plantas em única fase para os dois tipos de biorrefinarias de produção de etanol (1G e 1G2G). Considerando somente o biogás contendo metano (gerado na fase metanogênica dos sistema DA com e sem separação de fases), verifica-se que o poder calorífico disponível dos gases nos sistemas com separação de fase alcançou um valor que foi 29,2% e 19,8% maior que o sistema DA sem separação de fases para os casos 1G e 1G2G respectivamente ($17,04 \text{ MJ/m}^3$ vs $22,02 \text{ MJ/m}^3$ para o caso 1G e $17,4 \text{ MJ/m}^3$ vs $20,9 \text{ MJ/m}^3$ para o caso 1G2G). É importante ressaltar que os sistemas DA com separação de fases ainda apresentam geração de biogás rico em hidrogênio, o que pode aumentar ainda mais a energia disponível do biogás gerado no processo. Este é um resultado esperado uma vez que a separação de fases em reatores de DA aumenta a conversão do sistema como um todo. Neste caso, o processo de biodigestão é dividido em duas etapas principais, i.e, acidogênese e metanogênese, de forma que cada uma é conduzida separadamente em busca das melhores condições para os grupos microbianos específicos envolvidos na conversão da matéria orgânica. Assim, a separação de fases permite isolar e otimizar etapas potencialmente limitantes da DA (especificamente a hidrólise de materiais complexos no primeiro estágio e a metanogênese no segundo estágio) e conseqüentemente, aumentar o conteúdo energético do biogás.

Ao comparar a geração do biogás do processo 1G com a geração do biogás do processo 1G2G os resultados indicam que o processo 1G2G produz maior quantidade de biogás a partir de vinhaça do que os processos 1G (cerca de 2,57 vezes para o caso em única fase e cerca de 2,4 vezes para o caso com separação de fases). Isto acontece porque o processo 1G2G tem maior geração de vinhaça que o processo 1G (Tabela 5.4), uma vez que a produtividade de etanol é maior no processo 1G2G e a quantidade de vinhaça gerada esta diretamente relacionada com a quantidade de etanol. Além disso, a quantidade de açúcares remanescentes na vinhaça oriunda do processo 1G2G é superior ao da vinhaça oriunda do processo 1G. Este açúcares, são medidos por meio da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e foram estimados para os cenários avaliados. Enquanto a DQO do

processo 1G foi estimada como $16,5 \text{ kg}_{\text{DQO}} / \text{m}^3_{\text{vinhaça}}$, a DQO do processo 1G2G variou entre $40,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} / \text{m}^3_{\text{vinhaça}}$ a $40,8 \text{ kg}_{\text{DQO}} / \text{m}^3_{\text{vinhaça}}$.

É importante mencionar que estes resultados foram encontrados considerando a vinhaça 2G em termos de conteúdo de açúcares e considerando que o comportamento da vinhaça 2G seja similar ao da vinhaça a partir de etanol 1G. Essa hipótese foi feita porque dados experimentais sobre biodigestão anaeróbia de vinhaça a partir do etanol 2G são escassos. Em plantas 2G ou 1G2G, os materiais celulósicos são submetidos a etapas de processamento mais duras para despolimerizar os polissacarídeos estruturais. Esses processos resultam em produtos de reações colaterais que podem ser potencialmente inibidores do crescimento microbiano. Isto acontece porque se espera que a vinhaça obtida de tais matérias-primas contenha lignina e compostos relacionados à essa lignina, tais como compostos fenólicos, que foram relatados como inibidores da digestão anaeróbia. Conseqüentemente, a digestão anaeróbia da vinhaça 2G pode ter um desempenho pior que a vinhaça 1G (Kaparaju et al. 2010; Tian et al. 2013). No entanto, a vinhaça 2G é gerada em menor quantidade que a vinhaça 1G e pode ser misturada nela (vinhaça 1G). Dessa forma, os inibidores seriam diluídos pela vinhaça 1G e seus efeitos sobre a biodigestão seriam mais fracos. Portanto, os dados da biodigestão 1G foram utilizados como uma forma de aproximação.

Como pode ser visto na Tabela 5.4 o poder calorífico disponível no biogás enriquecido com hidrogênio que é produzido na fase acidogênica nos sistemas de DA com separação de fases é consideravelmente menor que o poder calorífico disponível no biogás enriquecido com metano produzido na fase acidogênica desse mesmo sistema de DA. Por esse motivo, a energia do biogás enriquecido com hidrogênio não foi considerada como aproveitada nas caldeiras e nos secadores de bagaço. Além disso foi considerado que o sistema de cogeração atual presente nas usinas de cana-de-açúcar é capaz de queimar o biogás juntamente com a biomassa apenas com pequenas adaptações na caldeira. Para o caso do aproveitamento do biogás enriquecido com hidrogênio, provavelmente essa consideração não seria plausível em função das características desse gás (chama não é visível a luz do dia, extremamente inflamável e explosivo e, também facilmente difundido).

De acordo com Mercuri et al. 2002 a chama do hidrogênio não é visível à luz do dia porque a sua emissividade é muito baixa (17 a 25 %) emitindo uma luz pouco radiante na faixa do espectro visível, menor do que nos outros combustíveis fósseis. Esta característica torna o hidrogênio perigoso em caso de acidente porque pode não ser

possível perceber a sua existência facilmente. Além disso, o hidrogênio é extremamente inflamável no ar, entre 4% e 75% por volume de ar. A energia necessária para inflamá-lo é muito pequena e, em algumas condições, pode ocorrer autoinflamação (explosão). A chama do hidrogênio é muito quente, fazendo com que a energia necessária para a ignição de uma mistura hidrogênio – ar é de apenas 0,04 mJ, contra os 0,25 mJ dos hidrocarbonetos. O hidrogênio pode-se difundir rapidamente através de materiais e sistemas que estejam presentes no ar ou em outros gases comuns devido à sua baixa densidade. Este também é mais volátil que a gasolina, propano e metano, assim como tende a dispersar-se mais rapidamente. A sua despressurização rápida pode provocar inflamação, visto a sua expansão ser acima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo ocorrer aquecimento. Todas estas características do hidrogênio o colocam em um patamar de utilização como combustível bastante privilegiado. Entretanto, essas mesmas características traduzem-se em fortes medidas de segurança quando utilizado como combustível devido à extrema sensibilidade para se detonar. Isto implica em altos investimentos em adaptações de caldeira, em controle e automação para aumentar a segurança de uso e operação e em treinamento de operador(es) qualificado(s) para manuseio do sistema de cogeração. Este último porque essas características resultam nas mudanças no controle e automação e na forma de operação da caldeira, acarretando em investimentos em treinamento de mão-de-obra qualificada para o manuseio desta.

O sistema DA com separação de fases foi considerado para as análises econômicas porque este é responsável por aumentar a conversão do reator DA de fase metanogênica (58,4% vs 70,0%) e a quantidade de metano presente no biogás (60,7% vs 73,9%).

5.3.2 Recuperação de energia do biogás por meio dos sistemas de cogeração

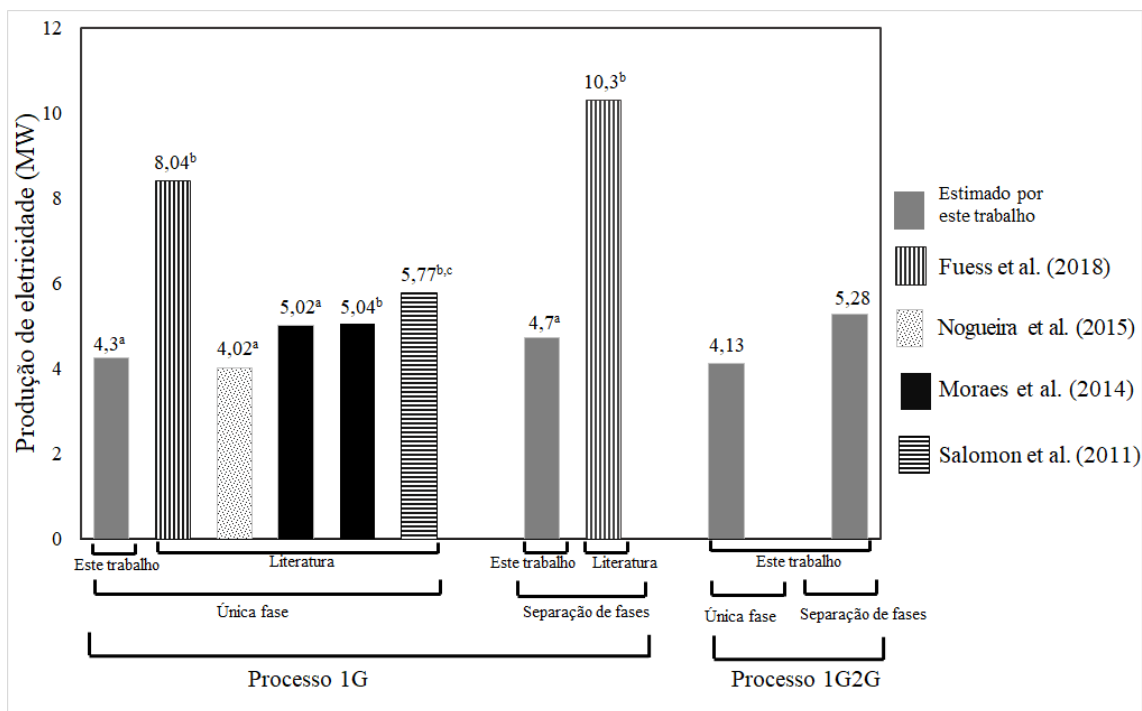
O uso do biogás (enriquecido com metano) gerado a partir da DA da vinhaça foi avaliado como combustível de caldeira (juntamente com a biomassa bagaço e palha de cana-de-açúcar) nos sistemas de cogeração das biorrefinarias. para gerar energia nas caldeiras. Quando o biogás é alimentado na caldeira como combustível, o processo tem maior quantidade de energia disponível e precisa de menor quantidade de bagaço a ser queimado na caldeira para suprir a demanda térmica da planta. Essas “sobras” de bagaço podem ser utilizados para produzir energia elétrica na entressafra na planta 1G, e podem ser direcionadas para a produção de etanol 2G em um processo integrado de produção de etanol 1G2G. Dessa forma, no processo 1G há uma maior geração de eletricidade e no

processo 1G2G há um aumento tanto na produção de etanol quanto na produção de eletricidade.

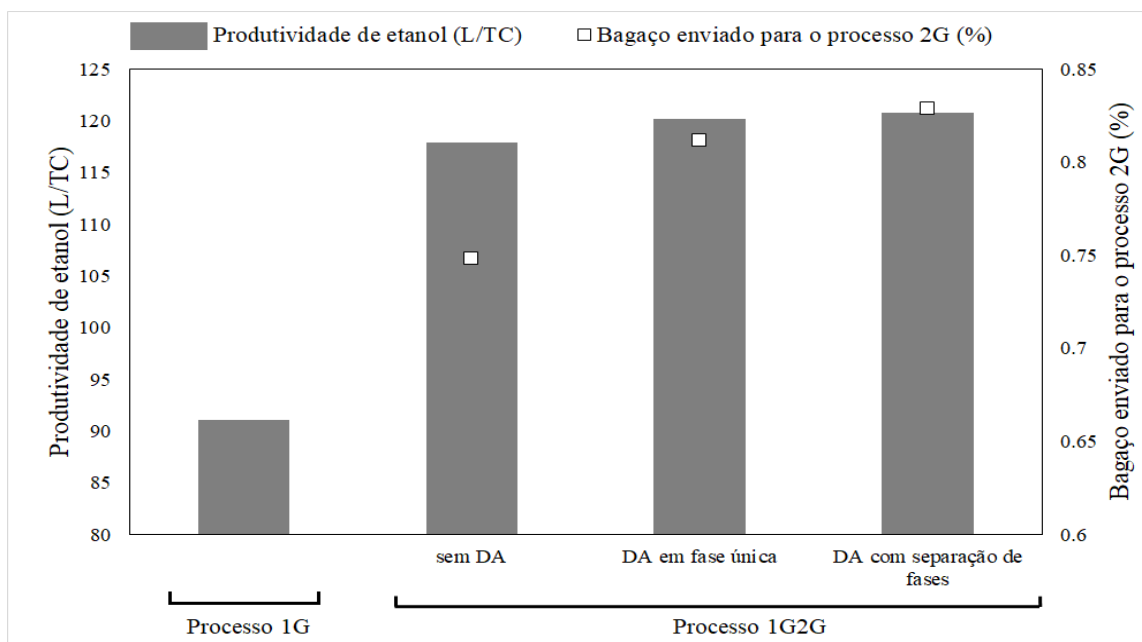
Os dados sobre a eletricidade gerada a partir do biogás para cada cenário avaliado são mostrados na Figura 5.2. A Figura 5.2 (A) mostra a produção de eletricidade a partir do biogás de vinhaça para os sistemas DA com e sem separação de fases e também compara os resultados do processo 1G com os resultados da literatura. Não há dados disponíveis na literatura para o uso do biogás de vinhaça em biorrefinarias 1G2G. Conforme dito anteriormente, no caso da biorrefinaria 1G2G o biogás também é responsável por aumentar a produção de etanol e esses resultados podem ser observados na Figura 5.2 (B) e na Tabela 5.4 (apresentada anteriormente).

Os resultados apresentados na Figura 5.2 (A) mostram a quantidade de energia elétrica produzida a partir do biogás de vinhaça em todos os cenários avaliados e os resultados mostrados na Figura 5.2 (B) e na Tabela 5.4 mostram que o excedente de energia proporcionado pela combustão de biogás permite que uma quantidade maior de material lignocelulósico seja desviado para a produção de etanol 2G e dessa forma resultando em um aumento no rendimento do processo 1G2G.

Através de uma análise geral da Figura 5.2 (A) e na Tabela 5.4 para uma comparação da produção de eletricidade entre as plantas DA com e sem separação de fases, é possível verificar que embora a diferença entre a quantidade de biogás produzidas entre esses dois tipos de plantas DA seja pequena (Figura 5.1), o processo DA com separação de fases produz mais eletricidade (10,8% para o processo 1G e 27,8% para o processo 1G2G) que o processo DA sem separação de fases (única fase). Isto acontece porque o biogás gerado no processo DA com separação de fases apresenta maior poder calorífico em decorrência do maior teor de metano presente no mesmo.



(A)



(B)

Figura 5.2. (A) Resultados obtidos a partir das simulações para a produção de eletricidade a partir do biogás produzido na DA da vinhaça utilizando plantas com e sem separação de fases para biorrefinarias de cana-de-açúcar com processo de produção de etanol 1G e 1G2G. Também é apresentado o comparativo com a literatura. (B) Resultados obtidos nas simulações para o uso do biogás produzido na DA da vinhaça utilizando plantas com e sem separação de fases para biorrefinarias de cana-de-açúcar com processo de produção de etanol 1G2G mostrando a produtividade de etanol e a fração de bagaço que é enviada para a produção de etanol 2G.

Notas: ^a Planta 1G autônoma (produção de etanol e eletricidade). ^b Planta 1G anexa (produção de açúcar, etanol e eletricidade). ^c Foi estimado que é referente a planta 1G anexa a partir de dados fornecidos no texto.

A Figura 5.2 (A) também compara os resultados obtidos com a literatura. É possível verificar que o processo 1G produz 4,3 MW de eletricidade para o caso em que a DA é realizada em sistema em fase única (sem separação de fases) e produz 4,7 MW quando a DA é realizada em sistema com separação de fases. De forma geral, esses resultados (principalmente os referentes ao sistema sem separação de fases) corroboram com a literatura (Nogueira et al., 2015; Moraes et al. 2014), com exceção para os resultados encontrados por Fuess et al. (2018) para os sistemas sem (8,04 MW) e com (10,3 MW) separação de fases. As diferenças encontradas entre os resultados são devidos às diferenças nas hipóteses assumidas entre este trabalho e os assumidos por Fuess et al. (2018). Enquanto Fuess et al. (2018) consideraram uma turbina com a pressão de 131 bar (pressão do vapor de escape dessa turbina é 0,6 bar) em que o objetivo principal era maximizar a geração de eletricidade e, por esse motivo, não havia recuperação de energia atômica na forma de vapor para processo; este trabalho considerou a pressão da turbina como 65 bar e também considerou o aproveitamento da energia térmica gerada na forma de vapor para o processo. Além disso o processo assumido por Fuess et al. (2018) para a produção de etanol é o processo 1G de uma planta anexa que produz açúcar, etanol e eletricidade e neste trabalho foi considerado que o processo 1G é de uma planta autônoma que produz etanol e eletricidade. A vinhaça resultante do processo nas plantas anexas apresentam uma DQO cerca de 1,5 vezes maior que a DQO da vinhaça nas plantas autônomas.

Em termos de produção de etanol, conforme mencionado anteriormente, os resultados (Figura 5.2B e Tabela 5.4) mostraram que o excedente de energia proporcionado pela combustão de biogás permitiu que uma quantidade maior de material lignocelulósico fosse desviado para a produção de etanol 2G o que acarretou em um aumento na produtividade do processo 1G2G. O biogás foi capaz de incrementar em 8,5% (para o caso sem separação de fases) e 10,8 % (para o caso com separação de fases) a quantidade material lignocelulósico desviado para a produção de etanol 2G no processo integrado 1G2G. Esse maior desvio de bagaço para a produção de etanol 2G resultou em um aumento de 1,9% e 2,5% na produtividade de etanol. Nota-se a partir desses resultados que um aumento no material lignocelulósico disponível para a produção de etanol 2G não resulta em um aumento de forma proporcional na produção de etanol 2G. Isso acontece porque com mais material lignocelulósico disponível, aumenta a quantidade de caldo 2G no processo (mais diluído). O aumento no fluxo da produção de etanol 2G exige vapor adicional para a etapa de destilação (o caldo produzido no processo 2G tem baixo teor de

açúcar em comparação com o processo 1G) e também para o pré-tratamento e para a concentração do vinho C6/C5, uma vez que estas são estágios de uso intensivo de energia.

É interessante observar que no processo 1G2G embora o objetivo do biogás seja aumentar a quantidade de material lignocelulósico disponível para a produção de etanol 2G, o biogás de vinhaça também foi responsável por aumentar a produção de energia elétrica produzida neste processo. Isto acontece porque ao aumentar a produção de etanol, a demanda térmica do processo também aumenta e conseqüentemente, aumenta-se a quantidade de energia elétrica produzida.

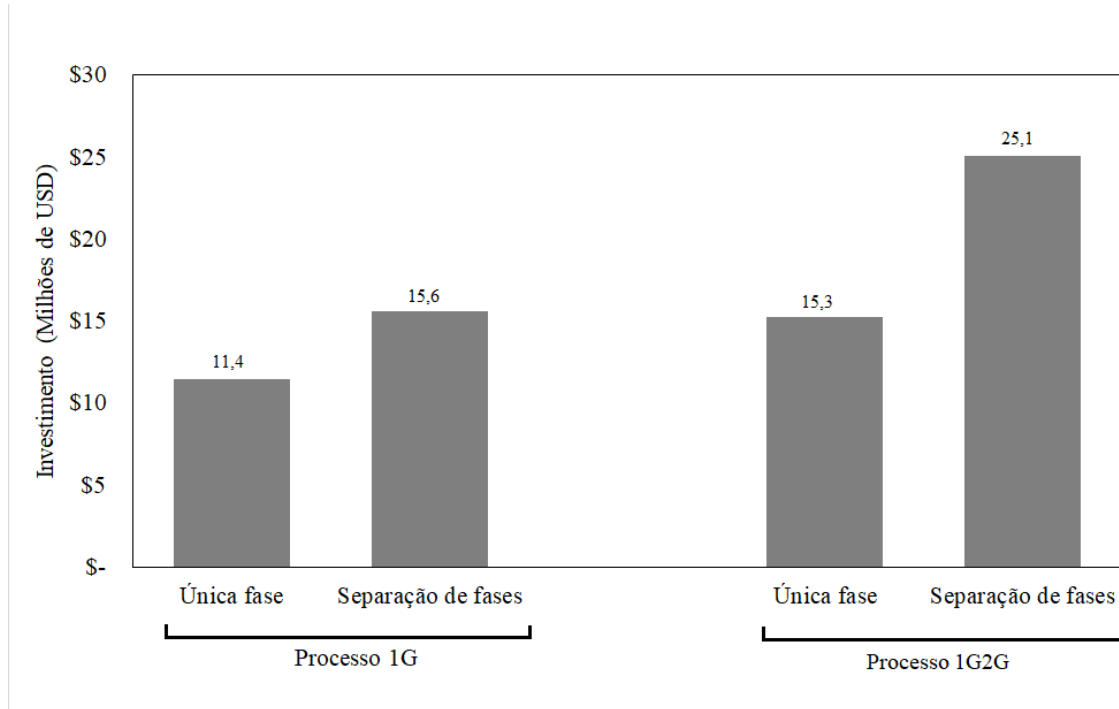
5.3.3 Análise econômica tradicional

Uma análise econômica foi realizada com o objetivo de avaliar a viabilidade do processo de (bio)digestão da vinhaça nas unidades industriais de biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G e 1G2G. O investimento necessário e o valor presente líquido para a implantação dessas tecnologias para cada cenário foram estimados e estão apresentados na Figura 5.3.

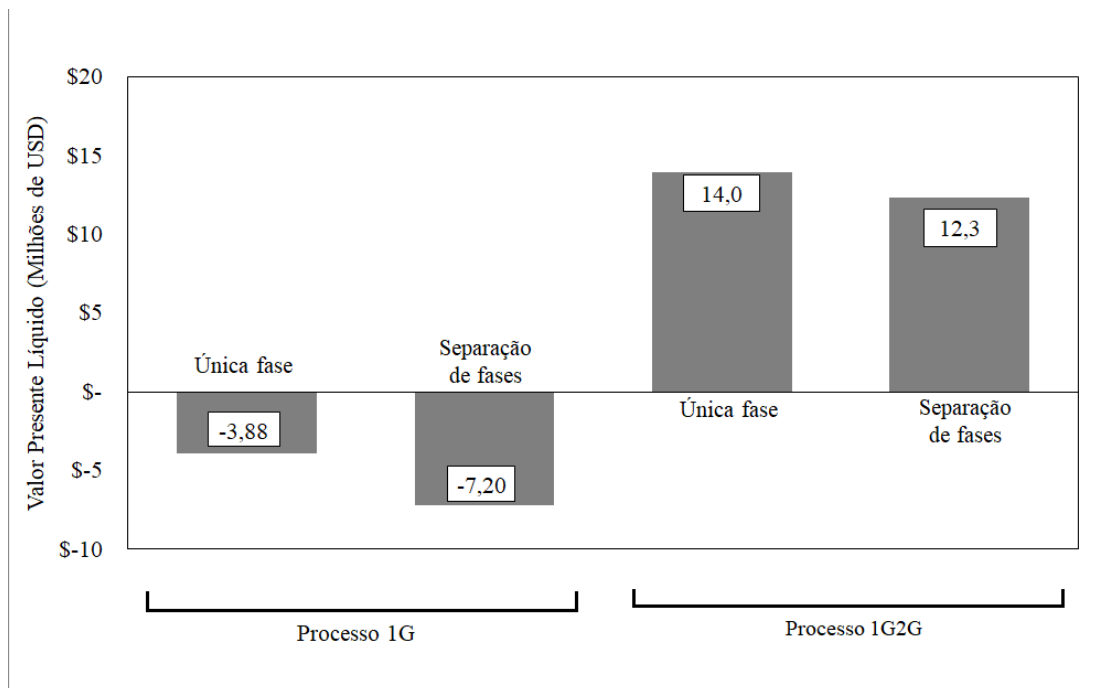
Como pode ser visto na Figura 5.3 (A) as maiores estimativas de investimento são observadas para as plantas de DA com separação de fases para os processos 1G2G e 1G, nessa ordem. Isso acontece porque nestas plantas são necessárias maior quantidade de reatores (para as fases acidogênicas e metanogênicas) que possuem um alto custo associado. Além disso, pode ser observado também que os investimentos para os DA nos processos 1G2G são maiores que aqueles para os processos 1G. Nestes cenários, os investimentos são maiores do que para o cenário 1G, uma vez que os cenários 1G2G produzem maiores quantidades de vinhaça e, conseqüentemente, maiores quantidades de vinhaça são enviadas para a unidade de biodigestão. Coerentemente, o menor investimento foi exigido pelo cenário 1G sem separação de fases, que possui a menor capacidade da planta.

Na Figura 5.3 (B), pode-se observar que as unidade de DA da vinhaça com e sem separação de fases são opções viáveis economicamente para o processo 1G2G e para o processo 1G estas unidades não são opções de investimento economicamente viáveis. Os resultados mostraram que a implantação de DA da vinhaça em única fase (sem separação de fases) no processo 1G2G é o mais vantajoso, seguido pelo cenário em que a DA é realizada com separação de fases. Isso significa que esses cenários apresentam uma TIR maior do que a Taxa Mínima Aceitável de Retorno (TMA), assumida como sendo de 11%

/ ano, quando são adotados os atuais preços de mercado da energia elétrica e etanol no Brasil.



(A)



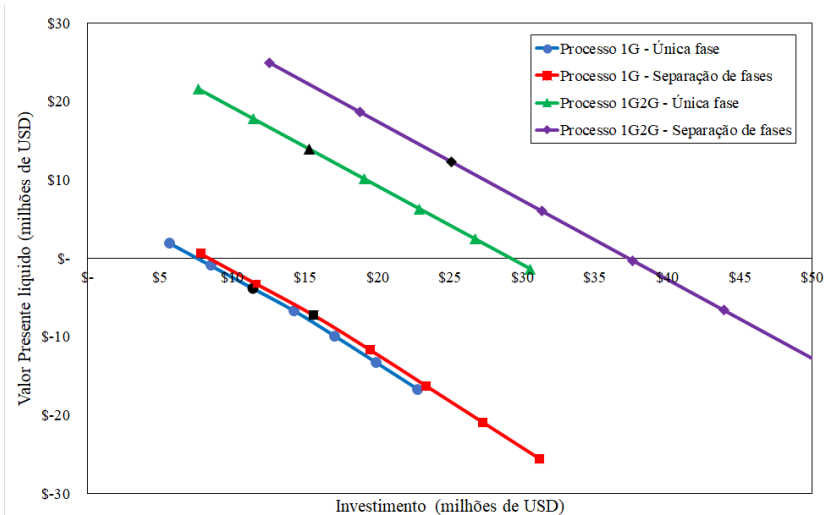
(B)

Figura 5.3. (A) Resultados para a estimativa de investimento necessário para implantar plantas de produção de biogás a partir da DA da vinhaça com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar para os processos 1G e 1G2G. (B) Resultados para o Valor Presente Líquido para a implantação de plantas de DA da vinhaça com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar para os processos 1G e 1G2G.

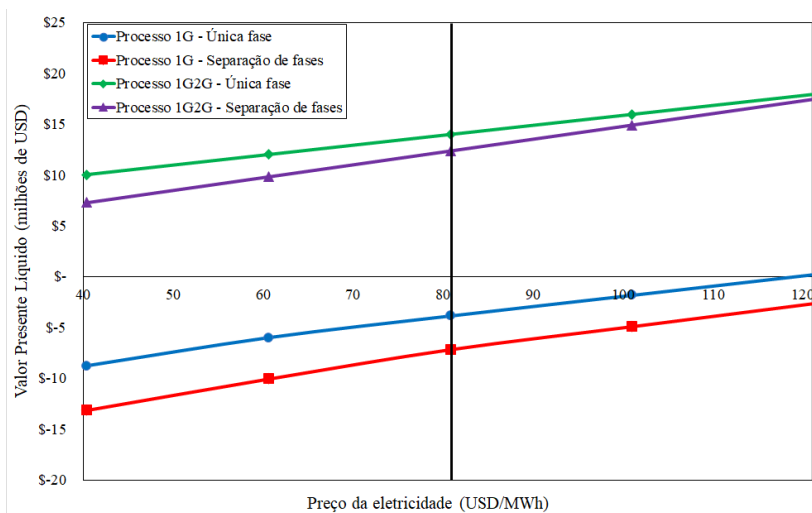
A Figura 5.4 mostra a análise de sensibilidade realizada para todas as configurações de plantas DA da vinhaça para os processos 1G e 1G2G. A Figura 5.4 (A) mostra a análise de sensibilidade do custo de investimento estimado no VPL, considerando inalterados os preços do etanol e da eletricidade. As Figuras 5.4 (B) e 5.4 (C) mostram outras duas análises de sensibilidade: efeito dos preços de venda de eletricidade no VPL quando o preço do etanol e o custo do investimento são mantidos inalterados (Figura 5.4 B) e efeito dos preços de venda do etanol no VPL quando o preço da eletricidade e o custo do investimento são mantidos inalterados (Figura 5.4 C).

É possível observar na Figura 5.4 (A) que os custos de investimento têm influenciado de forma significativa no VPL em todos os cenários: a medida que o custo de investimento aumenta, o VPL diminui, como esperado. O cenário em que o biogás é produzido a partir de uma planta de DA em única fase (sem separação de fases) para o processo 1G2G exibe um VPL positivo em quase todas as faixas consideradas. Isso significa que, nesse cenário, o custo dos investimentos poderia ser 88,4% maior do que o investimento estimado para o caso base e o processo ainda assim permaneceria viável. O cenário 1G2G em que as plantas de DA possuem separação de fases mostra um VPL positivo até um aumento de 48,9 % nos custos estimados de investimento da planta. Para custos de investimento superiores a 48,9%, o processo torna-se inviável. É possível verificar também que embora os processos de produção de biogás em plantas 1G tenham apresentado VPL negativo para os cenários analisados (Figura 5.3B), a análise de sensibilidade da Figura 5.4A mostra que uma redução de 56% e 27% nos custos de investimento poderia viabilizar os cenários dos processos 1G para plantas de DA com e sem separação de fases, respectivamente.

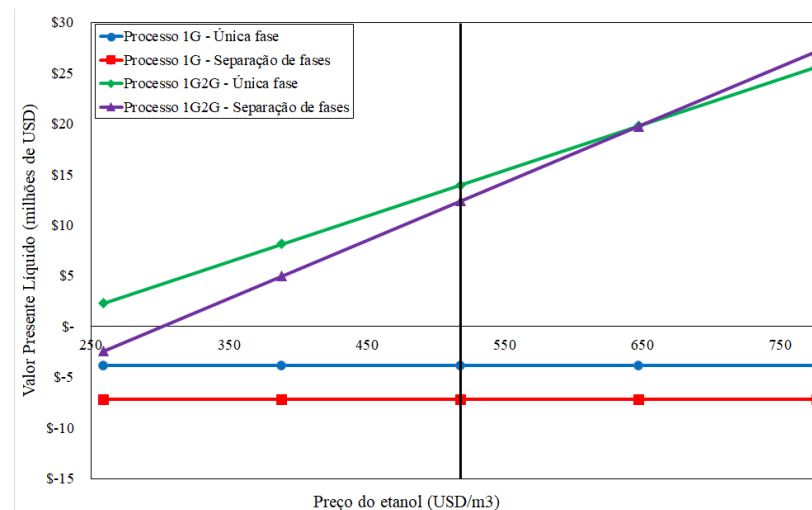
A Figura 5.4 (B) mostra que o preço de venda de eletricidade influencia na viabilidade de todos os cenários. Isto acontece devido ao fato de que energia elétrica adicional é produzida a partir do biogás de vinhaça em todos os cenários. É possível observar nessa Figura que os cenários dos processos 1G2G exibem VPL positivos para todo o intervalo de preços de venda de eletricidade considerado. Por outro lado, os processos 1G exibem VPL negativo para praticamente todo o intervalo de preços de venda de eletricidade considerado, com exceção para o último ponto do cenário 1G em que a planta DA é em fase única, nesse caso o VPL é positivo (+0,19 milhões de USD) para quando a eletricidade é vendida com um valor 50% superior.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.4. Resultados para a análise de sensibilidade: (A) Valor Presente Líquido (VPL) em função da variação da estimativa de investimento necessário para implantar plantas de produção de biogás a partir da DA da vinhaça com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar para

os processos 1G e 1G2G. A estimativa de investimento foi variada em -50% até +100% do valor de investimento estimado inicialmente. O ícone marcado em **preto** (3º marcador) representa esse valor de investimento estimado inicialmente. (B) Valor Presente Líquido (VPL) em função da variação do preço de venda da eletricidade. O preço de venda da eletricidade foi variado em +/-50% do preço de venda adotado (80,8 USD/MWh). O preço de venda do etanol se manteve constante. A linha vertical **preta** representa esse valor do preço de venda da eletricidade adotado (C) Valor Presente Líquido (VPL) em função da variação do preço de venda do etanol. O preço de venda do etanol foi variado em +/-50% do preço de venda adotado (517,9 USD/m³). O preço de venda da eletricidade se manteve constante. A linha vertical **preta** representa esse valor do preço de venda de etanol adotado.

Uma análise geral na Figura 5.4 (C) indica que a variação no preço do etanol influencia o VPL dos processos 1G2G e não influencia o VPL dos processos 1G. Isto acontece porque o biogás produzido a partir da vinhaça não altera a produção de etanol nas usinas 1G (o biogás é utilizado para aumentar a produção de eletricidade). Entretanto, este não é o caso dos processos 1G2G, em que o biogás produzido permite um aumento na produção de etanol (5.2 B), visto que o processo 1G2G é modelado de forma a maximizar a produção de etanol 2G e sempre garantindo que as demandas térmicas do processo. Pode-se observar na Figura 5.4 (C) que nos processos 1G2G o cenário em que a DA tem separação de fases é mais sensível à variação do preço de venda do etanol do que o cenário em que a DA é em fase única. É importante lembrar, neste ponto, que a análise econômica realizada neste trabalho foi uma análise incremental, de melhoria na planta produzida, em que o objetivo principal é avaliar a viabilidade de implantação de plantas de digestão anaeróbia em biorrefinarias de cana-de-açúcar.

É importante ressaltar que embora os processos 1G (que representam uma planta consolidada no Brasil) apresentem resultados econômicos negativos, as análises de sensibilidade mostraram que a viabilidade do processo de DA esta próxima de ser alcançada, indicando que a biodigestão é uma tecnologia que deve ser considerada como investimento.

5.3.4. Seleção de métricas do processo

Para poder realizar a análise técnica econômica reversa (ATER), um subconjunto de variáveis do processo deve ser escolhido. As variáveis escolhidas são aquelas variáveis consideradas chaves das etapas de DA da vinhaça nos sistemas com e sem separação de fase. Essas variáveis chave traduzem a performance desta etapa de processamento da vinhaça. As variáveis selecionadas para a aplicação da metodologia ATER foram: tempo de residência, conversão, fração de metano no biogás e rendimento de metano dos reatores. Como mais de três variáveis de processo foram inicialmente escolhidas para

cada um dos cenários, uma análise de sensibilidade local foi realizada para determinar aquelas variáveis com o efeito mais forte na variável final de interesse, nesse caso o VPL. A sensibilidade do processo foi avaliada no ponto de operação descrito no caso base (Tabela 5.1). Os resultados da análise de sensibilidade são mostrados na Tabela 4.2.

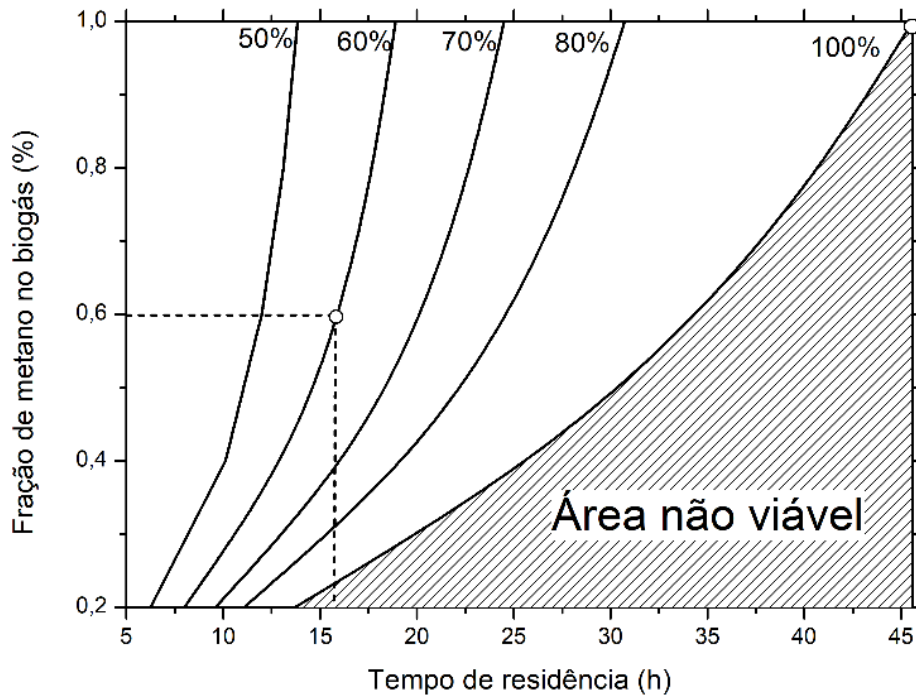
Tabela 5.5: Sensibilidade específica do valor presente líquido (VPL) do processo em relação as variáveis de processo selecionadas de cada estudo de caso.

| Sistema de DA | Variável | Processo | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|----------|-------|
| | | 1G | 1G2G |
| Única fase | Tempo de residência | -7,10 | -9,86 |
| | Conversão | 0,44 | 0,61 |
| | Fração de CH ₄ no biogás | 0,42 | 0,58 |
| | Rendimento de CH ₄ | 0,17 | 0,23 |
| Separação de fases (acidogênico) | Tempo de residência | -2,99 | -2,99 |
| | Conversão | 0,20 | 0,20 |
| Separação de fases (metanogênico) | Tempo de residência | -7,62 | -7,65 |
| | Conversão | 0,70 | 0,70 |
| | Fração de CH ₄ no biogás | 0,30 | 0,06 |
| | Rendimento de CH ₄ | 0,74 | 0,72 |

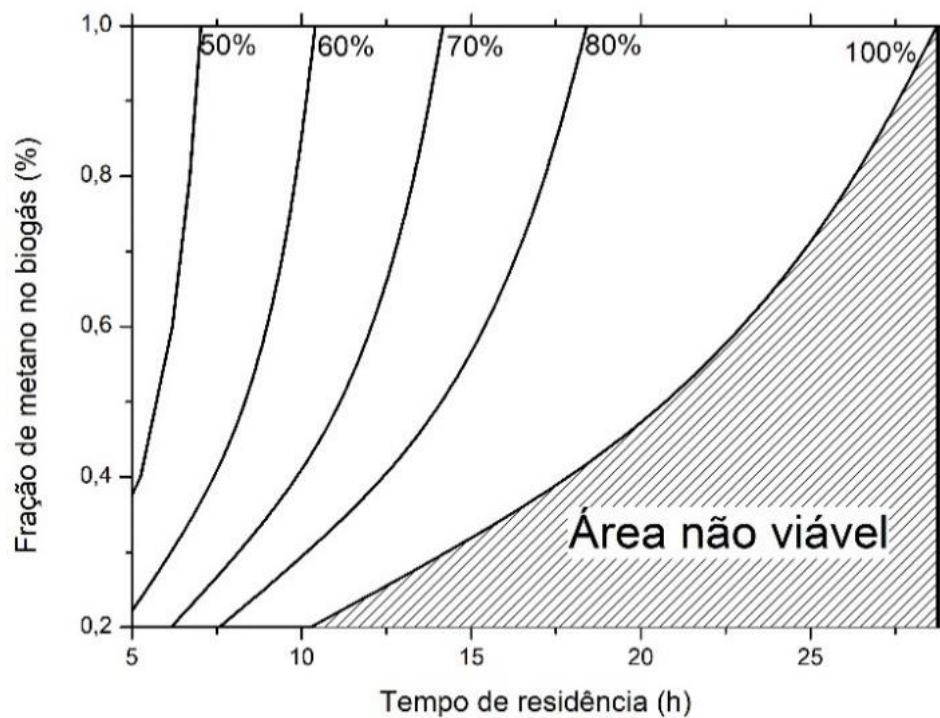
Conforme pode ser visto na Tabela 5.5, o tempo de residência dos reatores é a variável que apresentou o efeito mais fortes sobre o VPL para todos os cenários. Para os casos em que a DA é realizada em sistema sem separação de fases (única fase), as variáveis chave, ou seja, aquelas que apresentaram os efeitos mais fortes sobre o VPL depois do tempo de residência foram a conversão do reator e a fração de CH₄ no biogás para ambos os processos 1G e 1G2G. Para os casos em que a DA é realizada em sistema com separação de fases, o parâmetro que apresentou o efeito mais forte sobre o VPL depois dos tempos de residência dos reatores (acidogênicos e metanogênicos) foi o rendimento de metano do biogás para ambos os processos 1G e 1G2G.

5.3.5 Análise Técnica Econômica Reversa (ATER)

As curvas de viabilidade para plantas de DA sem separação de fases da vinhaça para ambos os processos 1G e 1G2G estudados foram plotadas. As Figura 5.5 (A, B e C) mostram as curvas de viabilidade para o tempo de residência do reator de DA em função da fração de metano no biogás para diferentes conversões do reator de DA em fase metanogênica para o processo 1G. Na Figura 5.5 (A) o rendimento de metano foi mantido constante em $0,234 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$.

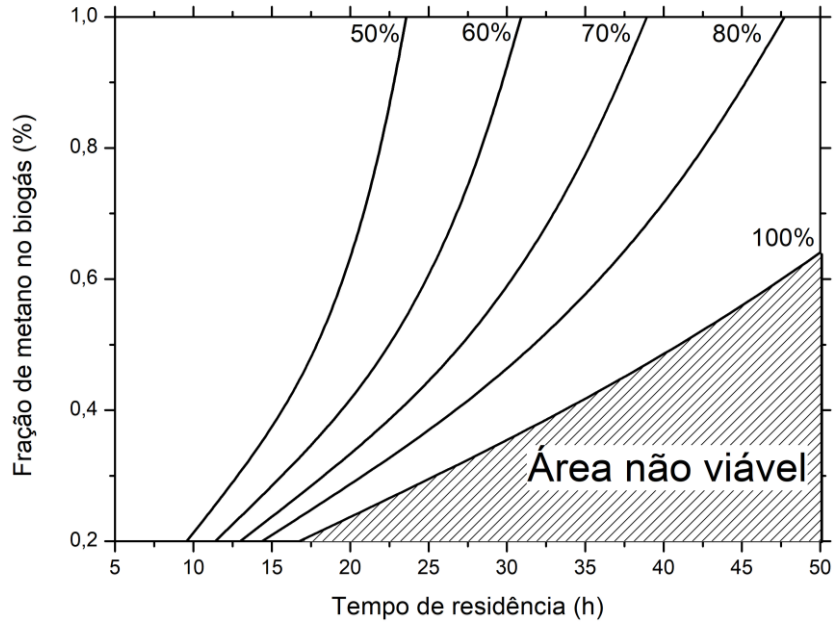


(A)



(B)

Figura 5.5: Curvas de viabilidade para a fração de CH_4 no biogás em função do tempo de residência do reator para diferentes conversões desse reator de DA em fase única metanogênica para o processo 1G. Região viável: acima das curvas (essas curvas representam os limites das regiões de viabilidade). A área hachurada é inviável. Os números ao lado das linhas de viabilidade são as conversões dos reatores de DA da vinhaça. O rendimento de metano foi mantido em (A) $0,234 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$ (B) $0,156 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$ (C) $0,351 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$.



(C)

Figura 5.5 (continuação): Curvas de viabilidade para a fração de CH_4 no biogás em função dos tempo de residência do reator para diferentes conversões desse reator de DA em fase única metanogênica para o processo 1G. Região viável: acima das curvas (essas curvas representam os limites das regiões de viabilidade). A área hachurada é inviável. Os números ao lado das linhas de viabilidade são as conversões dos reatores de DA da vinhaça. O rendimento de metano foi mantido em (A) $0,234 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$ (B) $0,156 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$ (C) $0,351 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$.

Pode ser visto na Figura 5.5(A) que existe tempos de residência máximos para os processos de DA em fase única serem viáveis: 45,6 h para o caso em que a fração de metano no biogás é máxima (1,0) e a conversão do reator também é máxima (100%). Por exemplo, para o caso de uma DA da vinhaça em fase única em uma usina autônoma (Figura 5.5 A) que é um processo consolidado no Brasil, para uma conversão de 60% do reator e alcançando no máximo 60% de fração de metano no biogás, o tempo de residência máximo que o processo deveria ter para que este processo seja viável deveria ser 16 h.

As Figuras 5.5B e 4.5C exibem as mesmas curvas de viabilidade mostradas na Figura 4.2A, exceto pelo rendimento de metano que foi definido como $0,156 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$ e $0,351 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$, respectivamente. O tempo de residência máximo de 28,7 h e 68,1 h foi obtido para os casos de rendimento em metano de $0,156 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$ e $0,351 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$, respectivamente. Voltando ao exemplo dado anteriormente, para o caso de uma DA da vinhaça em fase única em uma usina autônoma, para uma conversão de 60% do reator e alcançando 60% de fração de metano no biogás para os casos em que os rendimentos de metano são $0,156 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$

e $0,351 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$, os tempos de residência máximo nesses processos que garantem a viabilidade destes casos devem ser 9,1 h e 25,2 h.

Os resultados apresentados na Figura 5.5 (A, B e C) mostram que o rendimento de metano apresenta influência determinante na viabilidade geral do processo.

A Figura 5.6 mostra as curvas de viabilidade para o tempo de residência do reator de DA em função da fração de metano no biogás para diferentes conversões do reator de DA em fase metanogênica para o processo 1G2G. Nesta Figura o rendimento de metano foi mantido constante em $0,234 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removida}}$.

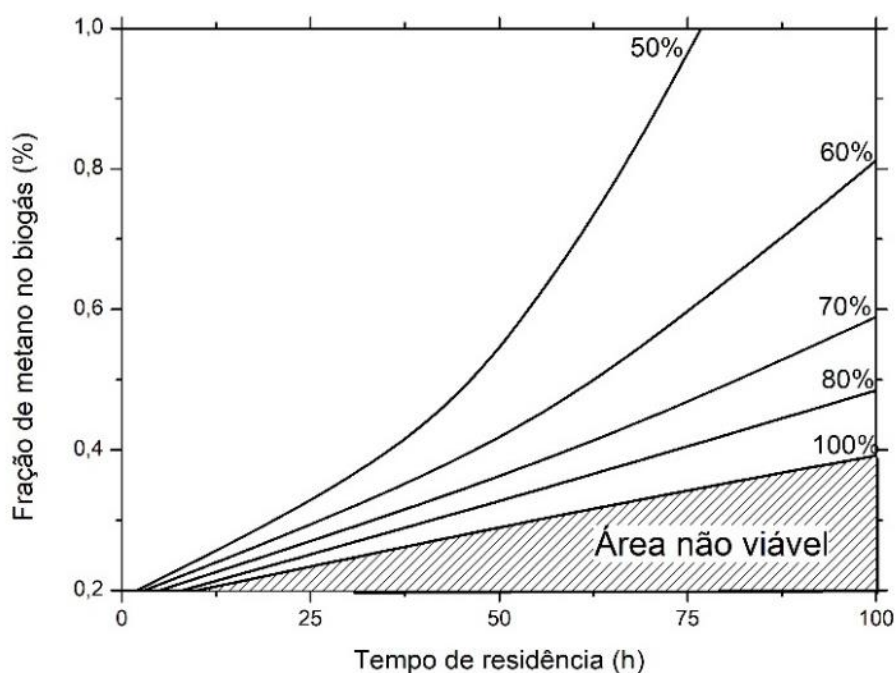


Figura 5.6: Curvas de viabilidade para a fração de CH_4 no biogás em função dos tempo de residência do reator para diferentes conversões desse reator de DA em fase única metanogênica para o processo 1G2G. O rendimento de metano foi mantido em $0,234 \text{ Nm}^3 / \text{kgDQO}_{\text{removed}}$. Região viável: acima das curvas (essas curvas representam os limites das regiões de viabilidade). A área hachurada é inviável. Os números ao lado das linhas de viabilidade são as conversões dos reatores de DA da vinhaça.

Para o caso 1G2G, pode-se verificar que as curvas “explodiram” (alcançou tempos de residência maiores que 100 h e o processo continuaria viável) indicando que este é um processo com faixa ampla de viabilidade. Além disso é interessante observar que as curvas isoeconômicas do processo 1G2G foram diferentes das curvas isoeconômicas do processo 1G, isso porque a viabilidade da DA da vinhaça no processo 1G2G é influenciado pela quantidade de eletricidade e etanol gerado no processo, enquanto a DA da vinhaça no processo 1G é influenciada somente pela produção de eletricidade.

Deve ser enfatizado que, se alguma premissa econômica mudar, essas curvas irão mudar de acordo. Por exemplo, se o custo do NaOH (insumo utilizado como estratégia alcalizante do reator) diminuir, o custo operacional dos reatores também diminuir e, provavelmente o processo seria viável em maiores tempos de residência ou então com menor conteúdo energético do biogás. Tais resultados reforçam que há espaço para melhorias em direção à viabilidade econômica

5.3.6 Avaliação ambiental

A Figura 5.7 compara os indicadores de impactos ambientais obtidos para os cenários avaliados. A Figura fornece a comparação dos impactos ambientais provenientes do ciclo de vida das biorrefinarias de cana-de-açúcar, incluindo a produção e uso do biogás de vinhaça, sistema de produção agrícola, transporte de cana-de-açúcar, insumos, insumos e resíduos industriais de volta ao campo.

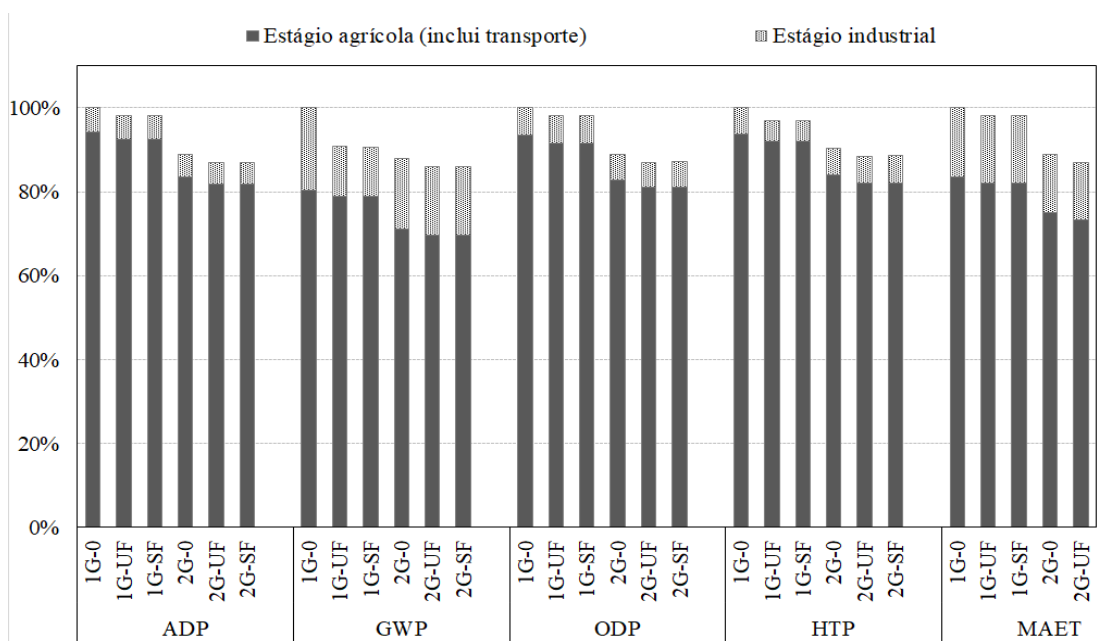


Figura 5.7 – Comparativo de indicadores de impacto ambiental dos diferentes cenários avaliados na biorrefinaria. Nomenclatura dos cenários: 1G – primeira geração de produção de etanol, 1G2G – primeira e segunda-geração de produção de etanol, DA – Digestão Anaeróbia, UF – Sistema de DA em única fase (metanogênica), SF – Sistema de DA com separação de fases (acidogênica seguida pela metanogênica). Nomenclatura dos impactos ambientais: *abiotic depletion* (ADP) medido em kg de Sb_{eq} , *global warming* (GWP) medido em kg de CO_{2eq} , *ozone layer depletion* (ODP) medido em kg de $CFC-11_{eq}$, *human toxicity* (HTP) medido em kg de $1,4 DB_{eq}$, *marine aquatic ecotoxicity* (MAET) medido em kg de $1,4 DB_{eq}$.

Em geral, observa-se um decréscimo suave nas categorias de impacto ambiental nos cenários em que o biogás foi usado para alimentar a caldeira no sistema de cogeração para ambas as formas de produção do biogás (sistemas de DA sem e com separação de fases) e para os dois tipos de processos analisados, 1G e 1G2G. Energia

adicional está disponível no processo quando o biogás é usado como combustível complementar em uma caldeira quando comparado ao processo convencional. As entradas para esses processos são semelhantes; no entanto, as diferenças observadas em seus impactos ambientais são devidas principalmente ao menor fator de alocação ao etanol quando mais eletricidade é produzida devido ao biogás queimado em caldeira. Isso representa que maior quantidade de energia está sendo aproveitada e gerada a partir da quantidade de cana-de-açúcar processada.

Comparando os processos 1G e 1G2G entre si, observa-se que os processos 1G2G apresentaram melhores resultados para a maioria das categorias de impactos ambientais em comparação com a configuração 1G. Esses resultados corroboram com os obtidos por Dias et al. (2012). Von Blottnitz e Curran (2008) descobriram que os relatórios de ACV tipicamente apresentam reduções no GWP para configurações de etanol 2G. Estes resultados indicam que as configurações de etanol 1G2G são capazes de produzir etanol com melhores impactos ambientais que os de 1G, principalmente por produzir uma maior quantidade de etanol por unidade de biomassa. A queima da palha de cana-de-açúcar do campo e o uso de resíduos (lignina, celulose não hidrolizada e biogás) como combustível são responsáveis por melhorias significativas na eficiência energética do processo, uma vez que são fontes de energia excedente. Isso reforça que melhorias na eficiência energética no processo industrial, considerando a integração energética entre a produção de etanol 1G e 2G, bem como tecnologias eficientes para recuperação de energia a partir de resíduos são pontos cruciais para o sucesso da integração do processo de produção de etanol 2G nas biorrefinarias 1G de cana no Brasil.

A Figura 5.7 também mostra a análise comparativa dos impactos ambientais para o setor agrícola (incluindo o transporte) e industrial em todos os cenários avaliados. Esses resultados indicam que a etapa de produção de cana-de-açúcar (incluindo os estágios de transporte) tem impactos muito altos na cadeia produtiva do etanol. Consequentemente, a influência de diferentes alternativas industriais é diluída e quase desprezível quando se considera a cadeia produtiva completa do etanol. Dessa forma, o incremento na oferta industrial para a produção de bioetanol 2G é diluído quando se considera a cadeia produtiva completa do etanol, já que pequenas diferenças nos impactos ambientais foram verificadas em todos os cenários quando considerada apenas a etapa de processamento industrial.

Esses resultados para as categorias de impacto ambiental mostram que a tecnologia de uso do biogás apresenta um potencial para a diminuição de impactos

ambientais nas biorrefinarias de cana-de-açúcar. Eles também indicam a importância de medidas para integração de processos e economia de energia nas biorrefinarias de base de cana-de-açúcar atuais.

5.4 CONCLUSÃO

Uma avaliação técnica-econômica e ambiental foi utilizada para avaliar o potencial de uso de biogás produzido em plantas de DA da vinhaça com e sem separação de fases como combustível de caldeira em biorrefinarias de cana-de-açúcar 1G e 1G2G.

Os resultados obtidos mostram que as plantas DA com separação de fases apresentam melhor recuperação de energia que as plantas sem separação de fases (fase única): o poder calorífico disponível do biogás nos sistemas com separação de fase alcançou um valor que foi 29,2% e 19,8% maior que o sistema DA sem separação de fases para os casos 1G e 1G2G respectivamente que resultaram em maior geração de energia elétrica nos cenários com separação de fases (10,8% a mais de energia no caso 1G e 27,8% no caso 1G2G).

Comparando os processos 1G com os processos 1G2G, os resultados indicam que o processo 1G2G produz maior quantidade de biogás e de energia elétrica a partir de vinhaça do que os processos 1G. Isto acontece porque os processos 1G2G tem maior geração de vinhaça com maior DQO associada que os processos 1G. Além disso, nos processos 1G2G, o excedente de energia proporcionado pela combustão de biogás permitiu que uma quantidade maior de material lignocelulósico fosse desviado para a produção de etanol 2G o que acarretou em um aumento no rendimento do processo 1G2G. O biogás foi capaz de incrementar em 8,5% (para o caso sem separação de fases) e 10,8% (para o caso com separação de fases) a quantidade material lignocelulósico desviado para a produção de etanol 2G no processo integrado 1G2G, que resultaram em um aumento de 1,9% e 2,5% na produção de etanol.

As maiores estimativas de investimento foram observadas para os cenários 1G2G, uma vez que os cenários 2G produzem maiores quantidades de vinhaça e, conseqüentemente, demandam maiores unidades de biodigestão. Os cenários 1G2G com e sem separação de fases apresentaram VPL positivo ($+ 14,0 \times 10^6$ USD e $+ 12,3 \times 10^6$ USD para os caso em que a DA ocorres sem e com separação de fases, respectivamente). Os cenários 1G não apresentaram resultados econômicos positivos (VPL de $-3,88 \times 10^6$ USD e $-7,20 \times 10^6$ USD para os caso em que a DA ocorre sem e com separação de fases, respectivamente), no entanto a análise de sensibilidade mostrou que uma redução de 56%

e 27% nos custos de investimento poderia viabilizar os cenários dos processos 1G para plantas de DA sem e com separação de fases, respectivamente.

As variáveis que são consideradas como variáveis chaves do desempenho técnico e que apresentam maior impacto na avaliação econômica foram determinadas. O tempo de residência dos reatores é a variável chave que apresentou o efeito mais forte sobre o VPL para todos os cenários. Para os casos em que a DA é realizada em sistema sem separação de fases (única fase), as variáveis que apresentaram os efeitos mais fortes sobre o VPL (depois do tempo de residência) foram a conversão do reator e a fração do biogás para ambos os processos 1G e 1G2G. Para os casos em que a DA é realizada em sistema com separação de fases, a variável que apresentou o efeito mais forte sobre o VPL depois dos tempos de residência dos reatores nas duas fases (acidogênicos e metanogênicos) foi o rendimento de metano no biogás para ambos os processos 1G e 1G2G. Na avaliação econômica utilizando a metodologia de análise técnica-econômica reversa, tempos de residência máximos para os processos que os DA sem separação de fases sejam viáveis foram determinados.

Na avaliação ambiental, a biodigestão da vinhaça e uso do biogás reduziram os impactos ambientais. Além disso, os processos 1G2G exibiram melhores resultados que o processo consolidado 1G. Esses resultados mostram que a tecnologia de uso do biogás apresenta um potencial para a diminuição de impactos ambientais nas biorrefinarias de cana-de-açúcar. Eles também indicaram a importância de medidas para integração de processos e economia de energia nas biorrefinarias de base de cana-de-açúcar atuais.

5.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Fundação de Apoio e Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo) processos 2015/11468-9, 2016/10636-8, 2011/51902-9 e 2017/18194-7, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro. Os autores também agradecem também a Dr. Otavio Cavalett e Mateus Chagas pelo apoio nas análises Simapro® e VSB (*Virtual Sugar Biorefinery*) realizadas no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE).

5.6 REFERÊNCIAS

- 1) AACE – Association for the Advancement of Cost Engineering (2017). <http://web.aacei.org/>. Accessed 20 February 2017.
- 2) Balat, M.; Balat, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy*, v.86, p. 2273–2282, 2009.

- 3) Bonomi A, Jesus CDF, Cunha MP, Mantelatto PE (2012). Technological Assessment Program (PAT) The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB) 2011 Report (2012). <http://ctbe.wpengine.com/wp-content/uploads/2014/07/vsb-report-2011.pdf>. Accessed May 2015.
- 4) Castro SB, Andrade SAC (2006). Engenharia e tecnologia açucareira (in Portuguese). Departamento Engenharia Química, CTG (Centro de Tecnologia e Geociências), Universidade Federal do Pernambuco, Recife, Brazil. 2006.
- 5) Cavalett O, Junqueira TL, Dias MOS, Jesus CDF, Mantelatto PE, Cunha MP, Franco HCJ, Cardoso TF, Filho RM, Rossell CEV, Bonomi A (2012). Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. *Clean Techn Environ Policy* 14:399–410; doi: 10.1007/s10098-011-0424-7
- 6) CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br/>>
- 7) Chandel A, Silveira MHLS (2017) *Advances in Sugarcane Biorefinery Technologies, Commercialization, Policy Issues and Paradigm Shift for Bioethanol and By-Products* - Elsevier; 1st Edition, 342 p.
- 8) Cherubini F (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers Manag.* 51:1412–1421; doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015
- 9) Chieppe Júnior JB (2012). Tecnologia e fabricação do álcool (in Portuguese). Inhumas: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/IFG, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brazil.
- 10) Christofoletti, C. A., Escher, J. P., Correia, J. E., Marinho, J. F. U., Fontanetti, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, v.33, ed.12, 13, p.2752–2761, 2013.
- 11) Corrêa L J (2016). Estudo de melhorias no processo de hidrólise enzimática de biomassas para produção de etanol. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- 12) Cortez-Rodrigues et al (2018), Vinasse concentration and juice evaporation system 1 integrated to the conventional ethanol production process from sugarcane – Heat integration and impacts in cogeneration system. *Renewable Energy*, v. 115, 2018.
- 13) Demeke MM, Dietz H, Li Y, Foulquié-Moreno MR, Mutturi S, Deprez S, Den Abt T, Bonini BM, Liden G, Dumortier F, Verplaetse A, Boles E, Thevelein JM (2013a). Development of a D-xylose fermenting and inhibitor tolerant industrial *Saccharomyces cerevisiae* strain with high performance in lignocellulose hydrolysates using metabolic and evolutionary engineering. *Biotechnol Biofuels* 6:89; doi: 10.1186/1754-6834-6-89
- 14) Demeke MM, Dumortier F, Li Y, Broeckx T, Foulquié-Moreno MR, Thevelein JM (2013). Combining inhibitor tolerance and D-xylose fermentation in industrial *Saccharomyces cerevisiae* for efficient lignocellulose-based bioethanol production. *Biotechnol Biofuels* 6:120; doi: 10.1186/1754-6834-6-120.
- 15) Dias MOS, Junqueira TL, Cavalett O, Cunha MP, Jesus CDF, Rossell CEV, Maciel Filho R, Bonomi A (2012b). Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresour Technol* 103:152–161; doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.120
- 16) Dias MOS, Junqueira TL, Jesus CDF, Rossell CEV, Maciel Filho R, Bonomi A (2012a). Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. *Energy* 43:246-252; doi: 10.1016/j.energy.2012.04.034
- 17) Elia Neto, A.; Shintako, A.; Pio, A. A. B.; Conde, A. J.; Francesco, F.; Donzelli, J. L. Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética. Brasília: Agência Nacional de Águas (ANA), Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP), União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), 2009.
- 18) Empral (2015), Limpeza da cana a seco e aproveitamento da palha (in Portuguese). <http://www.empral.com.br/jaboticabal/downloads/06.pdf>. Accessed April 2015.

- 19) Ensinas AV (2008). Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar (in Portuguese). PhD Thesis, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brazil.
- 20) Falano T, Jeswani HK, Azapagic A (2014). Assessing the environmental sustainability of ethanol from integrated biorefineries. *Biotechnol J* 9:753–765; doi: 10.1002/biot.201300246
- 21) Ferraz Jr AND, Koyama MH, Araújo Jr MM, Zaiat M (2016). Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renew Energ* 89:245-252; doi: 10.1016/j.renene.2015.11.064
- 22) Ferraz Júnior, A. D. N. Digestão anaeróbia da vinhaça da cana-de-açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo. 2013. 162 p. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de São Paulo. São Carlos. 2013.
- 23) Ferraz Júnior, A. D. N.; Zaiat, M.; Gupta, M.; Elbeshbishy, E.; Hafez, H.; Nakla, G. Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UAnPBR). *Bioresource Technology*, v. 164, p. 371-379, 2014b.
- 24) Fuess LT, Araújo Jr MM, Garcia ML, Zaiat M (2017). Designing full-scale biodigestion plant for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? *Chem Eng Res Des* 110:209-220; doi: 10.1016/j.cherd.2017.01.023
- 25) Fuess LT, Klein BC, Chagas MF, Rezende MCAF, Garcia ML, Bonomi A, Zaiat M (2018a). Diversifying the technological strategies for recovering bioenergy from the two-phase anaerobic digestion of sugarcane vinasse: An integrated techno-economic and environmental approach. *Renew Energy* 122:674-687; doi: 10.1016/j.renene.2018.02.003
- 26) Fuess LT, Zaiat M (2018b). Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: Applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogas applications. *Process Saf. Environ. Prot* 115:27-37; doi: 10.1016/j.psep.2017.08.007
- 27) Furlan FF (2016). Metodologia para guiar o desenvolvimento e implementação industrial de novas tecnologias unindo engenharia econômica e Engenharia de (bio)processos e sistemas : aplicação à produção de etanol de segunda geração (in Portuguese), PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
- 28) Furlan FF, Costa CBB, Fonseca GC, Soares RP, Secchi AR, Cruz AJG, Giordano RC (2012). Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Comput Chem Eng* 43:1–9; doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.04.002
- 29) Furlan FF, Costa CBB, Secchi AR, Woodley JM, Giordano RC (2016). Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools To Attain Process Target Values. *Industr. Engin. Chem. Res* 55:9865-9872.
- 30) Furlan FF, Filho RT, Pinto FH, Costa CB, Cruz AJ, Giordano RL, Giordano RC (2013). Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible? *Biotechnol Biofuels* 6:142; doi: 10.1186/1754-6834-6-142
- 31) Giordano RLC, Giordano RC, Zangirolami TC, Tardioli PW, Kopp W, Milessi TSS, Silva CR, Cavalcanti-Montano ID, Suarez CAG, Jimenez-Rojas M, Aquino PM, Silva FA (2014). Catalytic system and process for production of 2G bioethanol from xylane/xylooligomers. Brazil Patent BR1020140233946.
- 32) Green DW, Perry RH (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, eight ed. McGraw-Hill, New York.
- 33) Hallenbeck, P.C., 2009. Fermentative hydrogen production: principles, progress, and prognosis. *Int. J. Hydrogen Energy* 34,7379–7389
- 34) HARUN, R.; JASON, W.S.Y.; CHERRINGTON, T.; DANQUAH, M.K. Microalgal biomass as cellulosic fermentation feedstock for bioethanol production. Disponível em <www.elsevier.com/locate/rser>. Acesso em: Nov. 2010.
- 35) HUGOT, E. *Handbook of cane sugar engineering*, 3° ed. Nova Iorque: Elsevier Science Publishing Company, 1986.

- 36) IEA Bioenergy, 2000. Biogas Flares: State of the Art and Market Review. AEA Technology Environment, Culham, Abingdon, Oxfordshire, UK.
- 37) Jacaré ventiladores industriais, 2018. Disponível em: <http://www.jacare.ind.br/Limpeza-de-Cana-Seco-por-Ventilacao.php> Acesso em agosto de 2018.
- 38) Jornal da Cana (2015). Angélica (usina) aprimora sistema de limpeza de cana-de-açúcar (in Portuguese) 02. 2015.
- 39) Junqueira TL, Chagas MF, Gouveia VLR, Rezende MCAF, Watanabel MDB, Jesus CDF, Cavalett O, Milanez AY, Bonomi A (2017). Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. *Biotechnol Biofuels* 10:50-62; doi: 10.1186/s13068-017-0722-3
- 40) Kaparaju P, Serrano M, Angelidaki I (2010). Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Appl Energy* 87:3779–3783; doi: 10.1016/j.apenergy.2010.06.005
- 41) Kaparaju P, Serrano M, Thomsen AB, Kongjan P, Angelidaki I (2009). Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresour Technol* 100:2562–2568; doi: 10.1016/j.biortech.2008.11.011
- 42) Ke, S., Shi, Z., Fang, H.H.P., 2005. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Pollut.* 23, 65–80
- 43) Kwak S, Jin YS (2017). Production of fuels and chemicals from xylose by engineered *Saccharomyces cerevisiae*: a review and perspective. *Microb Cell Fact* 16:82; doi: 10.1186/s12934-017-0694-9.
- 44) Longati AA, Cavaletti O, Cruz AJG (2017). Life Cycle Assessment of Vinasse Biogas Production in Sugarcane Biorefineries. *Comput Aided Chem Eng* 40:2017-2022; doi: 10.1016/B978-0-444-63965-3.50338-X
- 45) Longati AA, Lino ARA, Giordano RC, Furlan FF, Cruz AJG (2018). Defining Research & Development process targets through retro-techno-economic analysis: the sugarcane biorefinery case. *Bioresour Technol* 263:1-9
- 46) Macedo IC, Seabra JEA, Silva JEAR (2008). Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass Bioenergy*. 2008;32:582–595; doi: 10.1016/j.biombioe.2007.12.006
- 47) Macrelli S, Galbe M, Wallberg O (2014). Effects of production and market factors on ethanol profitability for an integrated first and second generation ethanol plant using the whole sugarcane as feedstock. *Biotechnol Biofuels* 7:26; doi: 10.1186/1754-6834-7-26
- 48) Mercuri R, Bauen A, Hart D; Options for Refuelling Hydrogen fuel Cell Vehicles in Italy; Elsevier Science B.V., 2002.
- 49) Milessi TS (2017). [Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente modificada imobilizadas.](#) (in Portuguese). PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
- 50) Moraes BS, Junqueira TL, Pavanello LG, Cavalett O, Mantelatto PE, Bonomi A, Zaiat M (2014). Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Appl Energy* 113:825–835; doi: 10.1016/j.apenergy.2013.07.018
- 51) Moraes BS, Triolo JM, Lecona VP, Zaiat M, Sommer SG (2015). Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Bioresour Technol* 190:227-234; doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.089
- 52) Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., Jeison, D., 2015. A critical review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for an integral biogas upgrading. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 727–759.
- 53) Nijland JG, Vos E, Shin HY, de Waal PP, Klaassen P, Driessen AJM (2016). Improving pentose fermentation by preventing ubiquitination of hexose transporters in *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol Biofuels* 9:158; doi: 10.1186/s13068-016-0573-3

- 54) Nogueira CEC, Souza SNM, Micuanski VC, Azevedo RL. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in energy matrix of Paraná State, Brazil. *Renew Sust Energy Rev*. 2015;48:300-305; doi: 10.1016/j.rser.2015.04.023
- 55) Oliveira CM, Cruz AJG, Costa CBB (2016). Improving second generation bioethanol production in sugarcane biorefineries through energy integration. *Appl Therm Eng* 109:819-827; doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.11.016
- 56) Oliveira CM, Pavão LV, Ravagnani MASS, Cruz AJG, Costa CBB (2018). Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. *Appl Energy* 213:520-539; doi: 10.1016/j.apenergy.2017.11.020 (2017).
- 57) Ometto RA, Zwicky Hauschild M, Nelson Lopes Roma W (2009). Lifecycle assessment of fuel ethanol from sugarcane in Brazil. *Int J Life Cycle Assess* 14:236–24; doi: 10.1007/s11367-009-0065-9
- 58) Palacios-Bereche R et al. (2013) Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, v.62, n. 1, p.46-61, 2013.
- 59) Pereira LG, Chagas MF, Dias MOS, Cavalett O, Bonomi A (2015). Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. *J Clean Prod* 96:557–568; doi: 10.1016/j.jclepro.2014.01.059
- 60) Pina E A, Palacios-Bereche R, Chavez-Rodriguez M F, Ensinas A V, Modesto M, Nebra S A (2017) .Reduction of process steam demand and water-usage through heat integration in sugar and ethanol production from sugarcane e evaluation of different plant configurations. p. 1-18.
- 61) Ribeiro FF, Passos F, Gurgel LVA, Baêta BEL, Aquino SF (2017). Anaerobic digestion of hemicellulose produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. *Sci Total Environ* 584-585:1108-1113; doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.170
- 62) Rocha GJM, Gonçalves AR, Oliveira BR, Olivares EG, Rossell CEV (2012). Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Ind Crops Prod* 35:274-279; doi: 10.1016/j.indcrop.2011.07.010
- 63) Salomon, K. R.; Lora, E. E. S.; Rocha, M. H.; Olmo, O. A. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. *Sugar industry*, v.136, n.4, p. 217–223, 2011.
- 64) Silva CR, Rodrigues JP, Matugi K, Giordano RC, Giordano RLC (2012). An innovative biocatalyst for production of ethanol from xylose in a continuous bioreactor. *Enzyme Microb Technol* 50:35-42; doi: 10.1016/j.enzmictec.2011.09.005
- 65) SILVA, C. R. Produção de etanol a partir da fração hemicelulósica do bagaço de cana usando glicose isomerase coimobilizada com *Saccharomyces cerevisiae*. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.
- 66) SILVA, G. M. Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2015.
- 67) Tian Z, Mohan GR, Ingram L, Pullammanappallil P (2013). Anaerobic digestion for treatment of stillage from cellulosic bioethanol production. *Bioresour Technol* 144:387–395; doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.1
- 68) VASCONCELOS, J. N. Fermentação etanólica. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol, tecnologias e perspectivas. - 2. ed. rev. e ampl. - Viçosa: UFV, 2011. 637p
- 69) Von Blottnitz H, Curran MA (2006). Review of Assessments Conducted on Bio-Ethanol as a Transportation Fuel from a Net Energy, Greenhouse Gas, and Environmental Life Cycle Perspective. *J Clean Prod* 15:607-619; doi: 10.1016/j.jclepro.2006.03.002
- 70) Wilkie C, Riedesel KJ, Owens JM (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass Bioenergy* 19:63-102; doi: 10.1016/S0961-9534(00)00017-9
- 71) Yu, B., Shan, A., Zhang, D., Lou, Z., Yuan, H., Huang, X., Zhu, N., Hu, X., 2015. Dosing time of ferric chloride to disinhbit the excessive volatile fatty acids in sludge thermophilic anaerobic digestion system. *Bioresour. Technol.* 189, 154–161.

CAPÍTULO 6 - USO DO BIOGÁS PRODUZIDO A PARTIR DA VINHAÇA COMO FONTE DE ENERGIA DO SECADOR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO QUE ALIMENTA A CALDEIRA

O uso do biogás a partir da DA da vinhaça como fonte de energia de um secador industriais dos materiais lignocelulósicos que alimentam a caldeira foi investigado utilizando métricas energéticas, econômicas e ambientais. Nas biorrefinarias de cana-de-açúcar foi considerado o uso do biogás como fonte de energia de um secador que tem como objetivo diminuir a umidade do bagaço que é enviado para as caldeiras e, conseqüentemente, há o aumento do poder calorífico do biogás. Dessa forma, menor quantidade de bagaço é necessária para suprir a demanda energética da planta e as “sobras” de bagaço podem ser enviadas para a produção de energia elétrica e/ou etanol 2G (quando em um processo integrado).

6.1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, em especial o petróleo, dominam o setor dos transportes. Alternativas para combustíveis fósseis serão necessárias à medida que o número de veículos aumentar. Além disso, o mundo enfrenta problemas com gases de efeito estufa e diminuição dos recursos petrolíferos. Portanto, a necessidade do uso de biocombustíveis está se tornando cada vez mais clara a fim de substituir / reduzir o consumo em larga escala de reservas de petróleo e, soluções alternativas capazes de mitigar as emissões de GEE devem ser promovidas. Dessa forma, o uso de biocombustíveis, como etanol, bioeletricidade e biogás, pode diminuir a produção de gases de efeito estufa e reduzir a dependência do petróleo (Khanna et al. 2011).

Apesar da utilização eficiente da cana-de-açúcar nas biorrefinarias brasileiras, nessas instalações são geradas grandes quantidades de vinhaça. A vinhaça é um líquido residual remanescente do processo de destilação do vinho fermentado. O principal destino da vinhaça é a sua aplicação nos campos de cana do Brasil como fertilizante, resolvendo o problema de seu descarte. No entanto, existem desvantagens dessa prática, considerando tanto aspectos ambientais quanto energéticos. Do ponto de vista ambiental, há potenciais efeitos negativos da fertirrigação a longo prazo do solo devido às características poluentes da vinhaça (Fuess et al. 2017). Do ponto de vista energético, uma considerável fração da energia da cana-de-açúcar permanece na vinhaça como matéria orgânica residual da fermentação. A maior parte do conteúdo orgânico da vinhaça

contém compostos facilmente degradáveis, como matéria orgânica não convertida (frações residuais de açúcares redutores e sacarose), compostos formados em vias metabólicas fermentativas concorrentes (glicerol e ácidos orgânicos) e uma pequena fração de etanol não recuperado (Moraes et al. 2015). Desta forma, é possível utilizar a vinhaça como substrato em plantas de digestão anaeróbica (DA) para obtenção de biogás. Além disso, por meio dessa abordagem, o conteúdo orgânico é reduzido, mantendo a maioria de seus nutrientes, como potássio, nitrogênio e fósforo, o que significa que o potencial fertilizante da vinhaça in natura é mantido nos efluentes biodigeridos (Moraes et al. 2014).

Um grande número de estudos tem investigado a aplicação da DA à vinhaça de cana (Fuess et al. 2017; Moraes et al. 2014; Granato 2003, Salomon 2007; Constantino e Higa 2011; Lamonica 2006; Ferraz et al., 2016; Fuess et al. al., 2017; Kumar et al., 2007; Siqueira et al., 2013; Souza et al., 1992) em um esforço para otimizar o desempenho do tratamento e melhorar a viabilidade tecnológica, aplicando diferentes configurações de reatores e estratégias operacionais. Esses estudos também visam o desempenho e operação do processo de DA (Fuess et al. 2017; Ferraz et al., 2016; Fuess et al., 2017; Kumar et al., 2007; Siqueira et al., 2013; Souza et al., 1992). Com relação ao uso do biogás, a maioria dos estudos tem visado seus esforços na aplicação de biogás como combustível de caldeira e em motores para produzir energia elétrica (Fuess et al. 2017; Moraes et al. 2014; Granato 2003; Salomon 2007; Constantino e Higa 2011; Lamonica 2006). Este estudo propõe a avaliação do uso do biogás como fonte de energia para reduzir o teor de umidade dos materiais lignocelulósicos que alimentam a caldeira. Ainda não há relato na literatura sobre este uso.

Segundo Dias et al. (2011) o bagaço deixa o processo de extração com aproximadamente 50% de umidade. A combustão direta do bagaço na caldeira com 50% de umidade torna o processo ineficiente e pode causar problemas devido ao alto teor de água e à baixa densidade do resíduo que será queimado. O alto teor de umidade do bagaço da cana pode causar uma ignição pobre e a redução da temperatura de combustão, afetando a qualidade da combustão (Oliveira, 2010). Além disso, segundo Cortes Rodríguez et al. (2016), o parâmetro mais influente na eficiência de uma caldeira de bagaço é a umidade do combustível. Assim, o uso de biogás como fonte de energia do secador de bagaço para reduzir a umidade dos materiais lignocelulósicos enviados para a caldeira é uma opção para melhorar a produtividade e a sustentabilidade da planta. A produtividade da planta aumenta porque, quando a umidade do bagaço de cana é reduzida,

seu poder calorífico aumenta. Assim, uma quantidade menor de bagaço de cana é suficiente para suprir a demanda energética do processo industrial. Como resultado, um bagaço adicional está disponível para ser enviado para a produção de eletricidade e / ou produção de etanol de segunda geração. Além disso, no caso das biorrefinarias de cana-de-açúcar, o uso de biogás produzido a partir de resíduos (vinhaça) pode contribuir para o aumento da razão biocombustível / área terrestre, reduzindo indiretamente a demanda por combustíveis e aumentando a sustentabilidade da planta. Vale ressaltar que a matéria-prima aqui considerada (bagaço de cana) tem vários outros usos (por exemplo, vendidos para as demais indústrias) e, mesmo nesses casos, a secagem representa sempre uma operação importante. Essa operação é relevante, pois a redução da umidade do bagaço de cana aumenta sua capacidade calorífica e facilita o manuseio e transporte deste material.

Como descrito anteriormente, a alternativa proposta é reduzir a umidade do bagaço de cana e dos materiais lignocelulósicos que são utilizados como combustíveis de caldeira que serão enviados para a caldeira, utilizando a energia do biogás gerado na biodigestão anaeróbia da vinhaça. Kilicaslan et al. (1999) mostraram um aumento na eficiência da caldeira com a secagem do bagaço, resultando em menor consumo de fontes de energia disponíveis. Soza-Arnao e Nebra (2009) mostraram que a redução da umidade do bagaço melhorando a eficiência da caldeira, provoca um aumento no valor da capacidade calorífica do bagaço de cana, ao mesmo tempo em que promove a redução do volume dos gases que saem da caldeira. Paiva, Nebra e Gallo (1998) encontraram um aumento de 27,7% na eficiência energética ao alimentar a caldeira com bagaço a 20% de umidade ao invés de alimentar com bagaço a 50% de umidade. Portanto, é fundamental o desenvolvimento e estudo da tecnologia de secagem do bagaço de cana-de-açúcar utilizando biogás da biodigestão da vinhaça como combustível, uma vez que essa tecnologia pode aumentar a utilização da cana-de-açúcar por meio do desenvolvimento e melhoria de processos. A melhor utilização dos subprodutos da cana-de-açúcar poderia aumentar significativamente a produção de etanol e / ou bioenergia a partir da mesma quantidade de cana-de-açúcar.

Portanto, no presente estudo foi avaliado o uso de biogás como fonte de energia para reduzir a umidade do bagaço utilizado como combustível na caldeira. A produção de biogás a partir de duas rotas em plantas de DA (uma fase e duas fases) foi avaliada na produção autônoma de etanol de cana-de-açúcar (1G) e na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração (1G2G). Os objetivos deste trabalho são: (a) investigar a produção de biogás a partir da vinhaça em plantas de DA por meio de duas vias: os

sistemas de única fase e de duas fases; (b) investigar os aspectos técnicos do uso do biogás como fonte de energia do secador de materiais lignocelulósicos; (c) comparar o uso de biogás como fonte de energia para o secador de bagaço com outros usos, como combustível de caldeira (c) estimar os custos de investimento e operação para cada caso; (d) avaliar a viabilidade econômica de cada caso e (e) realizar a avaliação do ciclo de vida de cada cenário. Este estudo visa apoiar a tomada de decisão no setor sucroenergético com informações técnicas, econômicas e ambientais detalhadas sobre a implementação de sistemas de DA em biorrefinarias de cana-de-açúcar para a exploração eficiente de vinhaça como fertilizante e matéria-prima para recuperação de bioenergia.

6.2 METODOLOGIA

6.2.1 Descrição da biorrefinaria

A lista de componentes utilizados, a composição da matéria-prima e a descrição da biorrefinaria considerada com os parâmetros são escritas com detalhes nos itens 3.2.1 a 3.2.4. Neste capítulo uma nova etapa foi adicionada ao processo: a unidade de secagem dos materiais lignocelulósicos que alimentam a caldeira. Os parâmetros do processo utilizados foram apresentados na Tabela 5.1 e os dados referentes a nova unidade de processo inserida estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Principais dados da unidade de secagem dos materiais lignocelulósicos

| Unidade de secagem de bagaço | Valor | Referencia |
|--|--------------|--------------------------------|
| Eficiência térmica | 60,0 % | Mujumdar et al. 2006 |
| Temperatura de entrada do bagaço – processo 1G | 54,2 °C | Obtido da simulação |
| Temperatura de entrada do bagaço – processo 1G2G | 54,2 °C | Obtido da simulação |
| Temperatura de entrada do material lignocelulósico proveniente da hidrólise (celulose não hidrolisada e lignina) – processo 1G2G | 50,0 °C | Obtido da simulação |
| Umidade do bagaço que entra na unidade de secagem (% m/m) ^a | 50,0 | Palácios-Bereche et al. (2013) |

6.2.3 Software e modelagem matemática

O software utilizado está descrito no item 3.1.1. e a modelagem matemática esta descrita no tem 3.2. Informações detalhadas sobre as equações implementadas para descrever a biorrefinaria podem também serem encontradas em Furlan et al., (2012), nas informações complementares de Furlan et al., (2016), e no apêndice de Furlan (2016).

6.2.4 Descrição dos cenários

Para avaliar o impacto da produção de biogás em plantas industriais de produção de etanol, as unidades de DA de vinhaça (em sistemas com e sem separação de fases) foram integradas ao processo 1G e ao processo 1G2G. Os cenários avaliados estão apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Principais características dos cenários avaliados neste capítulo

| Características | Cenários | | | | | |
|--|------------------|------------|--------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| | Primeira-geração | | | Primeira e segunda-geração | | |
| | Sem DA | Única fase | Separação de fases | Sem DA | Única fase | Separação de fases |
| Produção de etanol 1G | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Produção de etanol 2G | | | | √ | √ | √ |
| DA da vinhaça – Única fase | | √ | | | √ | |
| DA da vinhaça – Separação de fases | | | √ | | | √ |
| Produção de biogás CH ₄ | | √ | √ | | √ | √ |
| Produção de biogás H ₂ | | | √ | | | √ |
| Energia do biogás CH ₄ para o secador | | √ | √ | | √ | √ |
| Venda de energia elétrica | √ | √ | √ | √ | √ | √ |

1G – primeira geração de produção de etanol

2G – segunda geração de produção de etanol

1G2G – primeira e segunda-geração de produção de etanol

DA – Digestão Anaeróbia

Não há relato encontrado na literatura sobre o uso do biogás como fonte de energia para secagem do bagaço que alimenta a caldeira, embora existam unidades industriais que secam o bagaço empregando outra fonte de energia. Assim, para comparar este uso de biogás com os resultados da literatura, foram avaliadas outras tecnologias, como o uso de energia de biogás como combustível de caldeira no sistema de cogeração da própria planta (Capítulo 5). Para o caso em que o biogás é utilizado como combustível de caldeira, considerou-se que o biogás é alimentado na caldeira juntamente com o bagaço de cana-de-açúcar e a palha de cana-de-açúcar.

6.2.3 Digestão anaeróbica de vinhaça

A modelagem da etapa de digestão anaeróbica esta descrita no item 3.2.6. Neste capítulo o biogás produzido é usado para aproveitamento energético como combustível do secador de materiais lignocelulósicos que são enviados para queima na caldeira.

6.2.4 Premissas econômicas

Os dados econômicos das unidades de DA foram coletados de Fuess et al. (2017) e estão apresentados no item 5.2.5 (Tabela 5.3). O custo estimado do secador de bagaço foi baseado nos valores dispostos em Soza-Arnan (2007), corrigido pela inflação no período (Out/2007 para Nov/2017). Neste caso, o sistema de secador de bagaço inclui o secador, o queimador, os trocadores, ventiladores, coletores de pó e instrumentação. O secador é do tipo pneumático, já conhecido por usinas brasileiras e de outras nacionalidades. Exemplos de usinas que possuem esse tipo de sistema de secagem de bagaço incluem a usina Cruz Alta (Olimpia, SP, Brasil) e a usina Ñuñorco (Tucumán, Argentina). Informações adicionais foram fornecidas por especialistas (comunicação pessoal). Não foi considerado o processo de purificação do biogás (remoção de H₂S e de CO₂) de vinhaça utilizado no secador de bagaço. Essa premissa foi feita com base nos dados técnicos de um secador de levedura em escala industrial que utiliza biogás de vinhaça como fonte de energia: neste secador, instalado na fábrica de São Martinho (Pradópolis, São Paulo, Brasil), o biogás de vinhaça é queimado diretamente no queimador, sem qualquer tratamento ou armazenamento e não houve contaminação da levedura. A proposta tem o mesmo princípio do secador de levedura, mas em vez de secar a levedura, o bagaço e/ou material lignocelulósico residual do 2G são secos usando a energia do biogás. Essa biomassa é enviada para a caldeira, portanto não há preocupação com a contaminação do bagaço. Foi considerado 1 ano como tempo de construção da planta.

O custo operacional (OPEX) baseou-se nos dados disponíveis em NREL / TP-570-25885. A metodologia da análise econômica foi baseada em Peters e Timmerhaus (1991). Os dados de balanço de material e energia foram usados para determinar o tamanho necessário do equipamento e respectivo preço de compra, o investimento de capital e os custos operacionais. Os resultados foram reportados em termos de valor presente líquido (VPL) e taxa interna de retorno (TIR).

6.2.5 Avaliação ambiental com base na mudança climática

Além da avaliação econômica, a avaliação ambiental foi realizada com a finalidade de investigar o potencial do biogás como combustível ecologicamente correto. Esta é uma categoria ambiental importante no cenário mundial atual. Uma das principais motivações de diferentes pesquisas e do uso de alternativas de energia renovável é o seu potencial para reduzir as emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE). A avaliação ambiental foi feita conforme descrito na metodologia (item 3.4).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Avaliação tecnológica

O uso do biogás como fonte de energia de um secador de bagaço produzido a partir da DA da vinhaça utilizando plantas com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar foi avaliada para o processo de produção de etanol 1G e para o processo de produção de etanol 1G2G. Os resultados obtidos para esse uso do biogás para cada um dos cenários avaliados em biorrefinarias 1G e 1G2G foram apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Resultados obtidos ao usar o biogás como fonte de energia de um secador de bagaço para o caso 1G e de bagaço e materiais lignocelulósicos não hidrolisados no caso 1G2G.

| Características | Cenários | | | | | |
|--------------------------------------|------------------|------------|--------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| | Primeira-geração | | | Primeira e segunda-geração | | |
| | Sem DA | Única fase | Separação de fases | Sem DA | Única fase | Separação de fases |
| Umidade (%) | | | | | | |
| ML que entra no secador ^a | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| ML que deixa o secador | NA | 40,7 | 39,9 | NA | 27,3 | 25,5 |
| Eficiência (%) | | | | | | |
| Base PCI ^a | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| Base PCS | 72,4 | 74,9 | 75,1 | 73,7 | 77,8 | 78,0 |

Notas: NA – Não se aplica porque não há secador nos cenários em questão; ML – material lignocelulósico;

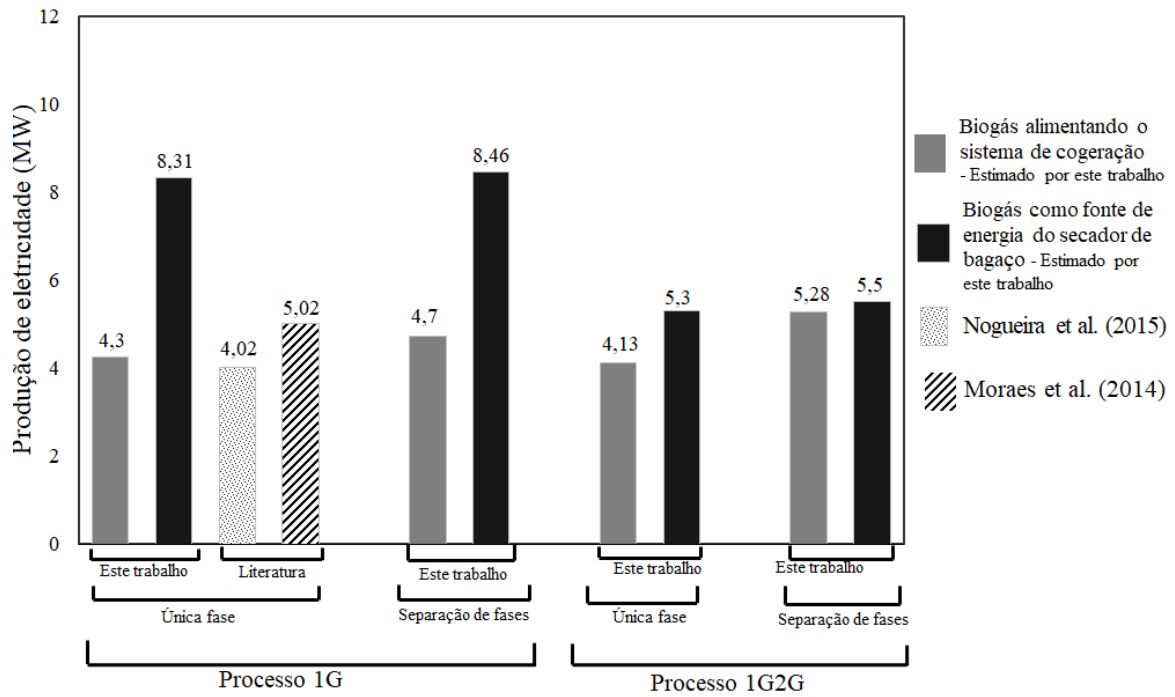
^a Variável especificada na simulação.

Conforme pode ser visto na Tabela 6.3, o uso do biogás como fonte de energia foi capaz de reduzir a umidade do material lignocelulósico (bagaço nos cenários 1G e bagaço, celulose não hidrolisada e lignina nos cenários 1G2G) que são os combustíveis de caldeira. Conforme era esperado, o cenário em que houve maior redução de umidade foi

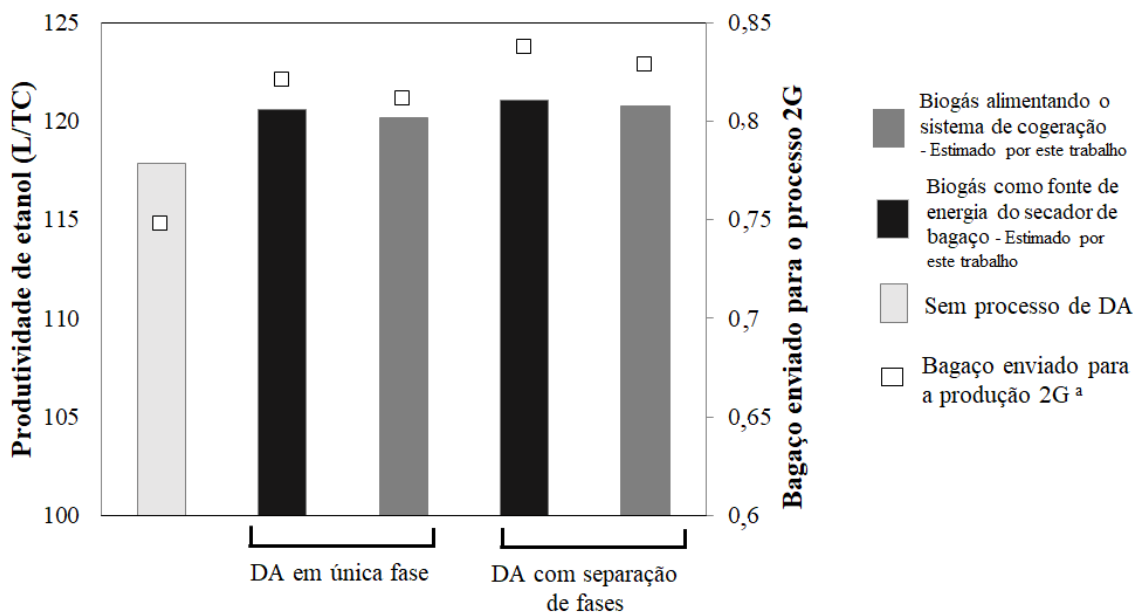
o cenário em que é produzido a maior quantidade de biogás (cenário 1G2G com DA em que há separação de fases, vide Tabela 5.4 no Capítulo 5).

É importante ressaltar que nos cenários de produção de etanol 1G, planta bem estabelecida e implementada no Brasil, a quantidade de umidade que o biogás foi capaz de reduzir do bagaço que alimenta a caldeira foi considerável: redução de 18,6% e 20,2% no teor de umidade do bagaço para quando é utilizado o biogás proveniente de plantas sem e com separação de fases, respectivamente. Essa redução no teor de umidade resultou em uma maior eficiência em base PCS da caldeira, um aumento 3,5% 3,7% na eficiência da caldeira para quando é utilizado o biogás proveniente de plantas sem e com separação de fases, respectivamente.

Quando o biogás é usado para reduzir a umidade do bagaço de cana-de-açúcar que alimenta as caldeiras, o poder calorífico desse bagaço aumenta. Por esse motivo, uma quantidade menor de bagaço de cana-de-açúcar é suficiente para suprir a demanda energética do processo industrial. Essas “sobras” de bagaço foram enviadas para produzir energia elétrica na planta 1G, e foram direcionadas para a produção de etanol 2G no processo integrado de produção de etanol 1G2G. Dessa forma, no processo 1G há uma maior geração de eletricidade e no processo 1G2G há um aumento na produção de etanol e de eletricidade. A Figura 6.2(A) mostra a produção de eletricidade a partir do biogás de vinhaça usado como fonte de energia do secador de bagaço. A título de comparação, os dados de geração de energia elétrica a partir do biogás queimado em caldeira no sistema de cogeração (apresentado no Capítulo 5, item 5.3.2) também foi apresentado nesta Figura. A Figura 6.2 (B) mostra os dados de produtividade de etanol e quantidade de bagaço desviado para a produção de etanol 2G no processo integrado 1G2G. Mais uma vez, por motivo de comparação, os dados de geração de energia elétrica a partir do biogás queimado em caldeira no sistema de cogeração (apresentado no Capítulo 5, item 5.3.2) foi adicionado nesta Figura.



(A)



(B)

Figura 6.2 (A) Resultados obtidos a partir das simulações para a produção de eletricidade para todos os cenários analisados. Também é apresentado o comparativo com a literatura. (B) Resultados obtidos nas simulações para a produtividade de etanol e a fração de bagaço que é enviada para a produção de etanol 2G nos cenários de processos 1G2G.

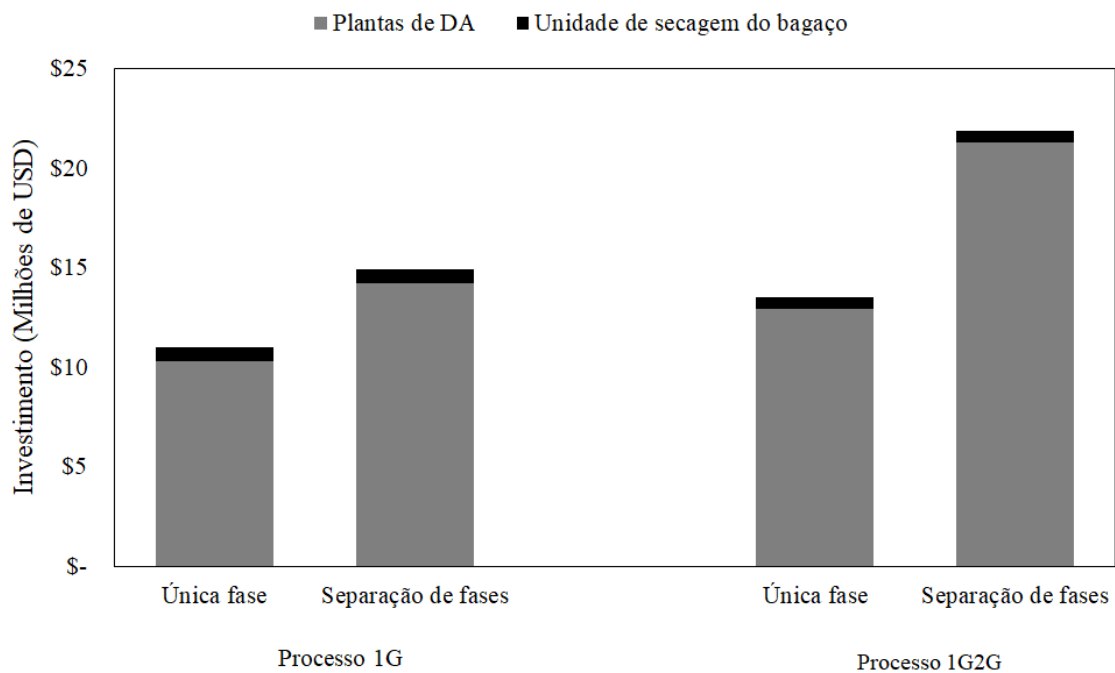
^a Os valores são lidos na ordenada secundária da Figura (ordenada apresentada ao lado direito)

De forma geral, pode ser visto nas Figuras 6.2 (A e B) que a energia do biogás foi capaz de incrementar a produção de eletricidade (Figura 6.2 A) e incrementar a produtividade do etanol (Figura 6.2B). Pode-se notar que mais energia elétrica excedente é produzida quando o biogás é usado como fonte de energia do secador de bagaço que quando o biogás é queimado diretamente na caldeira no sistema de cogeração. Isso ocorre devido à diferença entre as eficiências das tecnologias e pelo incremento na eficiência da caldeira (base PCS) quando a secagem do bagaço é utilizada. Enquanto o secador de bagaço apresenta eficiência de 60,0%, o sistema de cogeração completo apresenta eficiência de 30%. Com relação a eficiência do sistema de cogeração, quando os materiais lignocelulósicos são queimados com menor umidade foi observado pelo menos um aumento de 3,5% na eficiência em base PCS (poder calorífico superior) da caldeira (Tabela 6.3) no caso em que foi considerado uma planta 1G com plantas DA em fase única (saindo de 72,4% e indo para 74,9%). Da mesma forma, o incremento na produtividade de etanol das plantas foi mais pronunciado pelo uso do biogás como fonte de energia de um secador de bagaço (e outros materiais lignocelulósicos) que pelo uso do biogás como combustível de caldeira.

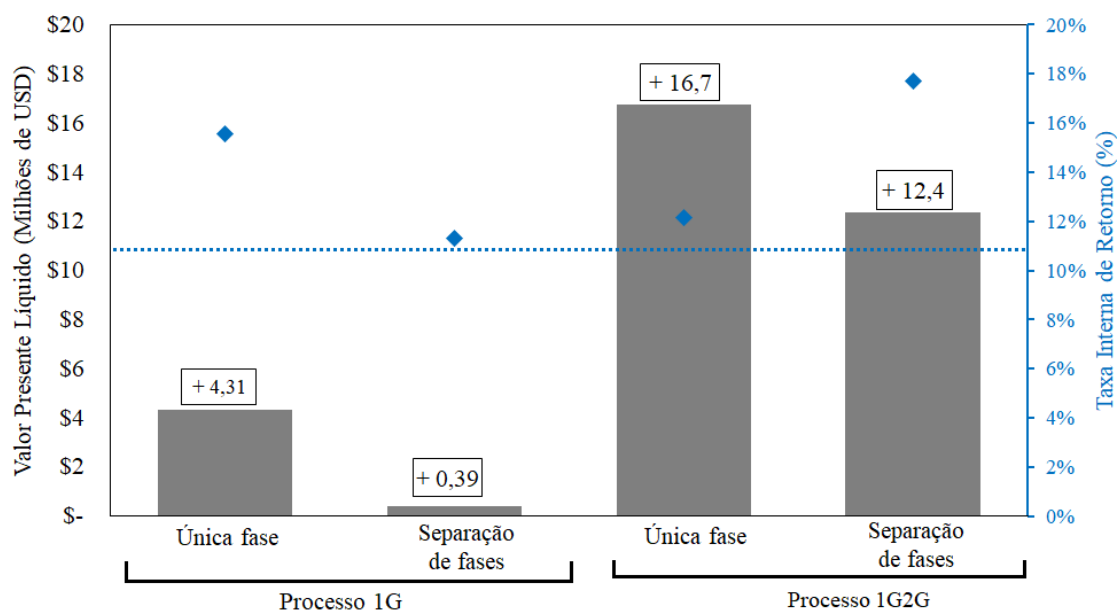
Comparando os processos de produção de biogás (plantas DA sem e com separação de fases), é possível verificar que as plantas de DA com separação de fases produzem maior quantidade de energia elétrica que as plantas de DA sem separação de fases (8,46 MW vs 8,31 MW os processos 1G e 5,5 MW vs 5,3 MW para os processos 1G2G). Isso acontece porque, conforme apresentado no Capítulo 5 (Tabela 5,4), os processos com separação de fases geram maior quantidade de biogás com maior poder calorífico associado, uma vez que o biogás possui um maior conteúdo de metano (o teor de metano nos processos sem e com separação de fases são 58,4% e 70%, respectivamente) e maior conversão do reator DA de fase metanogênica (58,4% vs 70,0%).

6.3.2 Avaliação econômica

Uma análise econômica foi realizada com o objetivo de avaliar a viabilidade do processo de (bio)digestão da vinhaça nas unidades industriais de biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G e 1G2G e o uso do biogás como fonte de energia para o secador de bagaço. O investimento necessário, o valor presente líquido e a taxa interna de retorno para a implantação dessas tecnologias para cada cenário foram estimados e determinados e estão apresentados na Figura 6.3.



(A)



(B)

Figura 6.3. (A) Resultados para a estimativa de investimento necessário para implantar plantas de produção de biogás a partir da DA da vinhaça com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar para os processos 1G e 1G2G em que o biogás sendo usado como fonte de energia do secador de bagaço. (B) Resultados para o Valor Presente Líquido (eixo principal na cor preta, a esquerda) e para a Taxa Interna de Retorno (Eixo secundário na cor azul, a direita) para a implantação de plantas de DA da vinhaça com e sem separação de fases em biorrefinarias de cana-de-açúcar para os processos 1G e 1G2G em que o biogás sendo usado como fonte de energia do secador de bagaço.

Uma análise global nas Figuras 6.3 (A) indica que os maiores investimentos são observados para as plantas de DA com separação de fases para os processos 1G2G e 1G, nessa ordem. Isso acontece porque nestas plantas é necessária maior quantidade de reatores (para as fases acidogênicas e metanogênicas) que possuem um alto custo associado. Além disso, pode ser observado também que os investimentos para os DA nos processos 1G2G são maiores que aqueles para os processos 1G. Nestes cenários, os investimentos são maiores porque os cenários 1G2G produzem maiores quantidades de vinhaça e, conseqüentemente, maiores quantidades de vinhaça são enviadas para a unidade de biodigestão. Dessa forma, são necessárias maiores unidades de processamento que se traduzem em maiores investimentos. O menor investimento foi verificado no cenário 1G sem separação de fases, que possui a menor capacidade da planta.

Observa-se na Figura 6.3 (B) que as unidade de DA da vinhaça com e sem separação de fases são opções viáveis economicamente para o processo 1G e 1G2G para quando o biogás é usado como fonte de energia para secar o material lignocelulósico que alimenta as caldeiras, visto que foram obtidos VPL positivos e TIR maior que a TMA (assumida como 11%) para todos os cenários.

Na Figura 6.4 são apresentadas as respostas do VPL às variações impostas aos custos de investimento, de operação e preço de venda da eletricidade. Nas condições analisadas, observa-se que, independente do tipo de DA (se há ou não separação de fases), o VPL é mais sensível ao custo de investimento seguido pelo preço de venda da eletricidade e custos operacionais. Além disso, verifica-se que em todos cenários existem amplas faixas economicamente viáveis, indicando que essa é uma tecnologia promissora.

É importante ressaltar que os cenários 1G, que constituem uma planta consolidada no Brasil, apresentam VPL positivos e TIR superiores a TMA para todas as análises realizadas em amplas faixas de variações, indicando que a produção do biogás através da (bio)digestão e uso desse combustível como fonte de energia de um secador industrial de bagaço é uma opção economicamente viável. Dessa forma, a secagem mostrou-se essencial para viabilizar a digestão anaeróbia da vinhaça em plantas 1G. Ao comparar com o uso do biogás como combustível de caldeira, é possível verificar que esse uso do biogás (fonte de energia de um secador) praticamente dobra a produção de energia elétrica, que teria o mesmo efeito que o fato de dobrar o preço da energia elétrica que é vendida para a rede.

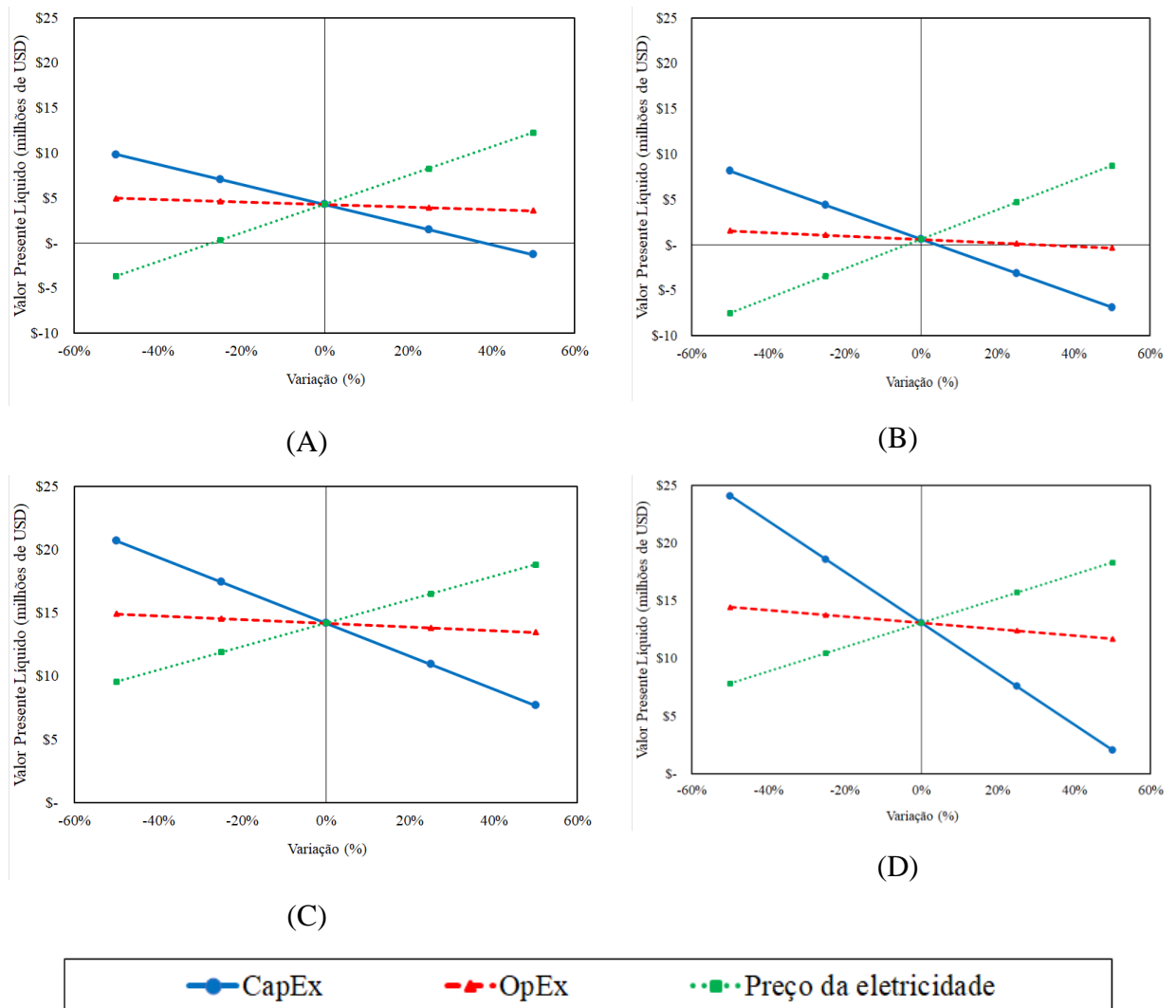


Figura 6.4. Análise de sensibilidade para o impacto de diferentes fatores sobre o Valor Presente Líquido em todos os cenários analisados. (A) Processo 1G com DA da vinhaça em fase única (B) Processo 1G com DA da vinhaça com separação da vinhaça (C) Processo 1G2G com DA da vinhaça em fase única. (D) Processo 1G2G com DA da vinhaça com separação da vinhaça

6.3.3. Avaliação ambiental

A Figura 6.5 mostra os resultados da análise ambiental realizada em todos os cenários. A Figura 6.5 (A) compara os indicadores de impactos ambientais obtidos para os cenários avaliados neste estudo. Essa Figura fornece a comparação dos impactos ambientais provenientes do ciclo de vida das biorrefinarias de cana-de-açúcar, incluindo a produção e uso do biogás de vinhaça, sistema de produção agrícola, transporte de cana-de-açúcar, insumos, insumos e resíduos industriais de volta ao campo. A Figura 6.5 (B) mostra o impacto relacionado a mudança climática para todos os cenários avaliados.

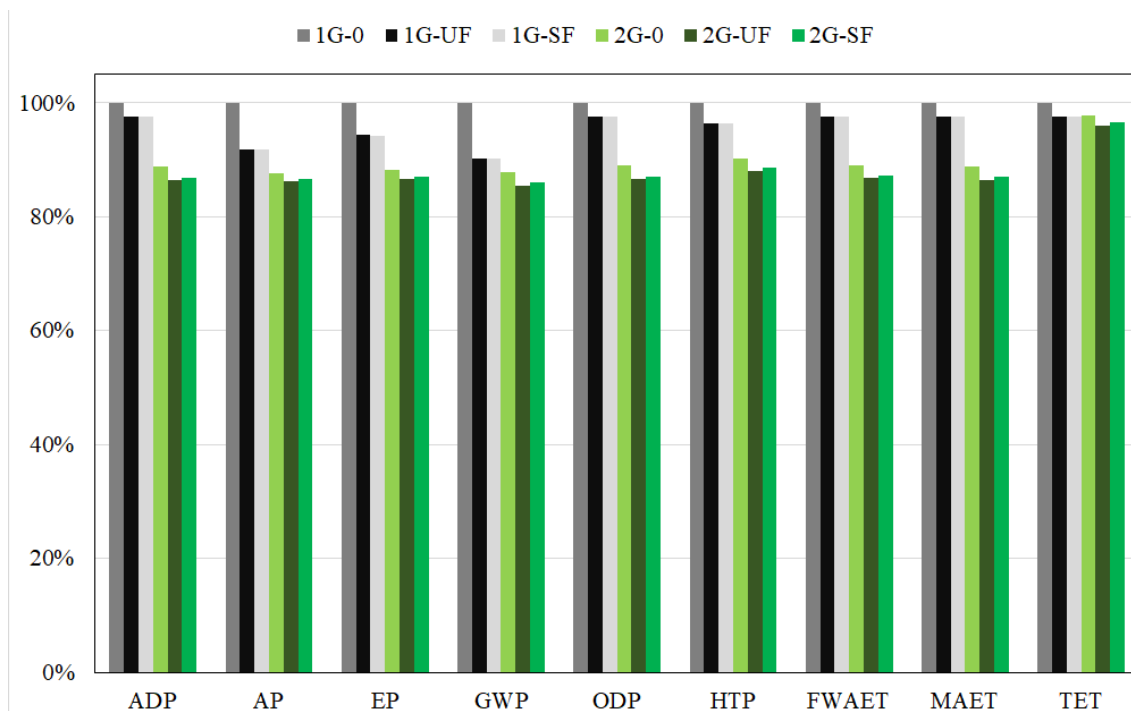


Figura 6.5: Comparativo de indicadores de impacto ambiental dos diferentes cenários avaliados na biorrefinaria.

Nomenclatura dos cenários: 1G – primeira geração de produção de etanol, 2G – primeira e segunda-geração de produção de etanol, DA – Digestão Anaeróbia, 0 – Caso sem DA da vinhaça, UF – Sistema de DA em única fase (metanogênica), SF – Sistema de DA com separação de fases (acidogênica seguida pela metanogênica). Nomenclatura dos impactos ambientais: *abiotic depletion (ADP)* medido em kg de Sb_{eq} , *acidification (AP)* medido em kg de SO_{2eq} , *eutrophication (EP)* medido em kg de $PO_4^{3-}{}_{eq}$, *global warming (GWP)* medido em kg de CO_{2eq} , *ozone layer depletion (ODP)* medido em kg de $CFC-11_{eq}$, *human toxicity (HTP)* medido em kg de $1,4 DB_{eq}$, *fresh water aquatic ecotoxicity (FWAET)* medido em kg de $1,4 DB_{eq}$, *marine aquatic ecotoxicity (MAET)* medido em kg de $1,4 DB_{eq}$, *terrestrial ecotoxicity (TET)* medido em kg de $1,4 DB_{eq}$ and *photochemical oxidation (POP)* medido em kg de C_2H_{4eq} .

De forma geral, os resultados observados neste estudo são semelhantes aos encontrados no Capítulo 5. Isso porque os processos 1G e 1G2G apresentam a mesma configuração, a tecnologia de produção de biogás é a mesma e o que diferencia é a forma como o conteúdo energético do biogás é aproveitado. Assim, as entradas para esses processos são semelhantes; no entanto, as diferenças observadas em seus impactos ambientais são devidas principalmente ao menor fator de alocação ao etanol quando mais eletricidade é produzida devido ao uso do biogás como fonte de energia em um secador de bagaço. Isso representa que maior quantidade de energia está sendo aproveitada e gerada a partir da mesma quantidade de cana-de-açúcar processada. Dessa forma, comparando esse uso do biogás (como fonte de energia do secador de bagaço) com aquele abordado no Capítulo 5 (uso do biogás queimado no sistema de cogeração), essa forma de uso do biogás apresenta uma redução mais acentuada dos impactos ambientais, visto que mais energia (elétrica e etanol) é produzida nestes cenários.

Mais uma vez os cenários 1G2G apresentaram melhores resultados para a maioria das categorias de impactos ambientais em comparação com a configuração 1G. Isso confirma a conclusão do Capítulo anterior, indicando que melhorias na eficiência energética no processo industrial, considerando a integração energética entre a produção de etanol 1G e 2G, bem como tecnologias eficientes para recuperação de energia a partir de resíduos são pontos cruciais para o sucesso da integração do processo de produção de etanol 2G nas biorrefinarias 1G de cana no Brasil.

6.4 CONCLUSÕES

Uma avaliação técnico-econômica e ambiental foi utilizada para avaliar o potencial de uso de biogás como fonte de energia para reduzir a umidade do bagaço que é enviado para as caldeiras. A produção de biogás foi avaliada a partir de duas rotas distintas: sistemas de digestão anaeróbica sem e com separação de fases. O uso do biogás como fonte de energia de um secador de bagaço permitiu que uma quantidade maior de materiais lignocelulósicos estivessem disponíveis para serem enviados para a produção de eletricidade em um processo 1G e para ser desviado para a produção de etanol 2G em um processo integrado 1G2G. Dessa forma, o biogás foi capaz de incrementar a produção de eletricidade nos processos 1G e incrementar a produção de etanol e de eletricidade nos processos 1G2G. Os resultados também mostraram que o uso dessa tecnologia apresentou resultados econômicos positivos. A análise de sensibilidade indicou que essa tecnologia tem amplas faixas viáveis, indicando que a produção do biogás através da (bio)digestão e uso desse combustível como fonte de energia de um secador industrial de bagaço é uma opção economicamente viável e promissor no setor. Na perspectiva das mudanças climáticas, o uso do biogás proveniente da DA vinhaça diminuiu as emissões e as categorias de impactos ambientais, uma vez que a razão energia/terra cultivável foi aumentada.

6.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica (Brazil), 2018. Available from: <<http://www.aneel.gov.br>>.
2. Cavalett, O., Chagas, M.F., Junqueira, T.L., Watanabe, M.D.B., Bonomi, A., 2017. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. *Ind. Crops Prod.* 106, 31–39.
3. Conab (Companhia Nacional de Abastecimento in portuguese or National Supply Company in English) (2013). Profile of the sugar and ethanol sector in Brazil (in portuguese). http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_04_30_11_58_18_perfil_setor_sucroa

4. Constantino, G. C.; Higa, M. Thermal analysis in cogeneration plant using biogas in sugar cane industry. 21 st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil
5. Dantas, G.A., 2013. Investment alternatives for the sugar-energetic sector for exploitation of sugarcane bagasse and straw (in Portuguese). PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil.
6. Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Jesus, C.D.F., Rocha, G.J.M., Pradella, J.G.C., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R., Bonomi, A., 2011. Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production? *Bioresour. Technol.* 102, 8964-8971.
7. Ferraz Jr., A.D.N., Koyama, M.H., Araújo Jr., M.M., Zaiat, M., 2016. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renew. Energy* 89, 245–252,
8. FUESS, L. T.; ARAÚJO JR., M. M.; GARCIA, M. L., ZAIAT, M. 2017. Designing full-scale biodigestion plant for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? *Chemical Engineering Research Design.* 110: 209-220.
9. Fuess, L.T., Garcia, M.L., 2015. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. *J. Environ. Manage.* 162, 102–114
10. Fuess LT, Klein BC, Chagas MF, Rezende MCAF, Garcia ML, Bonomi A, Zaiat M . Diversifying the technological strategies for recovering bioenergy from the two-phase anaerobic digestion of sugarcane vinasse: An integrated techno-economic and environmental approach. *Renew Energy.* 2018;122:674-687; doi: 10.1016/j.renene.2018.02.003
11. Furlan, F.F., Costa, C.B.B., Fonseca, G.C., Soares, R.P., Secchi, A.R., Cruz, A.J.G., Giordano, R.C., 2012. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Comput. Chem. Eng.*, 43, 1-9.
12. Granato, E. F. Geração de Energia Elétrica pela Biodigestão Anaeróbia da Vinhaça. 2003. 139f. Dissertação (Mestrado) Engenharia Industrial, UNESP, Bauru, 2003.
13. Green. D.W., Perry, R.H., 2008. Perry's Chemical Engineers' Handbook, eight ed. McGraw-Hill, New York.
14. Hallenbeck, P.C., 2009. Fermentative hydrogen production: principles, progress, and prognosis. *Int. J. Hydrogen Energy* 34,7379–7389
15. ISO 14040 (2006). Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. The International Organization for Standardization.
16. Ke, S., Shi, Z., Fang, H.H.P., 2005. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Pollut.* 23, 65–80
17. Khanna M, Crago CL, Black M (2011), Can biofuels be a solution to climate change? The implications of land use change-related emissions for policy. *Interface Focus* (2011) 1, 233–247
18. Kilicaslan, I., Sarac, H. I., Özdemir, E., Ermis, K. Sugar cane as an alternative energy source for Turkey. *Energy Conversion and Management*, v. 40, (1), pp. 1-11, 1999.
19. Kumar, G.S., Gupta, S.K., Singh, G., 2007. Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Res.* 41, 721–730, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.039>.
20. Lamonica, Helcio Martins. Potencial de geração de excedentes de energia elétrica com o biogás produzido a partir da biodigestão da vinhaça na indústria sucro-alcooleira brasileira.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Proceedings online...** Available from: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000200027&lng=en&nrm=abn>

21. Majum AS et al. **Handbook of Industrial Drying**. Third Edition.
22. Milessi, T.S., 2017. Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente modificada imobilizadas (in Portuguese). PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
23. Moraes, B. S., Zaiat, M., Bonomi, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.44, p. 888-903, 2015.
24. Moraes, B.S., Junqueira, T.L., Pavanello, L.G., Cavalett, O., Mantelatto, P.E., Bonomi, A., Zaiat, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Applied Energy*. 2014, 113, 825–835.
25. Nogueira CEC, Souza SNM, Micuanski VC, Azevedo RL. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in energy matrix of Paraná State, Brazil. *Renew Sust Energ Rev*. 2015;48:300-305; doi: 10.1016/j.rser.2015.04.023
26. Oliveira, C.M., Pavão, L.V., Ravagnani, M.A.S.S., Cruz, A.J.G., Costa, C.B.B., 2018. Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. *Appl. Energy*. 213, 520-539.
27. Oliveira, L. F. Secagem de bagaço de cana em um secador ciclônico. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Lavras. 88 p. 2010.
28. Paiva, S. M. E.; Nebra, S. A.; Gallo, W. L. R. Análise exergética comparativa de sistemas de recuperação de energia dos gases efluentes de caldeiras de bagaço de cana. In: *Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences*, 7., 1998, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: ABCM, 1998. p. 347-352.
29. Salomon K. R.; Lora E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass Bioenergy*. v.33.2009.
30. Siqueira, L.M., Damiano, E.S.G., Silva, E.L., 2013. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogas production in fluidized bed reactor. *J. Environ. Sci. Heal. A*. 48 (13), 1707–1716
31. Soares, R. P., & Secchi, A. R. (2003). EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. *Computer Aided Chemical Engineering*, 14, 947–952.
32. Souza, M.E.; Fuzaro, G.; Polegato, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Sci Technol*, v.25, p.213–22, 1992.
33. Soza-Arnão, J. H.; Nebra, S. A. Bagasse dryer role in the energy recovery of water tube boiler. *Drying Technology*, Philadelphia, v.27, n.4, p. 587-594, 2009.
22. Yu, B., Shan, A., Zhang, D., Lou, Z., Yuan, H., Huang, X., Zhu, N., Hu, X., 2015. Dosing time of ferric chloride to disinhibit the excessive volatile fatty acids in sludge thermophilic anaerobic digestion system. *Bioresour. Technol*. 189, 154–161.
23. Ximenes, E., Farinas, C.S., Kim, Y., Ladish, M.R. Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. In: Ruiz H., Hedegaard Thomsen M., Trajano H. (eds) *Hydrothermal Processing in Biorefineries*. 2017. Springer, Cham
24. Bonomi, A., Dayan, C., Jesus, F. De, Cunha, M.P., Mantelatto, P.E.. Technological Assessment Program (PAT) The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB) 2011 Report. 2012. Campinas, Sao Paulo: Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Technological Assessment Program (PAT), Internal Report. Disponível em; <<http://ctbe.wpengine.com/wp-content/uploads/2014/07/vsb-report-2011.pdf>>. Acessado em: Maio de 2015.
39. Furlan, F.F., Costa, C.B.B., Fonseca, G. de C., Soares, R. de P., Secchi, A.R., Cruz, A.J.G. da,

- Giordano, R. de C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers and Chemical Engineering*. 2012, 43, 1–9.
40. CONAB, 2011. The Thermoelectric Generation with the Burning of Sugarcane Bagasse in Brazil. Report of Analysis of the Crop Performance 2009-2010. (In portuguese). Available in: < http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf > . (retrieved 01.05.2017).
 41. Furlan, F.F. Metodologia para guiar o desenvolvimento e implementação industrial de novas tecnologias unindo engenharia econômica e Engenharia de (bio)processos e sistemas : aplicação à produção de etanol de segunda geração. (*in Portuguese*). PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil. 2016.
 42. Longati, A. A., Cavaletti, O. Cruz, A. J. G. Life Cycle Assessment of Vinasse Biogas Production in Sugarcane Biorefineries. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. 2017, 40, 2017-2022.
 43. Seabra, J.E.A., Macedo, I.C. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil. *Energy Policy*. 2011, 39 (1), 421–428
 44. Junqueira, T. L., Chagas, M.F., Gouveia, V.L.R. Rezende, M.C.A.F., Watanabel, M.D.B., Jesus, C.D.F., Cavalett, O., Y. Milanez, A.Y., Bonomi, A. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. *Biotechnology for Biofuels*, 10,50-62.
 45. Constantino, G. C.; Higa, M. Thermal analysis in cogeneration plant using biogas in sugar cane industry. 21 st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil
 46. Ferraz Jr., A.D.N., Koyama, M.H., Araújo Jr., M.M., Zaiat, M., 2016. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. *Renew. Energy* 89, 245–252,
 47. FUESS, L. T.; ARAÚJO JR., M. M.; GARCIA, M. L., ZAIAT, M. 2017. Designing full-scale biodigestion plant for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? *Chemical Engineering Research Design*. 110: 209-220.
 48. Fuess, L.T., Garcia, M.L., 2015. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. *J. Environ. Manage.* 162, 102–114
 49. Kumar, G.S., Gupta, S.K., Singh, G., 2007. Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Res.* 41, 721–730, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.039>.
 50. Lamonica, Helcio Martins. Potencial de geração de excedentes de energia elétrica com o biogás produzido a partir da biodigestão da vinhaça na indústria sucro-alcooleira brasileira.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. Proceedings online... Available from:

<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200027&lng=en&nrm=abn>

51. Moraes, B. S., Zaiat, M., Bonomi, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.44, p. 888-903, 2015.
52. Moraes, B.S., Junqueira, T.L., Pavanello, L.G., Cavalett, O., Mantelatto, P.E., Bonomi, A., Zaiat, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Applied Energy*. 2014, 113, 825–835.
53. Salomon K. R.; Lora E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass Bioenergy*. v.33.2009.
54. Siqueira, L.M., Damiano, E.S.G., Silva, E.L., 2013. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogas production in fluidized bed reactor. *J. Environ. Sci. Heal. A*. 48 (13), 1707–1716
55. Souza, M.E.; Fuzaro, G.; Polegato, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Sci Technol*, v.25, p.213–22, 1992.

CAPÍTULO 7 -

CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a implementação da metodologia denominada Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER, itens 2.3 e 3.3.2 desta tese) na biorrefinaria de produção de etanol. Essa nova abordagem permite avaliar qual o conjunto de variáveis de processo tem maior influência no desempenho econômico do processo, obter seus valores mínimos para que a viabilidade do processo fosse alcançada e também a correlação entre essas variáveis. A aplicação dessa metodologia em dois estudos de caso de biorrefinarias de cana-de-açúcar mostrou sua flexibilidade e capacidade de fornecer informações fundamentais para guiar futuros experimentos visando alcançar condições que viabilizem o processo. As variáveis identificadas como principais variáveis que afetam o desempenho econômico global do processo foram: carga enzimática no reator de hidrólise da celulose, conversão de celulose a glicose e de xilose a etanol. Janelas de operação viável foram o resultado gráfico da metodologia, delineando regiões a serem exploradas experimentalmente e que podem auxiliar na implementação industrial da produção de etanol 1G-2G. O estudo também mostrou que há espaço para melhorias em direção à viabilidade econômica, reduzindo os custos com enzimas.

A avaliação técnica-econômica e ambiental que se seguiu foi utilizada para avaliar o potencial de uso de biogás produzido em plantas de digestão anaeróbia da vinhaça com e sem separação de fases como combustível de caldeira em biorrefinarias de cana-de-açúcar 1G e 1G2G. A partir da metodologia ATER, as variáveis que consideradas como variáveis-chaves do desempenho técnico e que apresentam maior impacto na avaliação econômica foram determinadas. Para os processos em que a DA é realizada em fase única, essas variáveis foram: o tempo de residência, seguido pela conversão do reator e a fração de metano no biogás. Para os casos em que a DA é realizada em sistema com separação de fases, o parâmetro que apresentou o efeito mais forte sobre o VPL depois dos tempos de residência dos reatores (acidogênicos e metanogênicos) foi o rendimento de metano no biogás. O biogás foi analisado principalmente a partir de duas aplicações industriais: como combustível de caldeira e como fonte de energia de um secador de bagaço. O aproveitamento da corrente de biogás rica em metano permite a obtenção de incrementos na extração de energia a partir da vinhaça. O uso do biogás como fonte de energia de um secador de bagaço se mostrou como a alternativa mais atrativa para o aproveitamento

direto do do biogás nas biorrefinarias, o qual foi demonstrado a viabilidade econômica dessa aplicação. Na avaliação ambiental, a biodigestão da vinhaça e uso do biogás reduziu os impactos ambientais. Além disso, os processos 1G2G exibiram melhores resultados que o processo consolidado 1G. Esses resultados mostram que a tecnologia de uso do biogás apresenta um potencial para a diminuição de impactos ambientais nas biorrefinarias de cana-de-açúcar. Eles também indicaram a importância de medidas para integração de processos e economia de energia nas biorrefinarias de base de cana-de-açúcar atuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida**. 2009.
- 2) AGBOGBO, F.; COWARD-KELLY, G. Cellulosic ethanol production using the naturally occurring xylose-fermenting yeast, *Pichia stipites*. **Biotechnology Letters**. v.30. n.9, p.1515-1524, 2008
- 3) ALBARELLI, J. Q. Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica. 2013. 244 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013**.
- 4) ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.
- 5) ANEEL – **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em: 15 Fev. 2017.
- 6) ANGELIDAKI, I.; KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D. J.; PLUGGE, C. P.; STAMS, A. J. M. Biomethanation and its potential. In: ROSENZWEIG, A. C.; RAGSDALE, S. W (Org.). **Methods in Enzymology**. v. 494, p. 327-351, 2011.
- 7) BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. **Applied Energy**, v.86, p. 2273–2282, 2009.
- 8) BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZB, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.34, n.5, p. 551-573. out. 2008.
- 9) BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, 2014.
- 10) BIOMASSA Br. **Energias renováveis**, 2010. Disponível em: <http://www.biomassabr.com> Acesso em: Out. 2014.
- 11) BONOMI, A. et al. **The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB): 2011 Report**. Campinas, Sao Paulo: Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Technological Assessment Program (PAT), Internal Report, 2012. Disponível em; <http://ctbe.wpengine.com/wp-content/uploads/2014/07/vsb-report-2011.pdf>. Acessado em: Maio/ 2015
- 12) CAMARGO, J. A. et al. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para a análise da atividade microbiana de solos sob a aplicação de vinhaça. **Engenharia Ambiental**, v.6, n.2, p.264–271, 2009.
- 13) CAPAZ, R. S. Estudo do desempenho energético da produção de Biocombustíveis: Aspectos metodológicos e estudos de caso. 121 p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009**.
- 14) CARVALHO, M. L. et al. Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 437–447, 2013

- 15) CASTANÓN, N.J.B., (2002), Biogás, originado a partir dos rejeitos rurais, **Trabalho apresentado na disciplina: Biomassa como Fonte de Energia - Conversão e utilização**, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 16) CVALETT, O. et al. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.14, p. 399–410, 2012.
- 17) CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, 2017. **Ethanol prices** <<http://cepea.esalq.usp.br/etanol/>> (Accessed 17 February 2017).
- 18) CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br/>>
- 19) CHAGAS, M. F., BONOMI, A.; CVALETT, O. **Ethanol Life Cycle Inventory version 2015**. http://8k5sc3kntvi25pnsk2f69jfl.wpengine.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/2016/08/MeT-07-2012_Atualizacao-2015.pdf (Accessed May.5.17)
- 20) CHEHEBE, J. R. B. **Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1997.
- 21) CHERNICHARO, C.A. Reatores anaeróbios. 2 ed. Belo Horizonte: **Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG**, v.5, 380 p., 2007.
- 22) CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**. v. 51, p. 1412–1421, 2010. doi:10.1016/j.enconman.2010.01.015
- 23) CRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v.33, ed.12, 13, p.2752–2761, 2013.
- 24) CHU, B.; LEE, H. Genetic Improvement of *Saccharomyces cerevisiae* for xylose fermentation. **Biotechnology advances**. v.25, n.5, p.425-441, 2007.
- 25) CLAUDINO, S.; TALAMINI, E. Análise do Ciclo de Vida (ACV) aplicada ao agronegócio - Uma revisão de literatura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.17, n.1, p.77–85, 2013
- 26) COCA, M. et al. Protein production in *Spirulina platensis* biomass using beet vinasse-supplemented culture media. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 306-312, 2015.
- 27) CONAB - **COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO**, 2018. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_12_19_09_02_49_boletim_cana_portugues_-_3o_lev_-_2014-15.pdf> Acesso em Mar. 2015.
- 28) CONAB - **COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO**, 2011. **The Thermoelectric Generation with the Burning of Sugarcane Bagasse in Brazil**. Report of Analysis of the Crop Performance 2009-2010. (In portuguese). Available in: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf> . Acesso Mai. 2017
- 29) CONSTANTINO, G. C.; HIGA, M. Thermal analysis in cogeneration plant using biogas in sugar cane industry. **21 st Brazilian Congress of Mechanical Engineering**. October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil.

- 30) CONTRERAS, A.M., ROSA, E., PÉREZ, M., Van LANGENHOVE, H., DEWULF, J. Comparative Life Cycle Assessment of four alternatives for using by-products of cane sugar production. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 772–779, 2009.
- 31) CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**. v.2, n.2, p.111–146, 1992.
- 32) CRUZ, L. F. L. S. et al. Análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça: fertirrigação, concentração e biodigestão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. n. 29, 2013.
- 33) CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. **Biorrefinaria Virtual de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://ctbe.cnpem.br/> Acesso em: Ago. 2016.
- 34) DANTAS, G.A. Investment alternatives for the sugar-energetic sector for exploitation of sugarcane bagasse and straw (in Portuguese). **PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil**, 2013.
- 35) DIAS, M. O. S. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p. 1206-1216, 2009.
- 36) DIAS, M. O. S. et al. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. **Energy**, v.26, p. 3691-3703, 2011.
- 37) EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Cenários de ofertas de etanol e demanda de Ciclo Otto 2018-2030**. 2018. Disponível em: http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-255/topico-392/EPE-DPG-SGB-Bios-NT-01-2017-r0_Cenarios_de_Oferta_de_Etanol.pdf Acesso em Set/2018.
- 38) ESPAÑA-GAMBOA, J. et al. Vinasses: characterization and treatments, **Waste Manag. Res.** v.29, p. 1235-1250, 2011
- 39) FERRAZ Jr. A.D.N. et al.. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy** v. 89, p. 245-252, 2016.
- 40) FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. Digestão anaeróbia da vinhaça da cana-de-açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo. 2013. 162 p. **Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de São Paulo. São Carlos**. 2013.
- 41) FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. et al. Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UAnPBR). **Bioresource Technology**, v. 164, p. 371-379, 2014a.
- 42) FERRAZ JÚNIOR. A. D. N. et al. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors. **International Journal of Hydrogene Energy**, v.39, p. 16852-16862, 2014b.
- 43) FERRAZ JR., A.D.N. et al. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy** v. 89, p. 245–252, 2016.

- 44) FRANCESCHIN, G. et al. Ethanol from corn: a technical and economical assessment based on different scenarios. **Chemical Engineering Research and Design**, v.86, p. 488-498, 2008.
- 45) FUESS, L. T. et al. Designing full-scale biodigestion plant for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? **Chemical Engineering Research Design**. v.110, p. 209-220, 2017.
- 46) FUESS, L. T. Potencial contaminante e energético da Vinhaça: riscos de contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia. **Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente)**. UNESP. Rio Claro, 2013.
- 47) FURLAN, F. F. Desenvolvimento de Ambiente integrado para simulação e otimização estática da produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota bioquímica. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. UFSCar, São Carlos, 2012.
- 48) FURLAN, F. F. Metodologia para guiar o desenvolvimento e implementação industrial de novas tecnologias unindo engenharia econômica e engenharia de (bio)processos e sistemas: aplicação à produção de etanol de segunda geração. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. UFSCar, São Carlos, 2016.
- 49) FURLAN, F.F. et al. Does Corporate Strategy Matter? **Biotechnology for Biofuels** v. 6, p. 142., 2013 doi:10.1186/1754-6834-6-142
- 50) FURLAN F. F. et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers & Chemical Engineering**. v.43, p.1–9, 2012. doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.04.002
- 51) FURLAN, F.F. et al. Retrotechno-economic analysis: using (bio)process systems engineering tools to attain process target values. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 55, p. 9865–9872, 2016.
- 52) GOLDEMBERG J. et al. Ethanol learning curve— the Brazilian experience. **Biomass Bioenergy**. v.26, n.3, p.301–4, 2004.
- 53) GOLDSTEIN, I.S. **Organic Chemicals from Biomass**. USA: CRS Press, 1981.
- 54) GUINÉE, J.B., Gorrée, M., Heijungs, R., Gjalt, H., RenéKleijn, Koning, A. de, Owers, L. van, Sleswijk, A.W., Sangwon, S., Haes, H.A.U. de, **Handbook on life cycle assessment**. Operational guide to the ISO standards, 2002.
- 55) HARUN, R.; JASON, W.S.Y.; CHERRINGTON, T.; DANQUAH, M.K. **Microalgal biomass as cellulosic fermentation feedstock for bioethanol production**. Disponível em <www.elsevier.com/locate/rser>. Acesso em: Nov. 2010.
- 56) IEA BIOENERGY. **From 1st-to 2nd-generation biofuel technologies: an overview of current industry and RD&D activities**. 2008. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen.pdf. Accessed 9 May 2016.
- 57) IBICT - Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia. 2014. **Desenvolvimento sustentável e avaliação do ciclo de vida**. Disponível em: <http://acv.ibict.br/wp->

<content/uploads/2016/03/CartilhaDesenvolvimentoSustentavel.pdf>. Acesso em: Ago/2018

- 58) IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **IPCC fourth assessment report**. The Physical Science Basis; 2007. <<http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>> [cited 05.08.12].
- 59) ISO 14040 (1997). **Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework**. The International Organization for Standardization
- 60) ISO 14040 (2006). **Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework**. The International Organization for Standardization.
- 61) ISO 14041 (1998). **Environmental Management - Life Cycle Assessment - Goal and Scope Definition and Life Cycle Inventory Analysis**. The International Organization for Standardization.
- 62) ISO 14042 (2000). **Environmental Management - Life Cycle Assessment - Life Cycle Impact Assessment**. The International Organization for Standardization.
- 63) ISO 14043 (2000). **Environmental Management Life Cycle Assessment - Life Cycle Interpretation**. The International Organization for Standardization.
- 64) ISO 14044 (2006). **Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines**. The International Organization for Standardization.
- 65) JUNQUEIRA, T.L. ET AL. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. **Biotechnology for Biofuels** v. 10, p.50-62, 2017. doi: 10.1186/s13068-017-0722-3
- 66) KHANNA, M.; CRAGO, C.L.; BLACK, M. Can biofuels be a solution to climate change? The implications of land use change-related emissions for policy. **Interface Focus** v.1, p. 233–247, 2011.
- 67) KLEIN-MARCUSCHAMER, D. et al. The Challenge of Enzyme Cost in the Production of Lignocellulosic Biofuels. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 109, p. 1083-1087, 2011.
- 68) KULAY, L.A. Desenvolvimento de modelo de análise de ciclo de vida adequado às condições brasileiras: Aplicação ao caso do superfosfato simples. 143 p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo**, 2000.
- 69) LAIME, E. M. O. et al. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, v.5, n.3, 2011.
- 70) LAVOV, I. G.; KRYSTEVA, M. A.; PHELOUZAT, J. L. Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. **Bioresource Technology**. v.79, ed.1, p. 83–85, 2001
- 71) LEITE, R. C. C. et al. Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol?. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 655-661, maio/2009.
- 72) LEMA, J.M.; MENDEZ, R., SOTO, M. Tratamento de anaeróbios para o tratamento de efluentes líquidos. In: **Curso de digestão anaeróbia aplicada a resíduos sólidos e líquidos**. Recife, 1997.

- 73) LETTINGA, G. et al. High-rate anaerobic wastewater treatment using UASB reactor under a wide range of temperature conditions. **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**. v.2, p.253-284, 1984.
- 74) LIMA-RAMOS, J.; TUFVESSON, P.; WOODLEY, J. M. Application of environmental and economic metrics to guide the development of biocatalytic processes. **Green Processing and Synthesis**. v.3, p.19, 2014.
- 75) LONGATI A. A. et al. Defining Research & Development process targets through retro-techno-economic analysis: the sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**. v.263, p.1-9, 2018.
- 76) LUO, L. et al. Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p.1613-1619, 2009.
- 77) MACEDO I. C.; SEABRA, J. E. A.; SILVA, J. E. A. R. Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass and Bioenergy**, v.32, p. 582-595, 2008.
- 78) McCARTY, P. L.; SMITH, D.P. Anaerobic wastewater treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 12, p. 1200-1206. 1986.
- 79) 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.237-94, 2015.
- 80) MILESSI, T. S. S. Produção de etanol 2G a partir de hemicelulose de bagaço de cana-de-açúcar utilizando *Saccharomyces cerevisiae* selvagem e geneticamente modificada imobilizadas. (**Doutorado em Engenharia Química**). **Universidade Federal de São Carlos (in portuguese)**, 2017.
- 81) MITTAL, A. et al. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple wood meal: Reaction kinetics. **Holzforschung**, v. 63, n. 3, p. 307-314, 2009
- 82) MME, 2009. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Proinfa. Programa de Incentivo a Fontes Alternativas de Energia Elétrica**. 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/estudos_consolidados/P56_RT82_Sustentabilidade.pdf> Acesso em Nov. 2014.
- 83) MME, 2018a. **Ministério das Minas e Energia**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/principal> Acesso em 11 de agosto de 2018.
- 84) MME, 2018b. Ministério de Minas e Energia. **Acordo de Paris**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris> Acesso em 09 de agosto de 2018.
- 85) MME, 2018c. Ministério de Minas e Energia. **Acordo de Paris**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/objetivos> Acesso em 09 de agosto de 2018.
- 86) MORAES, B. S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense?. **Applied Energy**, v.113, p. 825-835, 2014.

- 87) MORAES, B. S., ZAIAT, M., BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.44, p. 888-903, 2015.
- 88) MORAES, B.S. et al. Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic digestion, **Applied Energy**. v. 189, p. 21-30, 2017.
- 89) MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**. v. 96, p. 673-686, 2005.
- 90) MUNROE, JH. Fermentation. In: HARDWICK, W.A. **Handbook of brewing**. New York: Marcel Dekker. p.323-353,1994.
- 91) NAVARRO, A. R.; SEPÚLVEDA, M. C.; RUBIO, M. C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, v.20, p. 581-585, 2000.
- 92) NAZATO et al. Moenda x difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto. **Bioenergia em revista**. v. 1, n. 1, 2011.
- 93) NIEDERL-SCHMIDINGER, A.; NARODOSLAWSKY, M. Life Cycle Assessment as an engineer's tool?. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 2, p. 245-252, jan. 2008.
- 94) NIGAM, P.S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, p.52-68, 2011.
- 95) NOGUEIRA, L. A. Biodigestão: a alternativa energética. São Paulo: Nobel, 1986.
- 96) OLIVEIRA, M. E. D.; VAUGHAN, B. E.; RYKIEL JR., E. J. Ethanol as Fuel: Energy, Carbon Dioxide Balances, and Ecological Footprint. **BioScience**, v. 55, n. 7, p.593-602, jul. 2005.
- 97) OLIVEIRA, C.M. Integração energética da biorrefinaria de cana-de-açúcar para produção de etanol de primeira e segunda geração e energia elétrica. **Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSCar, São Carlos, 2014.**
- 98) OMETTO A.R., HAUSCHILD, M.Z., ROMA, W.N.L. . Lifecycle assessment of fuel ethanol from sugarcane in Brazil. **International Journal Life Cycle Assess**, v. 14, p.236-247, 2009.
- 99) PEREIRA, L.G. et al. Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 557–568, 2015. doi:10.1016/j.jclepro.2014.01.059
- 100) PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. Plant design and economics for chemical engineers. New York : McGraw-Hill, 1991
- 101) PIERAGOSTINI, C.; MUSSATI, M. C.; AGUIRRE, P. On process optimization considering LCA methodology. **Journal of Environmental Management**. v. 96. p. 43-54, 2012.
- 102) PINTO, C.P.; Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. **Dissertação (mestrado Planejamento de Sistemas Energéticos), Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 1999.**
- 103) PITARELO, A. P. Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor. **Tese de doutorado-UFPR, Curitiba-PR**, p. 162, 2013.

- 104) PÖSCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. **Applied Energy**, v.87, p. 2205-3321, 2010.
- 105) PRATTO, B. Hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar: estudo cinético e modelagem matemática semi-mecanística. **Dissertação de mestrado-UFSCar, São Carlos-SP**, 2015.
- 106) PRÉ-CONSULTANTS. Disponível em: <https://www.acvbrasil.com.br/software/simapro> Acesso em Set 2017.
- 107) RIBEIRO, F. F. et al. Anaerobic digestion of hemicellulose produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. **Science of the Total Environment** 584-585, p. 1108-1113, 2017.
- 108) RIBEIRO, F. F. Produção de biogás a partir de hidrolisados gerados no pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG**, 2016.
- 109) ROCHA, G. G.J.M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**. v. 35, p. 274-279, 2012.
- 110) RODRIGUES, A. H. Três patamares tecnológicos na produção de Etanol: a Usina do Proálcool, a Usina atual e a Usina do futuro. **Tese (Doutorado), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ**, 2008.
- 111) SALOMON, K. R. Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade. 2007. 247f. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá**, 2007.
- 112) SALOMON, K. R. et al. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. **CoopSugar**, v. 42, p. 23–31, 2011.
- 113) SANTANA, V.S.; MACHADO, N.R.C.F., Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v.133, p. 606–610, 2008.
- 114) SANTOS, F. A. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56–62, 2014
- 115) SANTOS-ROCHA, M. S. R. et al. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 176–185, 2017.
- 116) SANTOS-ROCHA, M. S. R.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G. Evaluation of energy potential of the agroindustrial residues from different brazilian regions. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 217–235, 2017
- 117) SAXENA, R. C., ADHIKARI, D.K., GOYAL, H.B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p. 167–178, 2009.
- 118) SEABRA, J.E.A. et al. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. **Biomass Bioenergy**, v. 34, p.1065-1078, 2010.

- 119) SEABRA, J. E.A. et al. Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v.5, p.519-532, 2011 (a)
- 120) SEABRA J. E. A.; MACEDO. I. C. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil. **Energy Policy** v. 39, p.421–428, 2011(b). doi: 10.1016/j.enpol.2010.10.019
- 121) SEEG - SISTEMA DE ESTIMATIVAS DE EMISSÕES E REMOÇÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA. **Emissões dos setores de energia, processos industriais e uso de produtos - Período 1970-2015**. Disponível em: <http://seeg.eco.br/wp-content/uploads/2017/09/Relatorios-Seeg-2017-Energia-final.pdf> Acesso em ago. 2018
- 122) SOARES, L.H.B. et al. **Mitigação das Emissões de Gases Efeito Estufa pelo Uso do Etanol da Cana-de-Açúcar Produzida no Brasil**. Circular Técnica Embrapa. 2009. <http://www.cnpab.embrapa.br/publicacoes/download/cit027.pdf>, acesso em 09/03/2010.
- 123) SOARES, R. P., & SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, p.947–952, 2003.
- 124) SOUZA, R. B. Pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar. **Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2016**.
- 125) SOUZA, M.E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. **Water Science Technology**, v.25, p.213–22, 1992.
- 126) SPEECE R E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Waste waters. **Archae Press; 1996**.
- 127) SYAICHURROZI, I.; BUDIYONO; SUMARDIONO, S. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. **Bioresource Technology**, v.149, p.390-397, 2013.
- 128) TUFVESSON, P. et al. Advances in the process development of biocatalytic processes. **Organic Process Research & Development**. v. 17, p. 1233, 2013.
- 129) TUFVESSON, P. et al. Guidelines and Cost Analysis for Catalyst Production in Biocatalytic Processes. **Organic Process Research & Development**. 2011, 15, 266.
- 130) UDOP - Union dos Produtores de bioenergia (2015). **Sugarcane prices**. Disponível em: <http://udop.com.br/cana/tabela_consecana_saopaulo.pdf> Acesso em: 17 Nov 2017).
- 131) VAN HANDEL, A.C. AND VAN DER LUBBE, J.G.M. Handbook Biological. Waste Water Treatment. **Design and optimization of activated sludge systems**. 1st edition. Quist Publishing. Leidschendam, The Netherlands, 2007.
- 132) VRIES, S.C. et al. Resource use efficiency and environmental performance of nine major biofuel crops, processed by first-generation conversion techniques. **Biomass and Bioenergy**, v.34, n.5, p. 588-601, 2010.

- 133) WILFERT R, SCHATTAUER A. Ecological analysis. In: Biogas utilization from liquid manure, organic waste and cultivated biomass – a technical, ecological and economic analysis. Leipzig (Germany): Institute for Energy and Environment, Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU); 2004.
- 134) XIMENES, E., FARINAS, C.S., KIM, Y., LADISH, M.R., Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production, in: Ruiz, H., Hedegaard Thomsen ,M., Trajano, H. (Eds), **Hydrothermal Processing in Biorefineries**, Springer, Cham, pp.181-205, 2017.
- 135) YU, Y., LOU, X.; WU, H. Some recente advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 46-60, 2007.
- 136) ZHAO, Y. et al. Combined supercritical and subcritical conversion of cellulose for fermentable hexose production in a flow reaction system. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 868-872, February 2011.
- 137) ZOCCHÉ, L. Identificação das limitações da ACV sob a ótica de pesquisas acadêmicas. **Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção)**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa-PR, 2014.