



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



ANDREW MILLI ELIAS

**CONTRIBUIÇÕES DA ENGENHARIA DE SISTEMAS EM BIOPROCESSOS À
TRANSIÇÃO PARA A ECONOMIA NEUTRA EM CARBONO: ANÁLISE
TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DE BIORREFINARIAS**

São Carlos – SP

Março/2020



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



ANDREW MILLI ELIAS

**CONTRIBUIÇÕES DA ENGENHARIA DE SISTEMAS EM BIOPROCESSOS À
TRANSIÇÃO PARA A ECONOMIA NEUTRA EM CARBONO: ANÁLISE
TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DE BIORREFINARIAS**

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. Felipe Fernando Furlan

Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano

São Carlos – SP

Março/2020

Elias, Andrew Milli

CONTRIBUIÇÕES DA ENGENHARIA DE SISTEMAS EM
BIOPROCESSOS À TRANSIÇÃO PARA A ECONOMIA NEUTRA EM
CARBONO: ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DE
BIORREFINARIAS / Andrew Milli Elias. -- 2020.

192 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: Roberto de Campos Giordano

Banca examinadora: Antonio Jose Gonçalves da Cruz, Marcelo Perencin
de Arruda Ribeiro, Argimiro Resende Secchi, Carlos Eduardo Calmanovici
Bibliografia

1. Integração de processos. 2. Determinação do espaço viável. 3. Análise
tecnico-econômico-ambiental reversa. I. Orientador. II. Universidade Federal
de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

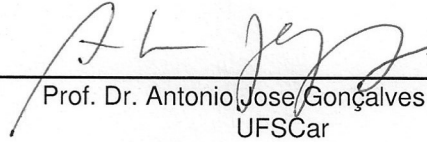


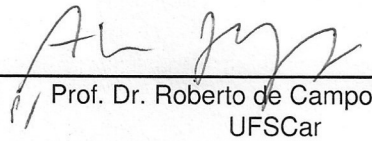
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

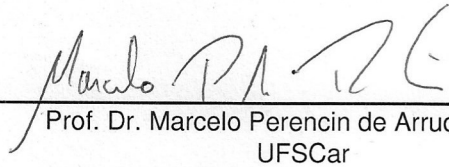
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

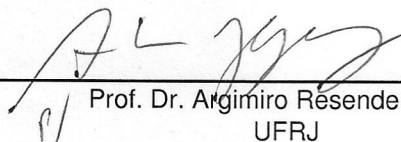
Folha de Aprovação

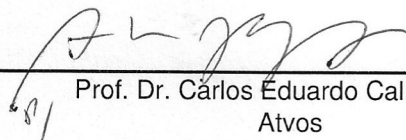
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Andrew Milli Elias, realizada em 16/03/2020:


Prof. Dr. Antonio Jose Gonçalves da Cruz
UFSCar

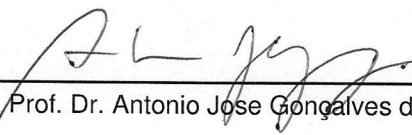

Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano
UFSCar


Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro
UFSCar


Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi
UFRJ


Prof. Dr. Carlos Eduardo Calmanovici
Atvos

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Roberto de Campos Giordano, Argimiro Resende Secchi, Carlos Eduardo Calmanovici e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.


Prof. Dr. Antonio Jose Gonçalves da Cruz

DEDICATÓRIA

À Thais Paula, meu grande amor.
Aos meus pais, José Antônio e Márcia Rosa, meus pilares.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”*

Madre Teresa de Calcutá

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvoir

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, por me dar sabedoria em todas as decisões e por sempre me acompanhar e iluminar.

Aos meus pais, José Antônio Falcão Elias e minha mãe, Márcia Rosa Milli Elias 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. A minha irmã Rafaela, por todo carinho e amor.

À minha noiva, Thais Paula, por permanecer ao meu lado durante todos os momentos e por me dar forças para continuar, apesar das dificuldades. Por toda paciência, carinho e companheirismo. Obrigado por ser o meu porto seguro. Te amo!

À minha família, pela compreensão e apoio para me tornar o primeiro doutor da família, apesar da distância e de minha ausência.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan pela orientação e incentivo. Agradeço por sua disponibilidade e abertura para discussão sempre que necessário. Por todas as conversas produtivas e as não tão produtivas.

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

Ao prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro pela ajuda, pelos conhecimentos passados e sugestões durante esses quatro anos.

Aos meus colegas e amigos do DEQ-UFSCar, Simone, Andreza, Guilhermina, Karina, Erich, Gabriel, Gustavo, Brenda, Felipe, Ediane, Fabrício, Ricardo, Anderson e todos os demais que fizeram parte da minha vida durante esses quatro anos.

Aos professores Argimiro Resende Secchi, Fernanda Perpétua Casciotori e Cristiane Sanchez Farinas pelas contribuições nos trabalhos desenvolvidos nesta Tese.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar por tornarem possível a realização deste trabalho.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - processo: 2016/10636-8.

RESUMO

A pesquisa e o desenvolvimento de processos (bio)químicos devem incluir análise econômica e avaliação ambiental desde os estágios iniciais da pesquisa, para melhorar as chances de implementação industrial bem-sucedida. As ferramentas de engenharia de sistemas em (bio)processos (ESP) aliadas à análise técnico-econômica (ATE) e avaliação do ciclo de vida (ACV) podem ser usadas para identificar possíveis gargalos, fornecendo metas para as equipes de P&D. Assim, o objetivo deste trabalho foi expandir a análise tecno-econômica reversa (ATER), através da inserção do ACV, do refinamento da metodologia com a inclusão da análise de sensibilidade global (ASG) e da integração energética do processo através da metodologia Pinch. Os processos foram simulados no software EMSO. A análise Pinch ocorre a cada loop de convergência. A ferramenta foi avaliada em diversos estudos de caso, fornecendo um desvio máximo de 10,7% comparado com técnicas de otimização. Quando aplicada à biorrefinaria de etanol 1G e 1G-2G, um sistema com mais de 27 mil variáveis, houve uma redução no consumo de utilidades de até 12,8%, aumentando a produtividade da planta. Além disso, a integração energética aumentou a robustez da simulação ao criar uma “rede virtual de trocadores de calor”. Esta rede, lida em tempo de simulação com problemas de convergência decorridos de mudanças estruturais do processo, que podem ocorrer durante as análises. A análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR), combinou métricas de análise do ciclo de vida (ACV) com métricas econômicas, a fim de delimitar regiões de operação do processo, que atendam simultaneamente as performances econômica e ambiental desejadas. Nessa metodologia, em vez de avaliar a viabilidade econômica e ambiental de uma condição operacional específica, a ATE e a ACV são usados para fornecer valores-alvo para as principais métricas do processo. A ATEAR é composta por quatro etapas: construção de um caso base, incorporação da ATE e da ACV na simulação do processo, seleção de variáveis-chave através da ASG e delimitação do espaço viável. A ATEAR foi aplicada a dois estudos de caso: a biorrefinaria de etanol 1G e 1G-2G a partir da cana de açúcar e a produção de enzimas celulasas através da fermentação em estado sólido do bagaço de cana em um processo integrado a biorrefinaria 1G-2G. A seleção das variáveis-chave através da ASG do processo foi realizada em duas etapas. A primeira, através método de Morris, tem como objetivo determinar quais variáveis podem ter seus valores fixados, sendo assim, excluídas da próxima etapa. A segunda parte, através do método de Sobol, tem o objetivo de elencar, em ordem de prioridade, quais variáveis mais contribuem para a variação dos valores das saídas dos modelos. No primeiro estudo de caso, a ATEAR identificou que, qualquer processo factível de produção de etanol 1G-2G terá sempre uma emissão de gases de efeito estufa menor que o processo de etanol 1G. No segundo estudo de caso, a ASG demonstrou que a atividade enzimática é a variável que mais afeta as métricas. Além disso, a ATEAR mostrou que sendo atendida a viabilidade econômica do processo, a restrição ambiental também será acatada.

Palavras-chave: Etanol 1G e 2G, Biorefinaria, Análise técnico-econômica, Análise de sensibilidade global, Avaliação do ciclo de vida, Espaço viável, Integração de processos, Análise de *pinch*, Produção de celulase, Fermentação em estado sólido, Análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR).

ABSTRACT

Bioprocesses and systems engineering contributions to transition to the neutral carbon economy: technical-economic-environmental analysis of biorefineries

R&D of (bio)chemical processes should include economic analysis and environmental assessment since the early stages of research, to improve the chance of successful industrial implementation. Process Systems Engineering tools (PSE) allied with technical-economic analysis (TEA) and life-cycle assessment (LCA) can be used to identify possible bottlenecks, providing targets for R&D teams. Thus, the objective of this work was to expand the retro-techno-economic analysis (RTEA) through the LCA inclusion, methodology refinement with the addition of the global sensitivity analysis (GSA) and heat integration through the Pinch methodology. The processes were simulated in the EMSO software. Pinch analysis occurs at each convergence loop. The tool has been evaluated in several case studies, providing a maximum deviation of 10.7% compared to optimization techniques. When applied to the 1G and 1G-2G ethanol biorefinery, a system with more than 27 thousand variables, there was a reduction in utility consumption of up to 12,8%, increasing plant productivity. In addition, energy integration increased the robustness of the simulation by creating a “virtual heat exchangers network”. This network deals, in simulation time, with convergence problems due to structural changes in the process, which can occur during the analysis. The expansion of RTEA incorporating LCA, called retro-techno-economic-environmental analysis (RTEEA), combine life cycle analysis (LCA) metrics with economic ones, in order to delimit regions of operation of the process, which simultaneously meet the desired economic and environmental performance. In this methodology, instead of assessing the economic and environmental feasibility of a specific operational condition, TEA and LCA are used to provide target values for the main process metrics. RTEEA is composed by four stages: base case construction, incorporation of TEA and LCA in the process simulation, selection of key variables through GSA and delimitation of the feasible space. RTEEA was applied in two case studies: 1G and 1G-2G ethanol biorefinery from sugar cane and the production of cellulases enzymes through solid state fermentation of sugarcane bagasse in an integrated process to 1G-2G biorefinery. The selection of key variables through the process GSA was carried out in two stages. The first, using the Morris method, aims to determine which variables can have their values fixed, thus being excluded from the next step. The second part, using the Sobol method, aims to list, in order of priority, which variables most contribute to the variation of the values of the model outputs. In the first case study, RTEEA identified that any feasible 1G-2G ethanol production process will always have a lower greenhouse gas emission than the 1G ethanol process. In the second case study, GSA demonstrated that enzyme activity is the variable that most affects the metrics. In addition, the RTEEA showed that if the economic viability of the process is attended, the environmental constraint will also be encountered.

Keywords: 1G and 2G Ethanol, Biorefinery, Techno-economic analysis, Global sensitivity analysis, Life cycle assessment, Feasible space, Process integration, Pinch analysis, Cellulase production, Solid state fermentation, Retro-techno-economic-environmental analysis (RTEEA).

Sumário

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO DA TESE.....	16
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE	21
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	23
2.1 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA.....	23
2.1.1 Tecnologia <i>pinch</i>	24
2.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	26
2.3 AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	29
2.3.1 Fases da análise de ciclo de vida	30
2.3.2 Os indicadores da ACV.....	34
2.3.3 Programa RenovaBio.....	35
2.4 BIORREFINARIA.....	35
2.5 ANÁLISE REVERSA	39
3 INTEGRAÇÃO DA ANÁLISE DE PINCH E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM SIMULADORES ORIENTADOS POR EQUAÇÕES.....	42
3.1 INTRODUÇÃO.....	42
3.2 METODOLOGIA.....	44
3.2.1 Interface CAPE-OPEN	44
3.2.2 Integração energética por análise <i>pinch</i>	45
3.2.3 Seleção da mínima diferença de temperatura.....	45
3.2.4 Rede de trocadores de calor	45
3.3 ESTUDOS DE CASO.....	47
3.3.1 Exemplos da literatura	47
3.3.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar	47
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50

3.4.1	Solução de casos de referência.....	50
3.4.2	Biorrefinaria de cana-de-açúcar: integração de calor por trocadores de calor virtuais + tecnologia <i>pinch</i>	55
3.5	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	62
4	UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C - I: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE ETANOL 1G-2G	63
4.1	INTRODUÇÃO.....	63
4.2	METODOLOGIA.....	67
4.2.1	Software	67
4.2.2	Descrição do processo.....	67
4.2.3	Premissas econômicas.....	70
4.2.4	Avaliação do ciclo de vida.....	70
4.2.5	Análise de sensibilidade global	72
4.2.6	Análise reversa	73
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.3.1	Análise técnico-econômica	77
4.3.2	Avaliação do ciclo de vida.....	78
4.3.3	Análise de sensibilidade global	79
4.3.4	Análise técnico-econômico-ambiental reversa.....	87
4.4	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	101
5	UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C - II: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL DA COFERMENTAÇÃO IN SITU DE ENZIMAS PARA SACARIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA.....	103
5.1	INTRODUÇÃO.....	103
5.2	METODOLOGIA.....	106
5.2.1	Simulador.....	106

5.2.2	Descrição do caso base	106
5.2.3	Análise técnico-econômica preliminar	109
5.2.4	Análise de ciclo de vida	110
5.2.5	Análise reversa	111
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	112
5.3.1	Caso base.....	112
5.3.2	Análise de sensibilidade.....	119
5.3.3	Análise reversa	126
5.4	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	132
6	CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..	133
6.1	Conclusões	133
6.2	Sugestões de trabalhos futuros	134
7	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	135
A.	ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA TRADICIONAL	153
B.	REDE DE TROCADORES DE CALOR: TECNOLOGIA PINCH	171
C.	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE GLOBAL	178
D.	USO DA RENOVACALC COMO EXEMPLO DA APLICAÇÃO DE UM ESTUDO DE ACV	187

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Alguns estudos recentes de biorrefinarias.....	37
Tabela 2 - Algumas publicações sobre ACV em biorrefinarias de cana-de-açúcar.	39
Tabela 3 - Comparação entre os estudos de caso da literatura e a abordagem deste trabalho.....	51
Tabela 4 – Dados referentes ao estudo de caso 1 (RAVAGNANI et al., 2005).....	52
Tabela 5 - Dados referentes ao estudo de caso 2 (LEWIN, 1998).	52
Tabela 6 - Dados referentes ao estudo de caso 3 (TOFFOLO, 2009).....	53
Tabela 7 - Dados referentes ao estudo de caso 4 (FIEG; LUO; JEZOWSKI, 2009).....	54
Tabela 8 - Economia de energia devido à integração energética promovida pela RTC virtual + AP.	55
Tabela 9 - Dados dos problemas do estudo de caso da biorrefinaria 1G (OLIVEIRA et al., 2018).	59
Tabela 10 - Dados dos problemas do estudo de caso da biorrefinaria 1G-2G (OLIVEIRA et al., 2018).....	60
Tabela 11 - Comparação dos resultados da metodologia RTC virtual + AP com um algoritmo de otimização não-linear inteira misto.	61
Tabela 12 - Custo de capital (CC) e custo operacional (CO) obtidos pela otimização do MINLP e este trabalho.	61
Tabela 13 - Principais parâmetros de processo utilizados na simulação da biorrefinaria de cana 1G-2G.....	69
Tabela 14 - Principais resultados da análise técnico-econômica dos casos base 1G e 1G-2G, processando 833 toneladas/h de cana (4 milhões de toneladas por ano).....	77
Tabela 15 - Saídas da produção de etanol 1G e 1G-2G, em MJ, e fatores de alocação energética do caso base.	78
Tabela 16 - Indicadores após alocação energética, calculados para a produção de etanol 1G e 1G-2G.	79
Tabela 17 - Intervalos das variáveis de processo utilizadas na construção das superfícies isoeconômicas e isoambientais.	80
Tabela 18 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.....	81

Tabela 19 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ^* é normalizado usando o efeito elementar padronizado.....	81
Tabela 20 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade σ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.....	82
Tabela 21 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 2) do caso base. Índice de primeira ordem de Sobol (S_i), seguindo SALTELLI et al. (2010) normalizado pela variância da amostra.....	83
Tabela 22 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 2) do caso base. Índice total de Sobol (S_{ti}) seguindo SALTELLI et al. (2010), normalizado pela variância da amostra.	84
Tabela 23 - Coordenadas dos centróides da análise <i>K-means</i>	84
Tabela 24 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 1.	88
Tabela 25 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 2.	90
Tabela 26 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 3.	91
Tabela 27 – Principais especificações do caso base do processo	109
Tabela 28 - Comparação de algumas das principais métricas do processo de produção de enzima descrita nos modelos técnico-econômicos disponíveis na literatura.	113
Tabela 29 – Desempenho do caso base para duas atividades enzimáticas distintas.....	114
Tabela 30 – Indicadores calculados para a produção <i>on-site</i> da enzima celulase por cofermentação, usando o método de avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) CML-IA V3.04 (World 2000) (Siglas do inglês).....	116
Tabela 31 – Resumo com o AICV da produção de celulase por diversas metodologias.	118
Tabela 32 - Intervalos das variáveis de processo utilizadas nas análises de sensibilidade.	120
Tabela 33 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.	121

Tabela 34 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ^* é normalizado usando o efeito elementar padronizado.	122
Tabela 35 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade σ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.	122
Tabela 36 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base. Etapa de priorização de fatores. Índice de primeira ordem de Sobol (S_i), seguindo SALTELLI et al. (2010) normalizado pela variância da amostra.	124
Tabela 37 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base. Etapa de priorização de fatores. Índice total de Sobol (S_{ii}) seguindo SALTELLI et al. (2010), normalizado pela variância da amostra.....	124
Tabela 38 – Massa de glicose liberada após a hidrólise enzimática em função da massa de substrato (bagaço pré-tratado e farelo de trigo, em base seca) utilizada para produzir celulases.	131
Tabela 39 - Porcentagens típicas do capital fixo para custo direto e indiretos para instalação de plantas multipropósito (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).....	157
Tabela 40 - Porcentagens típicas do capital fixo para custo direto e indiretos para instalação de plantas multipropósito. Valores aplicáveis para extensão de uma planta (adaptado de PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).	159

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplo de uma curva composta (adaptado de KEMP, 2007).	24
Figura 2 – Fases da avaliação do ciclo de vida (adaptado de ISO 14040:2006).	30
Figura 3 – Volume de controle para o inventário de ciclo de vida.....	32
Figura 4 - Análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR).	40
Figura 5 - Diagrama da produção de etanol e eletricidade 1G-2G. As linhas tracejadas azuis delimitam os estágios comuns para a produção de etanol 1G-2G. As linhas vermelhas delimitam os estágios da produção de etanol 2G.....	48
Figura 6 - Efeito da carga de sólidos no reator de hidrólise enzimática na temperatura de entrada do trocador de calor a montante, E602 (destacado na Figura 5). Os quadrados azuis representam a temperatura de entrada do E602 e os círculos laranja representam a temperatura de saída especificada (invariante). Para atender às especificações de projeto para uma fração de sólidos no reator de hidrólise abaixo de 0,22, o trocador de calor E602 é um aquecedor. Acima desse valor, ele se torna um resfriador.	57
Figura 7 – Comparação do mesmo processo antes (figura da esquerda, adaptada de LONGATI et al. (2018)) e depois (figura da direita) da implementação da integração energética através do <i>plug-in Pinch</i>	58
Figura 8 – Diagrama de blocos simplificado do processo integrado 1G e 2G para a produção de etanol anidro a partir da cana-de-açúcar.....	68
Figura 9 – Principais etapas da análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR) para construir as superfícies iso-econômicas e iso-ambientais.	74
Figura 10 – Carga enzimática (FPU/g) em função da conversão no reator de hidrólise. As linhas contínuas são linhas de contorno da superfície isométrica, construídas com base na análise de sensibilidade global. Os diagramas foram construídos para várias conversões de celulose em glicose no pré-tratamento, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. A região viável está abaixo das curvas de nível.....	89
Figura 11 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e 0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 2, de acordo com os limites superior e inferior de cada indicador. A região ambiental viável está acima das curvas de nível (ou seja, onde o indicador ambiental de 1G-2G é igual a 1G).	90
Figura 12 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e	

0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 3, de acordo com os limites superior e inferior de cada indicador. A região ambiental viável está acima das curvas de nível (ou seja, onde o indicador ambiental de 1G-2G é igual a 1G).	92
Figura 13 - Distribuição de diferenças de HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados de PO e NPV.	93
Figura 14 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre os indicadores selecionados ODP e MAET.	94
Figura 15 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre o GWP100 e os indicadores selecionados da EU.	95
Figura 16 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e 0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 2 e do grupo 3 de acordo com o limite superior de cada indicador.....	96
Figura 17 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre os indicadores selecionados GWP100 e ODP.....	97
Figura 18 - Carga enzimática (FPU /g) em função da conversão no reator de hidrólise. Os diagramas foram construídos para várias conversões pré-tratamento de celulose em glicose, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 1 e do grupo 3 de acordo com o limite superior e inferior de cada indicador.....	98
Figura 19 - Distribuição de diferenças HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados GWP100 e PO.	99
Figura 20 - Carga enzimática (FPU /g) em função da conversão no reator de hidrólise. Os diagramas foram construídos para várias conversões pré-tratamento de celulose em glicose, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície isoeconômica (NPV) e isoambiental (GWP100) de acordo com o limite superior e inferior de cada indicador.....	100
Figura 21 - Distribuição de diferenças de HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados de NPV e GWP100.....	101
Figura 22 – Diagrama do processo de produção da enzima celulase.	106
Figura 23 – Distribuição dos custos da produção de enzima.	115
Figura 24 – Custos diretos para a produção da enzima.....	115

Figura 25 – Contribuição de cada etapa principal do processo de produção de celulase para o indicador GWP100.....	117
Figura 26 – Atividade enzimática, razão entre farelo de trigo/bagaço pré-tratado para várias conversões de celulose em celulase. A isoambiental representa a região onde o GWP100 da biorrefinaria 1G-2G é igual à 22,0678 g CO ₂ eq/MJ de etanol anidro (após alocação energética). A região abaixo da curva é inactível.	127
Figura 27 – Atividade enzimática em função da razão farelo de trigo/bagaço de cana. As curvas isoeconômicas representam o NPV da biorrefinaria igual a zero. A área abaixo da curva é inviável. As curvas foram construídas para valores máximos dos reatores de cofermentação de 25, 116, 208 e 300 m ³	129
Figura 28 – Carga enzimática no reator de hidrólise em função da atividade enzimática. As curvas isoeconômicas representam o NPV da biorrefinaria igual a zero. A área acima da curva é inviável. As curvas foram construídas para valores máximos dos reatores de cofermentação de 25, 116, 208 e 300 m ³	130
Figura 29 – Representação de uma rede de trocadores de calor virtual (adaptado de SEIDER et al., 2009).....	171
Figura 30 – Exemplo do algoritmo de tabela ou cascata energética (adaptado de SMITH, 2005).	173
Figura 31 – Grande curva composta (adaptado de SMITH, 2005).....	174
Figura 32 – A grande curva composta permite avaliar a utilização de múltiplas utilidades (adaptado de SMITH, 2005).....	175
Figura 33 – Curvas compostas balanceadas (adaptado de SMITH, 2005).	176
Figura 34 – Um exemplo de uma trajetória em um espaço de entrada quando k=3 (adaptado de SALTELLI et al., 2007).	185

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO DA TESE

A participação de fontes renováveis na matriz energética mundial está em constante aumento, e a preocupação da sociedade com o impacto ambiental (ocasionado principalmente pelos combustíveis fósseis) impulsiona o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias que possam obter combustíveis de maneira mais sustentável. Além deste ponto, muitos Estados se preocupam com sua segurança energética, visto que a maior parte das reservas de combustíveis fósseis se encontra em poucos países (CHERUBINI, 2010).

De forma a reduzir, simultaneamente, a dependência do petróleo e mitigar efeitos antropogênicos sobre o clima, incluindo aqueles originados pela indústria química e pelo setor de transportes, cadeias de produção alternativas são necessárias (CHERUBINI, 2010; WEBER; LIÓ; LAPKIN, 2019). Se faz necessária, diante da expansão do transporte, a introdução de combustíveis e tecnologias inovadoras (THE ROYAL SOCIETY, 2008). Entretanto, não existe uma solução única para este problema. Dentro desta perspectiva, custos econômicos e impactos ambientais devem ser avaliados de forma integrada e, para tanto, ferramentas que suportem processos de tomada de decisão são cada vez mais necessárias.

No desenvolvimento de novas tecnologias, a viabilidade econômica do processo global e o nível de desempenho necessário para alcançá-la usualmente não são levados em consideração desde o início dos estudos. Algumas abordagens se preocupam em excluir rotas pouco promissoras, utilizando métodos heurísticos de síntese de processos ou métodos sistemáticos como otimização superestrutural (CHEALI; GERNAEY; SIN, 2014). Outras metodologias avaliam a viabilidade do processo através da definição de valores mínimos para as métricas do processo, não recorrendo a análise econômica (TUFVESSON et al., 2011, 2013). Entretanto, até onde vai nosso conhecimento nenhuma das metodologias apresentadas na literatura correlaciona engenharia de processos e engenharia econômica desde as etapas iniciais do desenvolvimento, muito menos utiliza critérios de avaliação de impactos ambientais do novo processo “desde seu berço”, ainda em escala de bancada. O maior problema aqui advém do grande número de variáveis que podem influenciar o desempenho econômico-ambiental do futuro processo industrial ou agroindustrial, caso seja efetivamente implementado. Além disso, nos estágios iniciais de desenvolvimento de processos, muitas dessas variáveis têm seus valores, bem como as correlações entre elas, desconhecidos. Diante disso, existe a necessidade de um

tratamento sistemático das variáveis de processo com o objetivo de eliminar as de pouca influência, focando nas que mais afetam as métricas econômicas e ambientais.

Assim, surge a metodologia proposta por FURLAN et al., (2016). Nesta, através de métricas econômicas (por exemplo, o valor mínimo de venda) são determinados conjuntos de parâmetros para que o processo seja viável economicamente. O método, denominado Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER), tem como principal objetivo determinar janelas de operação viável do processo e, a partir disso, retroalimentar equipes de P&D com metas para desempenho dos processos e equipamentos em desenvolvimento (FURLAN, 2016).

A aplicação da ATER só é factível utilizando simuladores orientados a equações, uma vez que nesse caso não há a necessidade de *loop* externo de convergência (FURLAN et al., 2016). Considere o seguinte problema: qual seria a conversão mínima em um reator para que um processo hipotético seja economicamente factível (por exemplo, valor presente líquido da planta industrial nulo, $NPV = 0$)? Tradicionalmente, o problema se torna iterativo: para cada condição de operação e nível de desempenho deste reator, simula-se o processo global em que este reator se insere (em um simulador de processos), e a seguir avalia-se a viabilidade econômica do processo em uma planilha à parte. Aplicando a ATER, entretanto, este problema deixa de ser iterativo, pois o limite de viabilidade econômica (novamente, por exemplo, $NPV = 0$) é inserido no simulador orientado a equações como mais uma equação, a ser resolvida simultaneamente com balanços de massa, energia, relações termodinâmicas etc. Assim, reverte-se o problema: ao fixar o desempenho econômico, pode-se calcular a conversão no reator necessária para que aquela pergunta seja respondida. A ATER já foi aplicada com sucesso em alguns trabalhos da literatura (FURLAN et al., 2016; LONGATI et al., 2018; OSIPI; SECCHI; BORGES, 2018; SAYAR et al., 2018).

Naturalmente, ao criar uma janela operacional que delimita a região de viabilidade econômica, várias condições experimentais são testadas, o que pode acarretar problemas de convergência devido à necessidade de mudança estrutural no conjunto de equipamentos que constitui o processo. Por exemplo, um trocador de calor que em determinadas condições experimentais pode ser um aquecedor, em outras pode se tornar um resfriador. Tal problema foi um dos pontos estudados nesta Tese, e motivou o desenvolvimento do conceito de uma “rede virtual de trocadores de calor”. Através da metodologia *Pinch*, essa rede é construída sem a necessidade de modelar nenhum

trocador, o que deixa o processo mais robusto (SMITH, 2005). Além de resolver problemas de convergência relacionados às mudanças estruturais, a metodologia promove a integração energética do processo, o que reduz a demanda por utilidades. Tal característica tem impacto significativo na viabilidade econômica, pois pode reduzir os custos operacionais em mais de 15% (LINNHOFF; AHMAD, 1990).

A análise técnico-econômica reversa pode ser complementada com a análise de impacto ambiental do processo. É interessante notar que, assim como na análise econômica, o conjunto de relações necessárias para a análise ambiental não acarreta problemas de convergência quando introduzidas como equações adicionais no simulador de processos orientado a equações, uma vez que são, em sua maioria, equações lineares. Assim, a ATER foi expandida neste trabalho para ATEAR, ou seja, Análise Técnico-Econômica-Ambiental Reversa (ELIAS et al., 2018a). Deste modo, além das equações que descrevem fisicamente o processo (balanços de massa e energia, relações termodinâmicas etc.) são simultaneamente resolvidas as que avaliam sua performance econômica e ambiental. Assim, a cada resolução do sistema, a análise técnico-econômica-ambiental é realizada para aquele ponto de operação da planta. Deste modo, a técnica permite delimitar regiões factíveis que atendam simultaneamente critérios econômicos e ambientais.

A metodologia mais aplicada para análise ambiental é avaliação do ciclo de vida (ACV) (AYRES, 1995; FINKBEINER et al., 2014; LEVASSEUR et al., 2016; ROY et al., 2012). A ACV é uma ferramenta analítica que se propõe a capturar os impactos ambientais de um produto, processo ou atividade humana desde o fornecimento de matérias-primas, passando pela produção, utilização, até o gerenciamento de resíduos (CURRAN, 2013).

Como já mencionado, um problema recorrente nesse tipo de análise é a definição de quais variáveis do processo serão focadas. Originalmente, a ATER abordou este problema utilizando técnicas locais de análise de sensibilidade para determinar quais variáveis de processo têm maior influência na métrica econômica. A análise de sensibilidade local é baseada em derivadas, ou seja, a mensuração de quanto o parâmetro de saída Y é influenciado pelo parâmetro de entrada X é dada por $\partial X/\partial Y$ (SALTELLI et al., 2007). Entretanto, esta metodologia fornece uma informação precisa apenas em torno do ponto de operação utilizado como referência para a análise. Esta característica requer

um conhecimento profundo do sistema estudado, de forma a se escolher este ponto de referência de forma consistente, evitando erros de análise que podem ser grosseiros. Entretanto, isto nem sempre é possível em estágios iniciais de desenvolvimento. Além do mais, em sistemas complexos (como as biorrefinarias) as relações entre as variáveis de processo estudadas nem sempre são de fácil dedução. Esta característica motivou a o estudo da aplicação de métodos globais nesta Tese, i.e., métodos que avaliam todo o espaço das variáveis (em contraste com o local, que avalia apenas em um ponto específico de operação). Entretanto ainda é necessário conhecimento técnico e heurísticas para selecionar um conjunto inicial de variáveis, uma vez que o modelo de uma biorrefinaria pode tipicamente conter dezenas ou até centena de milhares de variáveis de processo, com milhares de variáveis especificadas.

Como estratégia para tratar sistemas complexos, a literatura recomenda a análise de sensibilidade global em duas etapas, triagem e ordenamento (DE ROCQUIGNY; DEVICTOR; TARANTOLA, 2008; DELLINO; MELONI, 2015; SALTELLI et al., 2007). A etapa de triagem tem caráter qualitativo e tem o intuito de “descartar” variáveis com pouca influência na variância da métrica (econômica e/ou ambiental). São métodos que necessitam pouco poder computacional e, portanto, pode-se estudar um conjunto de variáveis de grande dimensão (normalmente vetores de variáveis com 10 a 30 elementos) (CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI, 2007). O método de ordenamento mais comum é o baseado na análise da variância, devido à facilidade de implementação (DE ROCQUIGNY; DEVICTOR; TARANTOLA, 2008; SALTELLI et al., 2004). Entretanto, são custosos computacionalmente, pois utilizam a estimação de parâmetros populacionais, o que requer grande número de simulações do processo.

Paralelamente, no decorrer das análises na biorrefinaria de etanol 1G-2G por rota bioquímica observou-se que a carga enzimática no reator de sacarificação de biomassa tem grande parcela de contribuição na viabilidade econômica e emissões ambientais do processo (FERREIRA; AZZONI; FREITAS, 2018; J. ZHUANG et al., 2007; KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012; ROY et al., 2012). Este foi o foco da etapa final desta tese, elegendo-se a produção *in situ* de enzimas em biorrefinaria 1G-2G de cana de açúcar como estudo de caso para aplicação das metodologias aqui desenvolvidas. Em linhas gerais, existem duas rotas principais para a produção de coquetéis enzimáticos para sacarificação de biomassa: fermentação submersa ou cultivos em estado sólido (BISCHOF; RAMONI; SEIBOTH, 2016). A literatura indica que a fermentação em

estado sólido é rota promissora para produção *in situ* de enzimas celulolíticas, principalmente por eliminar alguns estágios de purificação normalmente presentes na fermentação submersa (BEHERA; RAY, 2016; JOHNSON, 2016; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2013). Além do mais, a fermentação em estado sólido simula o ambiente natural de crescimento dos microrganismos (HÖLKER; LENZ, 2005) além da possibilidade de utilizar resíduos industriais como matéria-prima (PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014). Entretanto, algumas barreiras tecnológicas ainda estão presentes, principalmente relacionadas a questões operacionais. Assim, o estudo de estratégias para melhorar a eficiência e conseqüentemente, a viabilidade do processo se fazem necessárias. Entre elas, o melhoramento do coquetel enzimático. A utilização de diferentes espécies fúngicas pode melhorar a eficiência dos processos enzimáticos na fermentação em estado sólido (MAEHARA et al., 2018). A competição ou antagonismo durante a fermentação pode aumentar significativamente a produção microbiana de complexos enzimáticos (KOLASA et al., 2014; MARMANN et al., 2014; RABELLO et al., 2014). Este processo foi escolhido então como demonstração do potencial das técnicas aqui estudadas para avaliar a viabilidade de processos ainda em etapas iniciais de desenvolvimento.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral da tese foi ampliar a metodologia de análise tecno-econômica reversa incluindo a avaliação ambiental do processo. O intuito é prover equipes de P&D com metas de desempenho desde o início do desenvolvimento de novas tecnologias, ainda em escala de laboratório. Pretende-se também auxiliar na tomada de decisão quanto à implementação industrial dessas tecnologias, dentro do contexto da economia de baixo carbono (ou de zero C, como meta). Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

- Desenvolver metodologia que promova integração energética em tempo de simulação e que resolva problemas de convergência relacionadas a mudanças estruturais do processo, em particular, em redes de trocadores de calor;
- Ampliar a técnica de análise tecno-econômica reversa, incorporando a análise ambiental, e aplicá-la a um sistema complexo como a biorrefinaria de etanol 1G-2G de cana de açúcar;

- Melhorar a metodologia de seleção das variáveis de processo que serão o foco dos estudos de viabilidade, através de uma aplicação sistemática de técnicas de análise de sensibilidade global;
- Avaliar a metodologia, aplicando-a a estudos de caso, em particular na produção *in situ* de enzimas em biorrefinarias por fermentação em estado sólido.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O capítulo 1 apresenta a contextualização dos temas da pesquisa, incluindo a motivação e os objetivos da tese.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica abordando os principais temas da tese. Uma revisão detalhada é feita em cada um dos capítulos subsequentes.

O capítulo 3, intitulado “INTEGRAÇÃO DA ANÁLISE DE PINCH E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM SIMULADORES ORIENTADOS POR EQUAÇÕES”, serviu de base para o artigo publicado em 2019 (ELIAS et al., 2019). Neste, uma contribuição original é realizada através da incorporação da integração energética em um simulador orientado a equações. Através de um *plug-in* escrito em C++, o cálculo das utilidades quentes e frias é realizado em tempo de simulação no simulador EMSO (do inglês *Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*) (SOARES; SECCHI, 2003). Adicionalmente, problemas de convergência relacionados a mudanças estruturais na rede de trocadores de calor durante as simulações são eliminados através da criação de uma “rede virtual de trocadores de calor”.

O capítulo 4, intitulado “UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL APLICADA À PRODUÇÃO DE ETANOL 1G-2G”, é a base de artigo já submetido para publicação. Nele se descrevem dois pontos centrais: a seleção de variáveis através da análise de sensibilidade global e a análise técnico-econômica-ambiental reversa. A análise de sensibilidade é realizada em duas etapas: a primeira, de triagem, quando são selecionadas através de uma análise qualitativa um pequeno conjunto de variáveis de processo que tem influência mais significativa na variância das métricas econômicas e ambientais do processo de produção de etanol 1G-2G. A segunda etapa, de ordenamento, elenca essas

principais variáveis através de uma análise de variância, realizada pelo método de Sobol (SOBOL, 1993). A análise técnico-econômica-ambiental reversa é, então, aplicada ao processo. São delimitadas regiões operacionais que atendam critérios de viabilidade econômicos e ambientais. A ATEAR identificou que, qualquer processo factível de produção de etanol 1G-2G terá sempre uma emissão de gases de efeito estufa menor que o processo de etanol 1G. Além do mais, no decorrer das análises foi constatado que o coquetel de enzimas celulolíticas tem impacto significativo na viabilidade econômica-ambiental do processo de etanol 2G, o que motivou o capítulo 5.

O capítulo 5, intitulado “UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C - II: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL DA COFERMENTAÇÃO IN SITU DE ENZIMAS PARA SACARIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA”, é a base de artigo em fase de redação. Através da revisão da literatura observa-se que a fermentação em estado sólido pode ser alternativa importante para produção de enzimas na planta de etanol, uma vez que simula o ambiente natural dos microrganismos e pode utilizar rejeitos como matéria-prima, em particular, bagaço de cana. Foram utilizados dados experimentais de cocultivo em estado sólido para modelar o caso base. A ATEAR foi aplicada neste estudo de caso para identificar gargalos operacionais do processo. A ASG demonstrou que a atividade enzimática é a variável que mais afeta todas as métricas. Além disso, a ATEAR mostrou que, sendo atendida a viabilidade econômica do processo, as restrições ambientais também serão acatadas.

Por fim, o capítulo 6 apresenta as principais conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

Em processos industriais a necessidade de resfriar ou aquecer fluidos é uma prática recorrente. Quando há inúmeras correntes de processo que precisam ser aquecidas ou resfriadas, a ideia de integrar correntes mássicas com o intuito de reduzir o uso de utilidades quentes e frias é natural, sobretudo para reduzir custos operacionais e de capital (KEMP, 2007). Os estados iniciais e finais das correntes de processo e a especificação de quais equipamentos devem trocar calor conforma uma rede de trocadores de calor (SMITH, 2005).

Dada sua importância, a síntese de redes de trocadores de calor é um dos problemas mais estudados na síntese de processos. O desenvolvimento de metodologias para o projeto de redes de trocadores de calor econômicas mostrou-se uma tarefa desafiadora (FURMAN; SAHINIDIS, 2002; KEMP, 2007). No processo de síntese, são tomadas decisões sobre o nível de recuperação de calor, bem como sobre a estrutura da rede, tamanho e tipo de trocadores de calor (GUNDEPSEN; NAESS, 1988). Durante as últimas três décadas, muitos métodos foram propostos para a tarefa de projeto dessas redes. Esses métodos são apresentados e discutidos nas revisões de literatura de GUNDEPSEN e NAESS (1988), FURMAN e SAHINIDIS (2002) e MORAR; AGACHI (2010).

O objetivo geral é definir a estrutura de uma rede de trocadores de calor que cumpra a tarefa de resfriar um determinado conjunto de correntes quentes e aquecer um determinado conjunto de correntes frias até os níveis desejados, com um mínimo de investimento e de custos operacionais (FURMAN; SAHINIDIS, 2002). Basicamente, existem dois tipos de abordagens para resolver o problema de síntese da rede de trocadores de calor: métodos sequenciais e métodos simultâneos.

Os métodos simultâneos resolvem o problema sem nenhuma decomposição. Eles trabalham com uma variedade de possibilidades estruturais e as otimizam para remover recursos redundantes (CIRIC; FLOUDAS, 1991; ZHANG, 2006). O balanço entre custo de capital (custos fixos de unidades de trocadores de calor e custos de área) e custos operacionais (custos de utilidades quentes e frias) é considerado rigorosamente, dando origem a um problema de otimização cujo resultado é a estrutura da rede de trocadores de calor e os estados de todas as correntes envolvidas (YEE; GROSSMANN, 1990).

Os métodos sequenciais tentam reduzir a complexidade computacional do problema decompondo o problema principal em subproblemas, que são então resolvidos sequencialmente. Os subproblemas podem ser resolvidos com o objetivo de minimizar: o custo de utilidades, o número de trocadores de calor, o custo de capital etc. Uma vantagem deste tipo de abordagem é a redução do esforço computacional. O método sequencial pode ser subdividido em duas subcategorias, (i) Programação matemática (CERDA et al., 1983; PAPOULIAS; GROSSMANN, 1983) e (ii) tecnologia *pinch* (LINNHOFF; AHMAD, 1990; LINNHOFF; FLOWER, 1978a; LINNHOFF; HINDMARSH, 1983; UMEDA; NIIDA; SHIROKO, 1979). Este texto abordará somente a subcategoria tecnologia *pinch*.

2.1.1 Tecnologia *pinch*

A análise *pinch* é uma técnica sistemática para analisar o fluxo de calor através de um processo industrial baseada nos fundamentos da termodinâmica (KEMP, 2007). A Segunda Lei da Termodinâmica estabelece que o calor flui naturalmente dos objetos quentes para os frios. Esse conceito-chave está incorporado nas curvas compostas quente e fria, apresentadas na Figura 1, que representa o calor liberado e o calor demandado em um processo em função da temperatura.

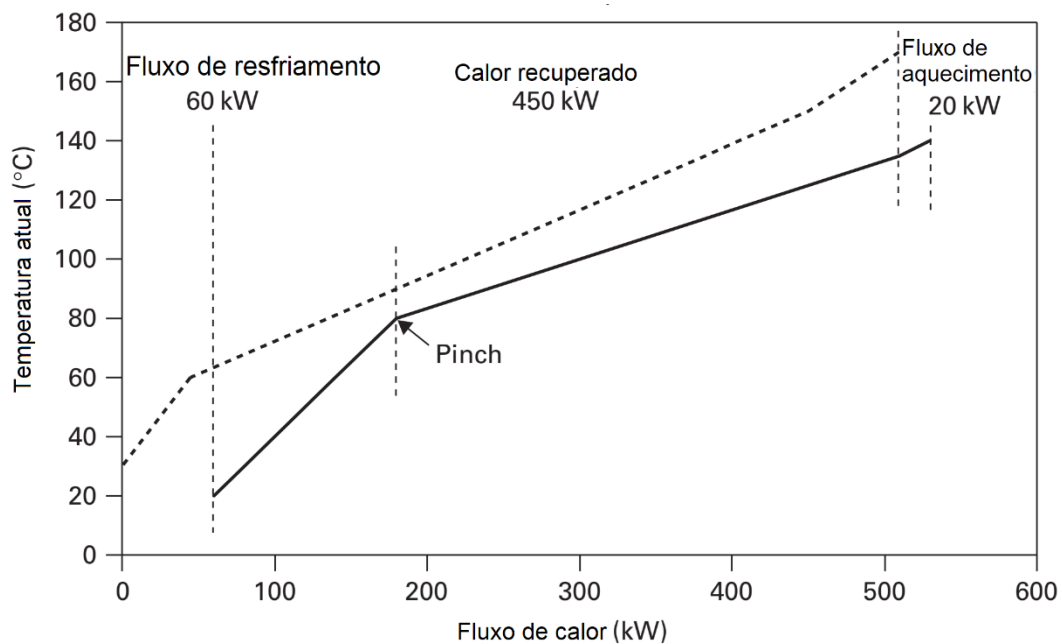


Figura 1 – Exemplo de uma curva composta (adaptado de KEMP, 2007).

A curva composta quente representa a soma de todas as fontes de calor (fluxos quentes) dentro do processo em termos de carga de calor e nível de temperatura. Da mesma forma, a curva composta fria representa a soma de todos os sorvedouros de calor (correntes que devem ser aquecidas) dentro do processo (LINNHOFF; HINDMARSH, 1983). Quando essas curvas são colocadas juntas em um único diagrama de entalpia x temperatura (Figura 1), é evidente que o calor pode ser recuperado dentro do processo sempre que houver uma porção da curva composta quente acima de uma porção da curva composta fria; isto é, o calor pode fluir de uma região de temperatura mais alta para uma região de temperatura mais baixa (LINNHOFF; HINDMARSH, 1983).

A maioria dos processos exibe um *pinch*, que é o ponto onde a separação vertical das curvas se aproxima e, eventualmente, atinge uma diferença mínima de temperatura, conforme Figura 1. A partir disso, são definidos princípios básicos de aplicação do método para garantir o consumo mínimo de utilidades: não inserir utilidades frias na região acima do *pinch*; não inserir utilidades quentes na região abaixo do *pinch* e, não transferir calor através do ponto de *pinch* (KEMP, 2007). Dessa forma, o *pinch* divide a análise em duas partes termicamente independentes:

- Acima do *pinch*, é possível realizar integração de calor (onde a curva composta quente fica acima da curva composta fria), mas pode haver um déficit de calor líquido, o que gera a necessidade de uma fonte externa de calor, ou seja, uma utilidade quente.
- Abaixo do *pinch*, do mesmo modo, é possível realizar integração de calor (onde a curva composta quente fica acima da curva composta fria), mas pode existir um excedente líquido de energia, o que faz necessário um sorvedouro de calor, ou seja, uma utilidade fria.

No apêndice B, são apresentados os fundamentos metodológicos necessários para: identificação do ponto de *pinch* através do algoritmo de cascata energética e cálculo das demandas mínimas de utilidades quentes e frias, seleção de utilidades (quando mais de uma utilidade quente/fria está disponível) e cálculo da área de troca térmica baseado no método das curvas compostas.

2.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A Análise de Sensibilidade (AS) é uma ferramenta essencial na construção e avaliação de modelos matemáticos. Através do seu estudo, podemos definir como a incerteza da resposta de um modelo pode ser dividida entre as diferentes fontes de incerteza dos dados de entrada e parâmetros do modelo (SALTELLI et al., 2007). Os objetivos deste tipo de análise podem ser múltiplos (SALTELLI et al., 2004; SALTELLI; TARANTOLA; CAMPOLONGO, 2000):

- Priorização de fatores: Identifica um fator (ou grupo de fatores) que contabiliza(m) a maior parte da variância da saída do modelo.
- Fixação de fatores: Identifica os fatores que, variando sobre seu intervalo de incerteza, não têm contribuição significativa na variância da saída do modelo.
- Mapeamento de fatores: É utilizado para identificar valores das variáveis de entrada para as quais o sistema tem solução. Veja o capítulo 5 de SALTELLI et al. (2007), filtragem de Monte Carlo para melhor entendimento.
- Corte na variância: É utilizado para reduzir a variância da saída abaixo de uma dada tolerância. SALTELLI e TARANTOLA (2002) fornece mais informação sobre o assunto.

Aqui, vamos abordar somente os dois primeiros tópicos, priorização e fixação de fatores. Para mais informações sobre os temas não abordados recomenda-se a leitura de livros especializados em análise de incerteza e sensibilidade (DELLINO; MELONI, 2015; GHANEM; OWHADI; HIGDON, 2017; SALTELLI et al., 2007).

Os métodos de AS são categorizados em dois grupos principais: análise de sensibilidade local (ASL) e análise de sensibilidade global (ASG).

A análise de sensibilidade local, além de criar um ordenamento de parâmetros, também define uma importância quantitativa para estes, conhecida como índice de sensibilidade. Métodos ASL focam nos efeitos causados por uma pequena perturbação em um parâmetro do modelo enquanto os demais estão fixos. Aqui entende-se por “parâmetro” o conjunto de variáveis de entrada e de parâmetros constitutivos necessários para um problema bem-posto, isto é, que devem ser especificados para que o modelo tenha um conjunto contável de soluções. Esses “parâmetros” (definidos como $\underline{x}^* = [x_1^*, \dots, x_n^*]^T$, onde o asterisco indica o ponto em que a análise local é feita) devem apresentar variâncias em virtude da variabilidade operacional e/ou de incertezas (ATHERTON;

SCHAINKER; DUCOT, 1975; KODA; DOGRU; SEINFELD, 1979; MORISAWA; INOUE, 1974). O índice de sensibilidade pode ser computado pela Equação 2.1 a seguir.

$$S_i^* = \frac{\partial M}{\partial x_i}(x_1^*, \dots, x_n^*) \quad (2.1)$$

onde M é a resposta do modelo, neste caso unidimensional.

A ASL pode ser obtida comumente através de métodos baseados em diferenças finitas (BORGONOVO; PLISCHKE, 2016) e métodos baseados em derivadas (BORGONOVO; APOSTOLAKIS, 2001). A aplicação da ASL é apropriada para modelos monotônicos, de preferência lineares (SALTELLI et al., 2007). A maior vantagem dos métodos ASL é que eles são simples e de fácil implementação. No entanto, os métodos locais levam a perda de informações sobre as sensibilidades e sobre interações dos parâmetros, porque apenas os efeitos locais e individuais dos parâmetros são considerados (SALTELLI et al., 2005).

Para superar parcialmente os problemas decorrentes da ASL, decorrentes principalmente do conceito de variação local, um dos métodos desenvolvido foi o dos efeitos elementares. Esse método faz um esforço para superar as limitações da abordagem baseada em derivadas, introduzindo faixas mais amplas de variações para as entradas e calculando a média de várias medidas locais para remover a dependência de um único ponto de amostra (SALTELLI et al., 2007). O método dos efeitos elementares ou método de Morris, é um método de triagem (*Screening methods*), com o objetivo de analisar qualitativamente a importância de um parâmetro de entrada na saída do modelo (MORRIS, 1991). Estes métodos permitem a ordenação dos parâmetros de acordo com sua contribuição na variabilidade da saída e, conseqüentemente, a identificação de quais parâmetros devem ser estudados mais precisamente e quais podem ser negligenciados (SALTELLI et al., 2004). Estes métodos são classificados como fixação de fatores. Esse método é ideal quando o número de fatores de entrada é muito grande para permitir a aplicação de métodos de análise de sensibilidade mais robustos, principalmente em sistemas computacionalmente custosos, além de ser de fácil implementação.

As limitações dos métodos locais fizeram com que no final dos anos 80 surgisse uma nova classe de métodos, baseados em uma estrutura estatística (DELLINO; MELONI, 2015). Ao contrário da análise de sensibilidade local, a análise de sensibilidade

global (ASG) considera toda a faixa de variação das entradas do modelo (SALTELLI et al., 2004).

Os métodos de ASG podem ser divididos em dois tipos mais comuns: baseados em regressão ou em decomposição da variância (SALTELLI et al., 2004). Assim, métodos baseados na decomposição da variância são os mais utilizados em modelos cujas propriedades são pouco conhecidas, podendo lidar até com descontinuidades (DELLINO; MELONI, 2015; SALTELLI et al., 2010). É uma classe de abordagem probabilística que quantifica as incertezas de entrada e saída do modelo matemático como distribuições de probabilidade e decompõe a variância de saída em elementos atribuíveis às variáveis de entrada (HOMMA; SALTELLI, 1996; SOBOL, 1993). A sensibilidade da saída para uma variável de entrada é, portanto, medida pela quantidade da variância na saída que é causada por esse fator de entrada. Dois métodos baseados em variância se destacam na literatura, o método de Sobol e a análise de amplitude por transformada de Fourier. Aqui vamos abordar somente o método de Sobol, utilizado neste trabalho por sua flexibilidade, atendendo a configuração de priorização de variáveis. O método análise de amplitude por transformada de Fourier não é adequado para amostras que possuem variáveis discretas, pois estas interferem nas trajetórias de busca (SALTELLI et al., 2007).

A descrição matemática dos métodos de fixação (método de Morris ou de efeitos elementares) e de priorização (decomposição de variância de Sobol) de fatores utilizados neste trabalho está apresentada no apêndice C. Este procedimento, aqui adotado, é recomendado pela literatura para aplicação em processos industriais quando não se pode fazer suposições quanto às propriedades do modelo (linearidade, monotocidade e descontinuidade) (DE ROCQUIGNY; DEVICTOR; TARANTOLA, 2008).

Além dos métodos apresentados, existem outros na literatura, com destaque para:

- FAST (do inglês, *Fourier amplitude sensitivity testing*) (CUKIER et al., 1973; SALTELLI; TARANTOLA; CHAN, 1999) e RBD-FAST (do inglês, *Random Balance Designs Fourier Amplitude Sensitivity Test*) (TARANTOLA; GATELLI; MARA, 2006; TISSOT; PRIEUR, 2012);
- *Delta Moment-Independent Measure* (BORGONOVO; CASTAINGS; TARANTOLA, 2012; PLISCHKE; BORGONOVO; SMITH, 2013);
- DGSM (do inglês, *Derivative-based Global Sensitivity Measure*) (GATELLI et al., 2009; LAMBONI et al., 2013; SOBOL'; KUCHERENKO, 2009);

- Métodos baseados em metamodelos: (i) Kriging (OAKLEY; O'HAGAN, 2004); (ii) Expansão pelo polinômio do caos (SUDRET, 2008; SUDRET; MAI, 2015), (iii) Decisões randômicas (STORLIE et al., 2009), entre outros.

A discussão aprofundada sobre cada um dos métodos citados está além do escopo deste trabalho. Para mais informações, recomenda-se a leitura das referências citadas.

Apesar de ser uma ferramenta poderosa para quantificar a influência da incerteza de um parâmetro na saída de um modelo, a ASG não é extensivamente utilizada na engenharia química (XIE; SCHENKENDORF; KREWER, 2019). Entretanto, seu uso vem aumentando, principalmente para análise da incerteza de parâmetros de processo em modelagem de sistemas biológicos (KIPARISSIDES et al., 2009), em modelos cinéticos (SALTELLI et al., 2005), processos químicos com parâmetros correlacionados (XIE; SCHENKENDORF; KREWER, 2019) etc.

2.3 AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS

A avaliação de impacto ambiental é um aspecto essencial no planejamento de processos em larga escala, sobretudo para aferir as consequências das escolhas ambientais feitas durante as etapas de desenvolvimento de um produto/processo.

A técnica comumente usada para avaliar impactos ambientais é a Análise do Ciclo de Vida (ACV). Essa técnica leva em consideração cargas ou impactos ambientais associados a produtos, processos ou atividades, por meio da identificação e quantificação de energia e massa utilizadas, assim como dos resíduos emitidos ao meio ambiente (GUINEE, 2002).

A avaliação do ciclo de vida pode ser aplicada com diversos propósitos, tais como: comparar produtos que exercem a mesma função, avaliar o desempenho ambiental, planejamento estratégico com relação à formulação de marketing da empresa etc. (FINKBEINER et al., 2014).

Uma característica importante da realização da análise de ciclo de vida nos estágios iniciais de desenvolvimento de um produto é identificar as etapas que possuem maior impacto nas emissões, o que pode guiar as equipes de P&D para mitigar os efeitos associados ao processo (NIEDERL-SCHMIDINGER; NARODOSLAWSKY, 2008). A ACV pode ser utilizada, também, para elaborar e fomentar políticas públicas que sejam

ambientalmente amigáveis e incentivem práticas sustentáveis (FINKBEINER et al., 2014).

Explorar características mais profundas da metodologia foge o escopo desta Tese, cujo foco é a aplicação desta metodologia, consagrada pela literatura, na análise de viabilidade tecno-econômico-ambiental de processos industriais complexos. Para um aprofundamento desta discussão, recomenda-se a leitura de textos especializados (AYRES, 1995; GUINEE, 2002; HEIJUNGS et al., 1992; SAUR, 2015), bem como o estudo das normas ISO da série 14000.

2.3.1 Fases da análise de ciclo de vida

Os procedimentos para executar a avaliação do ciclo de vida fazem parte dos padrões de gestão ambiental normalizados pela ISO 14000 (ISO 14040:2006; ISO 14044:2006), e são esquematizados de maneira resumida na Figura 2.

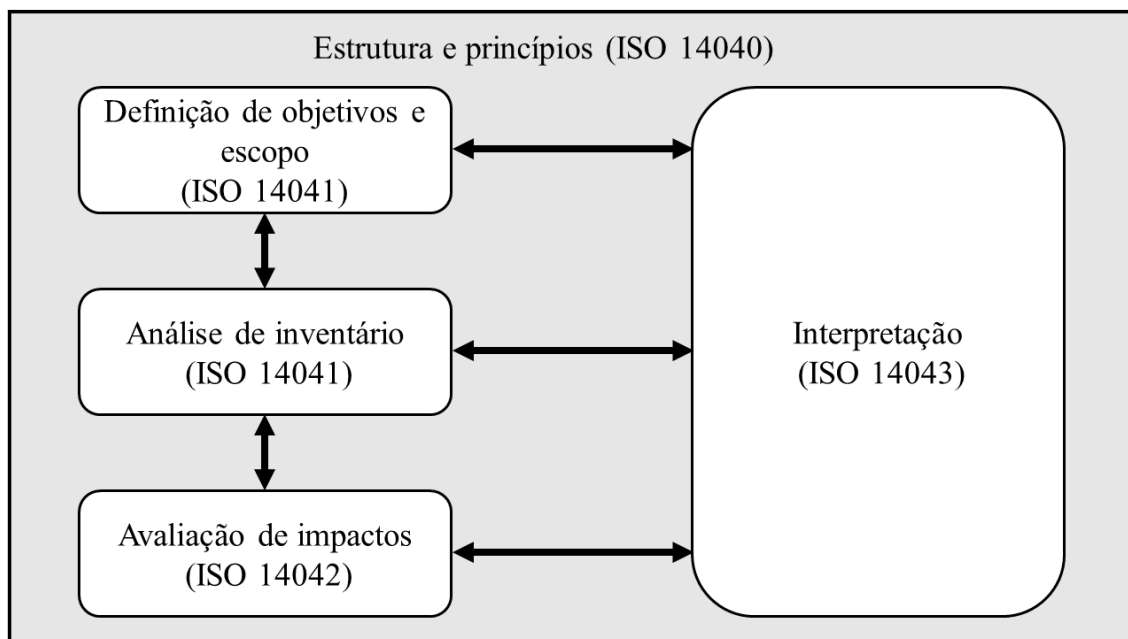


Figura 2 – Fases da avaliação do ciclo de vida (adaptado de ISO 14040:2006).

2.3.1.1 Definição do escopo e objetivos

A ACV começa com uma declaração explícita da meta e do escopo do estudo. Seguindo os padrões da ISO, a meta e o escopo de uma ACV devem ser claramente

definidos e serem consistentes com a aplicação pretendida. Alguns detalhes técnicos são definidos na primeira etapa do estudo (GUINEE, 2002):

- Os limites do sistema;
- Quaisquer suposições e limitações;
- As categorias de impacto escolhidas.

A unidade funcional também é definida na etapa de objetivos e escopo. Esta define o que exatamente está sendo estudado, fornece uma referência com a qual as entradas e saídas podem ser relacionadas. Assim, a unidade funcional é uma base que permite que bens ou serviços alternativos sejam comparados e analisados (CURRAN, 2013).

O volume de controle (ou limites do sistema) utilizado no processo pode envolver diversas etapas da produção. Em biorrefinarias a abordagem “do berço ao portão” é a mais comum. Isso significa que os impactos com o cultivo e a colheita da biomassa no campo estão incluídos, bem como toda etapa industrial do processo. O volume de controle termina nos “portões” da fábrica, ou seja, não inclui o transporte, uso e descarte do produto. “Do berço ao túmulo” inclui o uso e o descarte final dos produtos, podendo inclusive, englobar a etapa de reciclagem. “Porta a porta” avalia apenas as contribuições do processo industrial. Obviamente, o volume de controle a ser utilizado depende do objetivo do estudo da ACV. A abordagem do “berço ao portão” vem sendo mais usada em biorrefinarias, cujo foco principal ainda é a produção de combustíveis, porque permite comparar, por exemplo, impactos de combustíveis fluidos renováveis e fósseis (ou de outras moléculas intermediárias da indústria química) na porta da biorrefinaria/refinaria. Neste caso, a hipótese de que seu transporte e uso tenham impactos semelhantes é bem razoável, uma vez que o descarte de combustíveis fluidos é na forma de gases de combustão emitidos para a atmosfera (evidentemente, caso se deseje sofisticar a análise levando em conta a emissão de outras moléculas além de CO₂ e água pelos motores de combustão, esse volume de controle pode ser ampliado). Essa abordagem, entretanto, deve ser alterada quando, por exemplo, se comparam biopolímeros biodegradáveis com plásticos convencionais, situação em que a abordagem do “berço ao túmulo” é mais consistente, uma vez que neste caso os impactos até o descarte final são significativamente diferentes.

O escopo determina quais processos serão incluídos, que bem econômico ou social é fornecido pelos produtos ou serviços em questão, resolve quaisquer problemas técnicos e define o público alvo da ACV (GUINEE, 2002).

2.3.1.2 Inventário do ciclo de vida

A segunda fase da ACV consiste na construção do Inventário de Ciclo de Vida (ICV). O procedimento envolve a coleta de dados importantes associados ao ciclo de vida do produto, que atravessam as fronteiras do sistema na forma de correntes (mássicas e energéticas) de entrada e saída (GUINEE, 2002)

O procedimento envolve a modelagem do sistema e a coleta de dados (e verificação) de suas entradas e saídas. As entradas incluem: água, matérias-primas, energia e produtos químicos. Os produtos incluem emissões atmosféricas e aquáticas bem como resíduos sólidos, além dos produtos de interesse. O procedimento pode ser resumido na Figura 3.

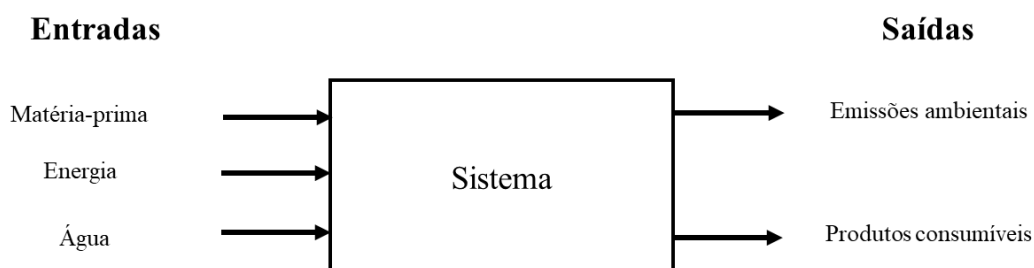


Figura 3 – Volume de controle para o inventário de ciclo de vida

Os dados utilizados para a construção do inventário podem ser obtidos em bancos de dados da literatura, como o EcoInvent (WERNET et al., 2016) e em artigos científicos. Adicionalmente, as informações podem ser obtidas a partir dos bancos de dados incluídos

em softwares especializados, como o SimaPro[®], umberto[®], GaBi[®], openLCA[®] e CMLCA[®].

2.3.1.3 Avaliação dos impactos ambientais

O objetivo desta fase é avaliar a importância de possíveis impactos ambientais com base nos resultados do ICV. A Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV) deve incluir as seguintes etapas (GUINEE, 2002):

- Seleção de categorias de impacto, indicadores de categoria e modelos de caracterização;
- Fase de classificação, onde os parâmetros do inventário são classificados e atribuídos a categorias de impacto específicas;
- Medição do impacto, em que os fluxos incluídos no ICV são caracterizados, usando uma das muitas metodologias possíveis de AICV, em unidades de equivalência comuns que são somadas para fornecer um total geral da categoria de impacto (SAUR, 2015).

A fase de avaliação de impacto pode incluir elementos opcionais (normalização, agrupamento, ponderação e análise adicional da qualidade dos dados) (GUINEE, 2002).

2.3.1.4 Interpretação dos resultados

Interpretação é a fase em que se identificam, quantificam, verificam e avaliam os resultados do ICV e/ou da AICV. Os resultados da análise de inventário e avaliação de impacto são resumidos durante a fase de interpretação (GUINEE, 2002).

O resultado da fase de interpretação é um conjunto de conclusões e recomendações. Essa fase deve incluir (GUINEE, 2002):

- Identificação de problemas significantes com base nos resultados do ICV e da AICV;
- Avaliação global do estudo considerando verificações de integridade, sensibilidade e consistência;
- Conclusões, limitações e recomendações.

2.3.2 Os indicadores da ACV

Existem algumas metodologias utilizadas na avaliação de impacto, como IPCC, CML, Impact 2002, ReCiPe etc. (SAUR, 2015). Neste texto, vamos utilizar o método CML, desenvolvido pelo Instituto de Ciências Ambientais da Universidade de Lieden na Holanda. Este método foi selecionado por ser bastante reconhecido, cobrir categorias de impacto ambiental importantes, além de ter sido aplicado com sucesso em bioprocessos, e especialmente em biorrefinarias (CAVALETT et al., 2013; GUINEE, 2002). SAUR (2015) descreve esses indicadores, como pode ser visto a seguir:

- **Diminuição de recursos abióticos/Depleção abiótica (ADP)** - Diminuição da disponibilidade de recursos não biológicos (não renováveis) como resultado de seu uso não sustentável. Dentre eles, a extração de combustíveis fósseis e minérios.
- **Eutrofização (EP)** - Acumulação de nutrientes em sistemas aquáticos ou terrestres. Na água, diminui a concentração de oxigênio disponível. No solo pode haver problemas de biodiversidade, pois pode acarretar alterações indesejadas na quantidade de espécies presentes no ecossistema.
- **Acidificação (AP)** - Redução do pH devido aos efeitos acidificantes das emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre para a atmosfera devido a ações antropogênicas. A acidificação também ocorre com o aumento de CO₂ na atmosfera, que em parte é dissolvido na água do mar.
- **Potencial de aquecimento global (GWP)** - Alteração da temperatura global. Este aumento de temperatura provém principalmente da crescente quantidade de CO₂, N₂O, CH₄, aerossóis e outros gases emitidos na atmosfera terrestre. Pode trazer desequilíbrios ecológicos, como o degelo das calotas polares.
- **Diminuição da camada de ozônio (ODP)** - Diminuição da camada estratosférica de ozônio devido a emissões antrópicas de substâncias destruidoras dessa camada.
- **Oxidação fotoquímica (POP)** - Tipo de poluição atmosférica criada a partir do efeito da luz solar, calor, na presença de NMVOC (do inglês, *Non-methane volatile organic compound*) e NO_x, provocando a formação de oxidantes fotoquímicos. Pode levar à diminuição da atividade biológica fotossintética de vegetais por redução da taxa de luminescência solar.
- **Ecotoxicidade humana (HTP)** - Efeitos tóxicos de produtos químicos em seres humanos.

- **Ecotoxicidade** - Efeitos tóxicos de produtos químicos em um ecossistema. Pode ocasionar o desbalanceamento da cadeia alimentar. A ecotoxicidade pode ser aquática – marinha (MAET), de água doce (FWAET) ou terrestre (TET).

2.3.3 Programa RenovaBio

Através da Lei nº 13.576/2017 foi instituída a nova Política Nacional de Biocombustíveis, o RenovaBio. O principal objetivo é a expansão da produção de biocombustíveis no Brasil, com o intuito de aumentar a sua contribuição na redução dos gases de efeito estufa (GEE). O programa prevê um tratamento diferenciado para os biocombustíveis com menor emissão de GEE em seu ciclo de vida. A RenovaCalc^{MD} foi a ferramenta criada para dar suporte na contabilidade da intensidade de carbono dos biocombustíveis (em g CO₂ eq./MJ) e sua comparação com o combustível fóssil equivalente (MATSUURA et al., 2018).

As unidades agroindustriais que participam do programa devem fornecer parâmetros técnicos do processo produtivo – fases de cultivo, extração, transporte, tratamento e conversão de biomassa – para alimentação da RenovaCalc. A ferramenta calcula uma nota de eficiência energético-ambiental que é vinculada ao volume de biocombustível produzido e comercializado, gerando os Créditos de Descarbonização (CBIO) do RenovaBio (MATSUURA et al., 2018).

No apêndice D está ilustrada a aplicação dessa metodologia a um caso concreto.

2.4 BIORREFINARIA

As biorrefinarias atuais têm como principal objetivo a produção de combustíveis (biocombustíveis líquidos e/ou biogás), normalmente associados à cogeração de bioeletricidade para suprir as demandas energéticas do processo, sendo o excedente vendido à rede de distribuição (FURLAN et al., 2013). Evidentemente, vários processos podem ser derivados para produzir um conjunto numeroso de moléculas que podem substituir os produtos químicos fornecidos pelo sistema de produção convencional, essencialmente baseado na matriz petróleo (BOZELL; PETERSEN, 2010). Entretanto, a escolha dos produtos de valor agregado a serem adicionados ao porta-fólio da biorrefinaria ainda é um desafio, dada a dificuldade do aumento da escala de produção,

juntamente com o grande número de possíveis moléculas alvo (BOZELL; PETERSEN, 2010). O ambiente computacional utilizado para simular toda planta bioquímica é conhecido como biorrefinaria virtual (BONOMI et al., 2016; CAVALETT et al., 2012; FILHO et al., 2020; JUNQUEIRA; CAVALETT; BONOMI, 2016; KLEIN-MARCUSCHAMER; SIMMONS; BLANCH, 2011; MARIANO et al., 2013; PEREIRA et al., 2015; SILVA et al., 2016).

Neste trabalho a biorrefinaria é encarada como um estudo de caso para avaliar a aplicação de ferramentas computacionais da engenharia de sistemas em (bio)processos para análise tecno-econômica-ambiental de novas tecnologias para produtos renováveis, dentro da perspectiva da economia de baixo (ou zero) carbono que deve ser construída nas próximas décadas, em resposta à crise climática atual. Refere-se a economia de baixo carbono, aquela baseada na redução do uso de fontes intensivas de carbono (combustíveis fósseis, por exemplo) sendo substituídas por outras mais limpas. Assim se reduzem as emissões de poluentes, especialmente o dióxido de carbono, um dos principais gases do efeito estufa (GEE). As emissões de GEE devido à atividade humana são a principal causa do aquecimento global. Neste cenário, a biomassa tem papel importante, pois desta, deriva-se inúmeros produtos químicos, especialmente biocombustíveis, que atuam como substitutos imediatos a matriz convencional derivada do petróleo. Desta forma, aliar ferramentas de engenharia de processos e sistemas com análises tecno-econômica-ambientais é de suma importância para determinar se os novos processos são economicamente viáveis, e quais são os impactos ambientais associados a eles.

A simulação de plantas industriais é composta por modelos matemáticos (geralmente balanços de massa e energia) de operações unitárias, (bio)reatores e outras unidades de processamento. Esses sistemas podem ter dezenas ou até centenas de milhares de variáveis e especificações de processo, sendo resolvidos em simuladores de processos. Existem dois métodos para simulação de uma planta industrial complexa: abordagens sequenciais modulares e orientadas a equações. Neste texto não serão detalhadas as características destes métodos. Como sugestão, recomenda-se a leitura de BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG (1997a).

Simuladores têm sido utilizados para análises tecno-econômicas de processos desde que foram concebidos. Os fundamentos utilizados nesta Tese para avaliar tecno-economicamente os processos estudados estão presentes no apêndice A. A Tabela 1

apresenta alguns estudos que promoveram a análise tecno-econômica e, eventualmente, de ciclo de vida de biorrefinarias nos últimos anos.

Tabela 1 – Alguns estudos recentes de biorrefinarias.

Referência	Biomassa	ACV
Grisi et al. (2011)	Cana de açúcar	Não
Dias et al. (2011)	Cana de açúcar	Não
Cavalett et al.(2012)	Cana de açúcar	Sim
Dias et al.(2012)	Cana de açúcar	Sim
Furlan et al.(2012)	Cana de açúcar	Não
Furlan et al.(2013)	Cana de açúcar	Não
Mussatto et al.(2013)	Grãos de destilaria	Sim
Caffrey et al.(2014)	Sorgo	Sim
Hernández et al.(2014)	Farelo de oliva	Sim
Moncada et al.(2014)	Palma	Sim
Lamers et al. (2015)	Milho	Não
Sukumara et al. (2015)	Milho	Não
Wang et al.(2015)	Milho	Não
Khatiwada et al.(2016)	Cana de açúcar	Sim
Nitzsche et al. (2016)	Madeira	Não
Wang (2016)	Pinhão manso	Não
Dávila et al. (2017)	Amora	Sim
Levasseur et al. (2017)	Lascas de madeira	Sim
Junqueira et al.(2017)	Cana de açúcar	Sim
Brusca et al. (2018)	Cana do reino	Não
Cristóbal et al. (2018)	Lixo orgânico	Não
Longati et al. (2018)	Cana de açúcar	Não
Vaskan et al. (2018)	Palma	Sim
Ghayur et al. (2019)	Polpa	Não

Diversas fontes de carbono podem ser utilizadas para produção de bioprodutos, como pode ser observado na Tabela 1. Uma preocupação é utilizar matérias-primas que não compitam com alimentos por áreas plantadas, utilizando por exemplo resíduos

agrícolas, e buscando processos sustentáveis (THE ROYAL SOCIETY, 2008). Como pode ser observado, há diversos trabalhos que, dentro do conceito de biorrefinaria, produzem moléculas de valor agregado: xilitol, ácido láctico, carvão ativado e ácidos fenólicos (MUSSATTO et al., 2013); etanol (CAFFREY; VEAL; CHINN, 2014); xilitol, furfural, etanol e poli-3-hidroxitirato (HERNÁNDEZ et al., 2014); biodiesel, etanol e poli-3-hidroxitirato (MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2014); biometano, *organosolv*-lignina e etileno (NITZSCHE; BUDZINSKI; GRÖNGRÖFT, 2016); combustível de aviação (WANG, 2016); compostos fenólicos, xilitol e etanol (DÁVILA; ROSENBERG; CARDONA, 2017); butanol (LEVASSEUR et al., 2017). Esses são os exemplos mais comuns. Entretanto, diversos outros potenciais bioprodutos podem ser derivados da biomassa (FILHO et al., 2020).

As biorrefinarias são unidades industriais multiuso e multiprodutos. Deste modo, atribuir as emissões do processo aos produtos individuais não é uma tarefa imediata. A ISO 14040 recomenda que a subdivisão e expansão do sistema sejam as primeiras opções para processos multifuncionais (EKVALL; FINNVEDEN, 2001). Entretanto, devido às interconexões mássicas e energéticas das biorrefinarias, subdivisão e expansão dificilmente são aplicáveis. Neste cenário, a alocação é empregada.

A alocação consiste na divisão adequada dos aspectos ambientais entre a unidade funcional e os coprodutos do sistema. Pode ser realizada de acordo com as propriedades físicas (por exemplo, fluxo de massa, energia) ou com base nos preços de mercado dos coprodutos (GUINEE, 2002). Essas são de longe as duas metodologias mais populares quando a ACV é aplicada a biorrefinarias. A Tabela 2 apresenta alguns estudos recentes da aplicação da ACV em biorrefinarias de cana de açúcar. Como pode ser visualizado, diversas metodologias para traduzir os fluxos em impactos podem ser utilizados. As mais comuns estão apresentadas na Tabela 2. A escolha do método é relacionada, principalmente, com o escopo do trabalho de ACV, conforme mencionado anteriormente.

Tabela 2 - Algumas publicações sobre ACV em biorrefinarias de cana-de-açúcar.

Referências	Método de AICV	Alocação	Software
Anne Renouf et al., (2011)	Impact 2002+	Mássica/ Econômica	SimaPro
Renó et al., (2011)	CML 2001	Energética	SimaPro
Seabra et al., (2011)	REET	Econômica/ Energética	REET
Cavalett et al., (2012)	CML 2 Baseline 2000	Econômica	SimaPro
Dias et al., (2012)	CML 2 Baseline 2000	Econômica	SimaPro
Dias et al., (2013)	CML 2 Baseline 2000	Econômica	SimaPro
Chinnawornrungrsee et al., (2013)	CML 2 Baseline 2000	Não especificada	SimaPro
Pereira et al., (2014)	CML 2 Baseline 2000	Econômica	SimaPro
Renó et al., (2014)	Eco-Indicator 99	Não especificado	Não especificado
Rocha et al., (2014)	CML 2 Baseline 2000	Mássica	SimaPro
Tsiropoulos et al., (2014)	Impact 2002+	Econômica	Impact 2002
Wang et al., (2014)	IPCC	Não especificada	SimaPro / Ecoinvent
Gnansounou et al., (2015)	ReCiPe	Econômica	SimaPro
Silalertruksa et al., (2015)	ReCiPe	Econômica	Não especificado
Junqueira et al., (2017)	ReCiPe	Econômica	SimaPro
Mandegari et al., (2018)	CML-IA baseline 3.02	Econômica	SimaPro
Maga et al., (2019)	Não especificado	Econômica/ Energética	GaBi

2.5 ANÁLISE REVERSA

A abordagem convencional para análise tecno-econômica exige que a simulação de um processo tenha condições operacionais pré-determinadas. Então, as variáveis de processo têm seus valores calculados com o auxílio de simuladores. Com os resultados dessa simulação, as respostas se tornam entradas para o cálculo de métricas econômicas. Entretanto, se o objetivo for determinar qual a condição operacional para que o processo seja viável, a metodologia convencional se torna intrinsecamente iterativa. Ou seja, a análise tecno-econômica convencional exigiria inúmeras simulações do processo geral, até se encontrar o valor da métrica desejada, como por exemplo $NPV = 0$.

FURLAN et al. (2016) propuseram uma abordagem diferente, denominada Análise Tecno-Econômica Reversa (ATER), que inverte a lógica desse problema. Em vez de procurar iterativamente uma configuração de processo que atenda a uma métrica econômica (como $NPV = 0$), os autores impuseram na simulação a especificação de $NPV = 0$, como outra equação que precisava ser satisfeita para que o solucionador converja. Para manter o sistema bem-posto, i.e, com grau de liberdade igual a zero, outra equação

ou especificação deve ser suprimida do modelo do processo. Uma vez resolvida a simulação, seria obtido o valor que essa variável deveria ter para atingir um NPV nulo.

Para que este procedimento possa ser implementado, um simulador orientado a equações deve ser usado, eliminando-se assim a necessidade de um *loop* externo de convergência. Aqui foi escolhido o EMSO (SOARES; SECCHI, 2003) para esta tarefa. Obviamente, qualquer outro simulador orientado a equações poderia ser utilizado.

Aqui, a ATER foi expandida para a Análise Tecno-Econômico-Ambiental Reversa (ATEAR) através da inclusão de métricas de impacto da ACV (ELIAS et al., 2018a). A Figura 4 ilustra a concepção da ATEAR. O conjunto de equações que descrevem as emissões são inseridas juntamente com as outras equações que descrevem o processo. Assim como no procedimento para a métrica econômica, a especificação de um indicador ambiental deve ser incluída como uma equação no sistema resolvido pelo simulador. Por exemplo, o GWP 100 de um produto deve ser menor que (ou no limite igual a) seu equivalente proveniente do processamento convencional baseado em fósseis para que o processo seja considerado ambientalmente viável.

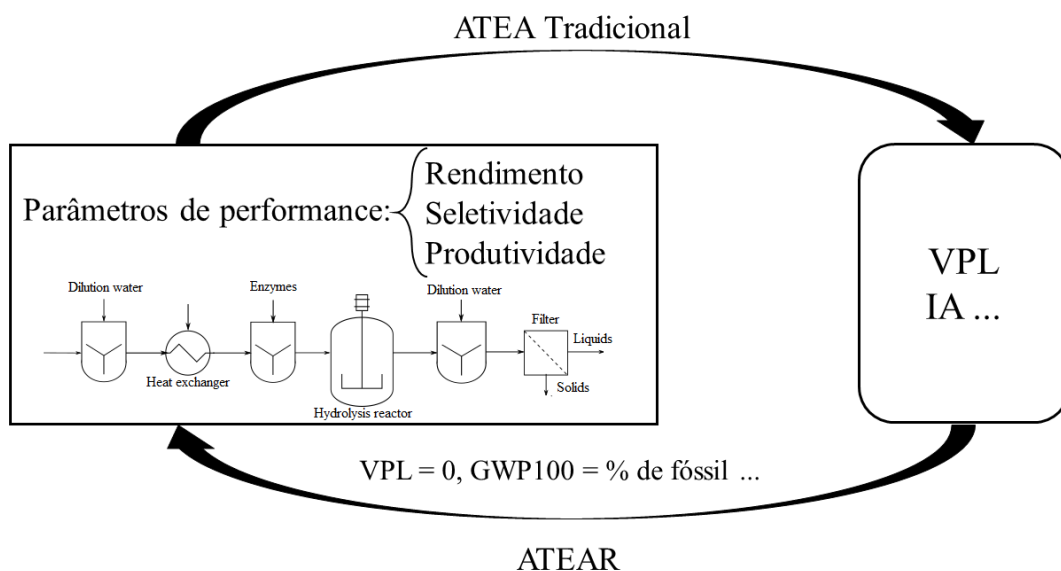


Figura 4 - Análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR).

As variáveis de processo que serão focadas pela ATEAR muitas vezes estão associadas a equipamentos com tecnologias ainda não plenamente desenvolvidas – por exemplo, no caso da produção de etanol de segunda geração a partir de cana de açúcar, os reatores de pré-tratamento da biomassa e de sacarificação da celulose. Naturalmente, os modelos matemáticos desse tipo de sistema são menos confiáveis ou limitados a uma pequena faixa de condições do processo. Entretanto, uma grande vantagem da ATEAR é que ela dispensa modelos detalhados dos processos/equipamentos aos quais se associam as variáveis estudadas, uma vez os valores dessas variáveis-chave são derivadas da análise reversa ou fixadas como restrições do processo, limitando a área que a ATEAR irá rastrear. Por exemplo, a conversão no reator de hidrólise enzimática ou a especificação dos efluentes do processo de pré-tratamento da biomassa não precisam ser obtidos a partir de modelos detalhados dessa unidades, que são simuladas por modelos simples, tipo caixa preta, para fechar os balanços – uma vez que a resposta desejada ao fim do procedimento é exatamente algo como “qual a conversão no reator de hidrólise”, ou “qual a razão líquido-sólido no reator de pré-tratamento” para que o processo seja viável. Necessita-se somente de um intervalo de valores esperados para essas variáveis.

Obviamente, modelos detalhados serão necessários em etapas posteriores, para otimização, controle da planta, dentre outras aplicações.

Outra característica vantajosa da ATEAR é que ela pode fornecer às equipes de P&D objetivos a serem perseguidos com relação ao desempenho do processo, desde os estágios iniciais de seu desenvolvimento. Equipes experimentais, trabalhando desde a biologia de sistemas até a operação de plantas piloto, podem receber metas a serem atingidas, que definirão a viabilidade de todo o processo (dentro das hipóteses assumidas) e mostrarão as regiões mais promissoras a serem exploradas, poupando assim considerável trabalho experimental. Se essas metas não puderem ser alcançadas, o projeto poderá ser interrompido nos estágios iniciais.

Mais detalhes sobre a metodologia serão abordados no capítulo 4.

3 INTEGRAÇÃO DA ANÁLISE DE PINCH E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM SIMULADORES ORIENTADOS POR EQUAÇÕES

3.1 INTRODUÇÃO

A crise mundial do petróleo nos anos 70 estimulou o desenvolvimento de metodologias que buscavam usar os derivados de petróleo de maneira mais econômica e eficiente (KLEMEŠ; KRAVANJA, 2013). Entre essas técnicas, a integração energética (IE), baseada na análise *pinch* (LINNHOFF; FLOWER, 1978a), tornou-se muito popular na integração de processos. Segundo LINNHOFF e HINDMARSH (1983), uma redução de 15 a 45% dos custos de capital e operacionais pode ser possível através da IE.

A Síntese de Rede de Trocadores de Calor (SRTC) pode seguir duas abordagens: sequencial ou simultânea (FURMAN; SAHINIDIS, 2002). A síntese simultânea é uma formulação de Programação Inteira Mista (PIM) do problema da rede de trocadores de calor (RTC), na qual normalmente se utilizam modelos simplificados (CIRIC; FLOUDAS, 1991; YEE; GROSSMANN, 1990).

Os métodos sequenciais de SRTC são os mais populares na literatura, onde o problema de síntese é dividido em uma série de subproblemas (FURMAN; SAHINIDIS, 2002; MORAR; AGACHI, 2010) geralmente particionando a RTC em vários intervalos de temperatura, atendendo às leis da termodinâmica (KEMP, 2007; KLEMEŠ; KRAVANJA, 2013). Seguindo a abordagem sequencial, o problema de síntese é resolvido em dois passos: Primeiro deve-se definir o objetivo da rede, como por exemplo, o uso mínimo das utilidades, número de unidades de trocadores ou a relação custo de capital /área; Em seguida, faz-se a construção da rede de troca de calor (FURMAN; SAHINIDIS, 2002). As vantagens dessa abordagem são a definição de metas antes do projeto e a redução do esforço computacional. A abordagem de síntese sequencial pode ser dividida em duas subcategorias: (i) programação matemática (CERDA et al., 1983; PAPOULIAS; GROSSMANN, 1983) e (ii) tecnologia *pinch* (AHMAD; LINNHOFF; SMITH, 1990; LINNHOFF; AHMAD, 1990; LINNHOFF; FLOWER, 1978b; UMEDA; NIIDA; SHIROKO, 1979).

De um modo geral, para executar a integração energética, inicialmente ocorre a modelagem e simulação do processo, frequentemente utilizando dados industriais reais para validar as simulações e, em seguida, executa-se algum *software* de IE, com base nessa estrutura de processo predefinida (MORAR; AGACHI, 2010). No entanto, nos

estágios iniciais de pesquisa e desenvolvimento (P&D) de novos produtos e/ou processos, a definição de uma estrutura de processo não é imediata, e a identificação de gargalos no processo também não é uma tarefa trivial. Portanto, é importante incluir simulações de toda a planta desde os estágios iniciais, para verificar a viabilidade econômica e/ou o impacto ambiental das condições testadas experimentalmente em laboratório (ou, posteriormente, em escala piloto da planta). Além disso, usando novas abordagens, como a análise retro-tecno-econômica do processo (FURLAN et al., 2016), é possível fornecer aos pesquisadores objetivos de desempenho.

Naturalmente, novas condições operacionais ou *layouts* de processo podem aparecer durante esse procedimento iterativo de P&D. Dentro desse conceito mais amplo de desenvolvimento de processos, é essencial uma metodologia de IE suficientemente robusta para lidar com várias opções, isto é, uma metodologia que não exija previamente uma definição detalhada das condições operacionais do processo. Obviamente, em uma segunda etapa, a otimização das estruturas de processo mais promissoras (incluindo o equipamento físico atual para integração de calor) deve ser executada da maneira clássica.

Na metodologia apresentada aqui, a avaliação da integração energética não exige a alocação definitiva da RTC, incorporada no processo geral. Em outras palavras, seguindo nossa abordagem, utiliza-se apenas uma representação do conjunto real de trocadores de calor através de demandas térmicas, e trabalha-se apenas com metas de desempenho energético, econômico e/ou ambiental ao simular o processo geral.

Estabelecer metas para a RTC, em vez de projetá-la, pode facilitar a triagem das opções de configuração do processo (SMITH, 2005). De fato, se a avaliação de várias alternativas de projeto exigisse a especificação completa da rede integrada ao processo, o número de opções que poderiam ser testadas seriam grandes na prática, o que exigiria uma alta demanda computacional para esse procedimento (SMITH, 2005; TUFVESSON et al., 2011, 2013).

No presente estudo, é apresentada uma nova aplicação para a Análise *Pinch* (AP). A ideia principal é integrar uma ferramenta que permita uma estimativa aproximada da demanda mínima de energia e do Custo Anual Total (CAT) da RTC a um simulador de processos. Através da metodologia relatada aqui, a integração energética é alcançada durante o ciclo de convergência do simulador, ou seja, em tempo de simulação. Essa metodologia tem duas vantagens. A primeira é a capacidade de manipular dinamicamente

alterações nos dados de entrada. A segunda deriva do fato da RTC ser “virtual”, ou seja, o equipamento não é alocado no fluxograma do processo, evitando a simulação das unidades de troca de calor, melhorando significativamente o desempenho do *solver* do simulador.

Para avaliar a metodologia, os resultados foram divididos em duas partes. Primeiramente, a solução encontrada pela metodologia trocadores de calor virtuais + análise *pinch* é aplicada a problemas *benchmark* e comparada com os resultados fornecidos pela abordagem clássica de otimização. Em segundo lugar, o método é aplicado a uma biorrefinaria de etanol de primeira e segunda geração (1G-2G) para avaliar a robustez da metodologia ao lidar com um problema de maior dimensão, com mais de 27 mil variáveis de processo. Além disso, o custo anualizado total da rede de trocadores de calor da biorrefinaria foi comparado com o resultado obtido por uma abordagem baseada em otimização.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Interface CAPE-OPEN

O principal objetivo do projeto CAPE-OPEN (CO) era permitir que componentes nativos de um simulador fossem substituídos por outros de uma fonte independente ou que fizessem parte de outro simulador. O projeto CO desenvolveu um conjunto de documentos que descrevem as comunicações de interface aberta para propriedades físicas e termodinâmicas, operações unitárias, *solvers* numéricos e ferramentas específicas de simuladores modulares sequenciais. No simulador de processos EMSO, a interface numérica CO é utilizada para permitir a comunicação com *plug-ins*. Maiores detalhes deste procedimento podem ser encontrados em SOARES e SECCHI (2004).

Rotinas matemáticas não adequadas para simuladores orientados a equações podem ser incorporadas ao EMSO através de *plug-ins*. Um *plug-in* para integração energética por meio da AP foi programado em C++. Em cada ciclo de convergência do simulador, o *plug-in* recebe as informações de processo (temperaturas atual e de objetivo, além das variações de entalpia), executa as rotinas de cálculo e retorna as soluções ao simulador (temperatura de *pinch*, demandas de utilidades frias e quentes).

3.2.2 Integração energética por análise *pinch*

Como primeiro passo, busca-se a diferença mínima de temperatura (ΔT_{\min}). As informações de entrada do *plug-in*, que realiza a análise *pinch*, são as temperaturas de entrada e saída dos fluxos, alterações de entalpia, diferença mínima de temperatura e especificações das utilidades (pressão e temperatura de entrada e saída). As informações de saída incluem a temperatura de *pinch*, utilidades mínimas quentes e frias, área total de troca de calor e número mínimo de trocadores de calor. Detalhes mais específicos da metodologia *pinch* podem ser encontrados em livros didáticos como KEMP (2007), SMITH (2005) e BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG (1997).

3.2.3 Seleção da mínima diferença de temperatura

A diferença mínima de temperatura (ΔT_{\min}) desempenha um papel importante no projeto da rede de trocadores de calor. Um aumento da ΔT_{\min} implica maior demanda de energia, mas diminui a área de troca de calor. Aqui, a seleção de ΔT_{\min} foi feita usando o procedimento proposto por LINNHOFF e HINDMARSH (1983), no qual os custos são estimados antes do projeto, para valores definidos de ΔT_{\min} . Para comparar os resultados obtidos pela metodologia de RTC virtual + AP com os obtidos pela síntese simultânea da RTC, foi especificada a diferença mínima de temperatura que minimiza o custo total anual.

3.2.4 Rede de trocadores de calor

Os principais componentes que contribuem para o custo de capital da RTC são o número de trocadores de calor e a área de troca térmica (HALL; AHMAD; SMITH, 1990). O número mínimo de trocadores de calor foi calculado com base na temperatura de *pinch*, através da Equação 3.1. Foi assumido que a rede não possui *loop*. Todos os fluxos são considerados, incluindo utilidades quentes e frias (SMITH, 2005).

$$N_{unidades} = [S_{acima} - 1] + [S_{abaixo} - 1] \quad (3.1)$$

onde $N_{unidades}$ é o número de trocadores de calor e o S_{acima} e S_{abaixo} número de correntes acima e abaixo do ponto de *pinch*, respectivamente.

A área de troca térmica pode ser obtida por meio de curvas compostas incluindo utilidades quentes e frias como correntes de processo (LINNHOFF; AHMAD, 1990). Ou

seja, não deve haver demanda residual por utilidades. As curvas compostas balanceadas são divididas em intervalos de entalpia. Assumindo transferência de calor em contracorrente, a área necessária para cada intervalo de entalpia para que a transferência de calor ocorra é obtida através da Equação 3.2 (LINNHOFF; AHMAD, 1990).

$$A_{rede} = \sum_k^{Intervalos} K \frac{1}{\Delta T_{LMk}} \left[\sum_i^{correntes\ quentes} \frac{q_{i,k}}{h_i} + \sum_j^{correntes\ frias} \frac{q_{j,k}}{h_j} \right] \quad (3.2)$$

onde A_{rede} é a área de troca térmica para transferência de calor necessária para o processo geral, K é o número total de intervalos de entalpia, ΔT_{LMk} é a diferença de temperatura logarítmica média no intervalo de entalpia k , $q_{i,k}$ é o fluxo de calor da corrente quente i no intervalo de entalpia k , $q_{j,k}$ é o fluxo de calor para a corrente fria j no intervalo de entalpia k e h_i, h_j os coeficientes de transferência de calor para fluxo quente i e fluxo frio j .

O custo de capital da RTC pode ser obtido através da Equação 3.3. A área de troca de calor é igualmente dividida entre todas as unidades de troca de calor (LINNHOFF; AHMAD, 1990).

$$RTC\ custo = N_{unidades} [a + b (A_{RTC}/N_{unidades})^c] \quad (3.3)$$

onde a, b e c são constantes.

O custo de capital pode ser expresso anualmente através do fator apresentado na Equação 3.4. Esta etapa é importante para que o custo de capital e operacional possa ser expresso na mesma base, permitindo uma estimativa do custo anualizado total (SMITH, 2005).

$$\theta = \frac{u(1+u)^t}{(1+u)^t - 1} \quad (3.4)$$

onde θ é o fator de anualização, u é a taxa de juros fracionada por ano, t é o número de anos.

Note-se que, desta forma, não é mais necessário modelar os trocadores de calor; ao invés de se trabalhar com as correntes de massa de fluido quente e frio, integradas ao fluxograma do processo, utilizam-se apenas fluxos de energia. Desta forma, trabalha-se com uma rede “virtual” de trocadores de calor. Evidentemente, caso se deseje uma representação completa do sistema de integração energética, trocadores reais podem ser

alocados nas posições adequadas, em simulações *a posteriori*, reformulando o fluxograma do processo depois que o *solver* tenha convergido usando a rede virtual.

3.3 ESTUDOS DE CASO

3.3.1 Exemplos da literatura

Quatro exemplos da literatura foram utilizados para avaliar a metodologia RTC virtual + AP. Os estudos de caso selecionados tinham dimensões diferentes, com 4 a 15 correntes de processos.

Todos os problemas selecionados foram resolvidos originalmente utilizando programação matemática, com o custo total anualizado (CTA) da RTC sendo minimizado. Os estudos de caso que não utilizaram a tecnologia *pinch* e, conseqüentemente, não exigiram ΔT_{\min} , tiveram esse parâmetro determinado pelo procedimento descrito na seção 3.2.3.

3.3.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar

Neste estudo, a metodologia RTC virtual + AP foi aplicada a uma biorrefinaria de etanol e cana-de-açúcar de primeira geração (1G) e de primeira e segunda geração (1G-2G), modelada no EMSO. Uma descrição detalhada dos casos base está em FURLAN et al. (2012) e em LONGATI et al. (2018). O fluxograma do processo pode ser visto na Figura 5. A planta processa 833 toneladas de cana por hora, valores típicos para uma unidade industrial brasileira. A cana é lavada a seco na unidade E101, para remoção de resíduos da colheita. Em seguida, é enviada para uma série de moinhos elétricos (E105-E109) para extração do caldo, que é tratado física e quimicamente (E110-E123) para remoção de impurezas e clarificação. O caldo purificado é concentrado (E202) e enviado ao biorreator (E207) para fermentação da sacarose por *Saccharomyces cerevisiae*. Após a centrifugação (E209), a levedura é recirculada e a solução etanólica é enviada para destilação (E303) e desidratação com monoetilenoglicol (E304), produzindo etanol anidro. O bagaço, por outro lado, é enviado à caldeira para produzir vapor e energia elétrica através de um ciclo Rankine.

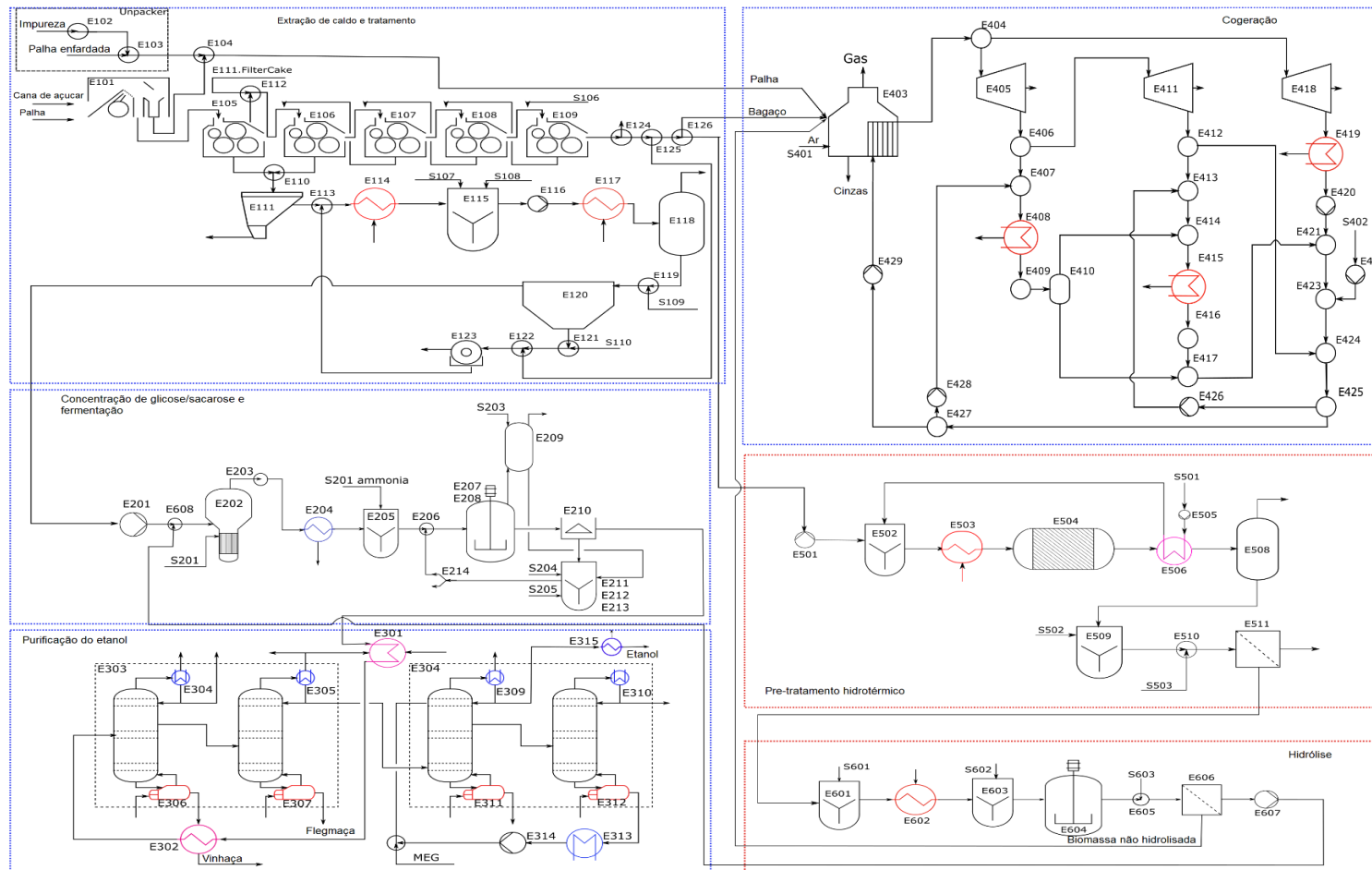


Figura 5 - Diagrama da produção de etanol e eletricidade 1G-2G. As linhas tracejadas azuis delimitam os estágios comuns para a produção de etanol 1G-2G. As linhas vermelhas delimitam os estágios da produção de etanol 2G.

Para produzir etanol de segunda geração, o bagaço efluente da etapa de extração é dividido entre a caldeira (E403) e o setor de pré-tratamento (E501-E511). A quantidade de bagaço enviada ao pré-tratamento não é fixa. A relação (vazão mássica de bagaço 2G)/(vazão mássica total de bagaço) é definida em tempo de simulação, para que a produção de etanol 2G seja maximizada enquanto se mantém a auto-suficiência energética da planta. A caldeira de cogeração queima bagaço, 50% da palha de cana recolhida do campo e subprodutos da hidrólise de biomassa (principalmente lignina e celulose não hidrolisada).

Neste trabalho, o pré-tratamento hidrotérmico foi utilizado para alterar a estrutura da biomassa, permitindo que as enzimas hidrolíticas acessassem a celulose e a hemicelulose. O bagaço é pressurizado (E501), misturado com água (E502) e enviado ao reator de pré-tratamento (E504). O efluente é despressurizado (E508), neutralizado (E509) e enviado para um filtro de correia (E510). A fração líquida rica em xilose é descartada, neste estudo de caso. A fração sólida é enviada ao reator enzimático de sacarificação de celulose (E604), para converter celulose em glicose. O efluente é filtrado (E606) e a parte líquida é enviada para a etapa de concentração (E202) enquanto a parte sólida é enviada para a caldeira.

Em geral, as biorrefinarias de cana-de-açúcar possuem alguma integração energética, que depende do *design* de cada usina. A biorrefinaria simulada, chamada neste trabalho de "biorrefinaria padrão" (LONGATI et al., 2018), apresenta integração entre a corrente de vinho e o condensado da coluna B (E301), entre as correntes de vinho e vinhaça (E302) e entre as correntes pré-tratadas de bagaço e água de imersão (E506). Na "biorrefinaria padrão", as unidades E114, E127, E306, E307, E311, E312, E503 e E602 representam trocadores de calor que atendem às demandas de energia das utilidades quentes, enquanto as unidades E204, E304, E309, E310, E313 e E315 os trocadores de calor que atendem às utilidades frias.

O sistema de cogeração (energia elétrica e vapor) da biorrefinaria pode operar com ou sem turbina de condensação, dependendo da finalidade da planta. O cenário 1G possui uma turbina de condensação para aumentar o excedente de energia elétrica. No cenário 1G-2G, onde o objetivo é aumentar a produção de etanol anidro, a etapa de cogeração não possui turbina de condensação. A cogeração em ambos os cenários possui uma caldeira que fornece vapor a 65 bar.

O processo 1G possui quatorze correntes que precisam trocar calor para atender às especificações do projeto. O vapor de alta pressão é expandido em turbinas de contrapressão, gerando vapor de baixa e média pressão (2,5 e 6 bar, respectivamente) e energia elétrica. A energia elétrica excedente é vendida para a rede.

O processo 1G-2G possui dezenove correntes que precisam atender às demandas de energia. O vapor de alta pressão, condensado em três turbinas de contrapressão, gera vapor de baixa, média e alta pressão (2,5, 6,0 e 17,4 bar, respectivamente) e energia elétrica para a planta, garantindo sua auto-suficiência energética.

Em ambos os casos, a água de resfriamento é usada como uma utilidade fria com uma temperatura de entrada de 303,15 K, sendo aquecida a 323,15 K.

Em nossa metodologia, ao invés de conectar as correntes mássicas de vapor ou de água de resfriamento aos trocadores de calor, como é habitual, os fluxos de energia são utilizados como variáveis de processo. Cada turbina é associada a um trocador de calor virtual, que representa a demanda de energia da biorrefinaria em um nível específico de pressão de vapor. Portanto, as unidades E407, E414 e E422 são trocadores de calor virtuais que respondem, respectivamente, às demandas de energia do sistema supridas por fluxos de vapor de alta, média e baixa pressão.

Dessa maneira, a robustez das simulações pôde ser consideravelmente aprimorada.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Solução de casos de referência

Para verificar a aplicabilidade do método proposto, os resultados da simulação foram comparados com quatro estudos de caso (EC) da literatura, conforme apresentado na Tabela 3. Para os estudos de caso 1, 2, 3 e 4, o tempo total de processamento da simulação foi de 0,015, 0,015, 0,031 e 0,047 segundos, respectivamente (processador Intel® Core™ i5-6200u de 2,4 GHz e 8 GB de RAM).

Tabela 3 - Comparação entre os estudos de caso da literatura e a abordagem deste trabalho.

EC	ΔT_{\min} (K)	Unidades	Custo total anualizado (USD/ano)		
			Literatura		Este trab.
1	5	6	117062,3 ^a	147353,7 ^b	127268,0
2	10	9	573205,0 ^c	576640,0 ^d	611322,0
3	10	10	43314,0 ^e	43934,0 ^f	48500,2
4	10	27	1510891,0 ^g	1530063,0 ^h	1606330,0

EC 1 - ^a Ravagnani et al. (2005), ^b Frausto-Hernández et al. (2003).

EC 2 - ^c Lewin (1998), ^d Yee and Grossmann (1990).

EC 3 - ^e Toffolo (2009), ^f Linnhoff and Flower (1978).

EC 4 - ^g Fieg et al. (2009), ^h Björk and Nordman (2005).

O primeiro estudo de caso foi um problema apresentado por FRAUSTO-HERNÁNDEZ et al. (2003), e mais tarde estudado por RAVAGNANI et al. (2005). Os dados utilizados na simulação estão apresentados na Tabela 4. Os dois trabalhos usam a tecnologia *pinch* para determinar o custo-benefício da RTC através de programação matemática. O sistema é composto por quatro correntes de processo, vapor como utilidade quente e água de resfriamento como utilidade fria. FRAUSTO-HERNÁNDEZ et al. (2003) propuseram ΔT_{\min} de 10 K. No entanto, após a aplicação da metodologia descrita na Seção acima, o ΔT_{\min} otimizado para o sistema foi de 5 K, conforme encontrado por RAVAGNANI et al. (2005), obtendo uma temperatura de *pinch* de 395,5 K. As demandas quente e fria foram idênticas às relatadas por RAVAGNANI et al. (2005) (200 e 120 kW, respectivamente). No entanto, a área encontrada, 650,45 m², é superior à relatada por RAVAGNANI et al. (2005), 423,26 m². Como as duas publicações utilizam a tecnologia *pinch*, o valor de ΔT_{\min} tem um impacto significativo no valor da área e nas utilidades, como pode ser observado na área de 706,45 m² e na demanda de 605,0 kW e 525,0 kW para as utilidades quente e fria, respectivamente, relatados por FRAUSTO-HERNÁNDEZ et al. (2003). O método proposto, aplicado em tempo de simulação, incorporado em um simulador orientado a equações, apresentou um valor de TAC 15% inferior ao relatado por FRAUSTO-HERNÁNDEZ et al. (2003) e apenas 8% superior ao determinado por RAVAGNANI et al. (2005).

Tabela 4 – Dados referentes ao estudo de caso 1 (RAVAGNANI et al., 2005).

Corrente	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	CP (kW /°C)	h (kW/m ² /°C)
H1	175	45	10	2,165
H2	125	65	40	1,333
C1	20	155	20	0,917
C2	40	112	15	0,166
HU	180	179		5,0
CU	15	25		2,5

ΔT_{\min} (K) = 5.

C_{ex} (\$/y) = 1200 * [area (m²)]^{0.57} para todos os trocadores.

Ch_u (\$/kW y) = 110.

C_{cu} (\$/kW y) = 10.

O segundo estudo de caso foi retirado de YEE e GROSSMANN (1990) e posteriormente estudado por LEWIN (1998). Para o ΔT_{\min} usado, a temperatura de *pinch* foi de 375 K. O problema envolve cinco correntes quentes e uma fria. O vapor foi usado como utilidade quente e a água como utilidade fria. YEE e GROSSMANN (1990) utilizaram MINLP para encontrar a rede de trocadores de calor com custo-benefício ótimo, com base no custo total anualizado, enquanto LEWIN (1998) utilizou algoritmo genético. Foram encontrados 9 trocadores de calor, conforme relatado por YEE e GROSSMANN (1990) e LEWIN (1998), com um valor de CAT 6,2% maior. Os dados utilizados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados referentes ao estudo de caso 2 (LEWIN, 1998).

Corrente	T _{in} (K)	T _{out} (K)	CP (kW /K)	h (kW/m ² /K)
H1	500	320	6	1
H2	480	380	4	1
H3	460	360	6	1
H4	380	360	20	1
H5	380	320	12	1
C1	290	660	18	1
HU	700	700		1
CU	300	320		1

ΔT_{\min} (K) = 10.

C_{ex} (\$/y) = 1200 * [area (m²)]^{0.6} para todos os trocadores.

Ch_u (\$/kW y) = 140.

C_{cu} (\$/kW y) = 10.

O terceiro estudo de caso foi o conhecido problema 10SP1, estudado por vários autores (LEWIN, 1998; LIN; MILLER, 2004; PARIYANI; GUPTA; GHOSH, 2006; YERRAMSETTY; MURTY, 2008). Neste trabalho, os resultados foram comparados

com o artigo original (LINNHOFF; FLOWER, 1978a) e com o menor custo encontrado na literatura (TOFFOLO, 2009). O problema apresenta dez correntes de processo, uma utilidade quente e outra fria. Para o ΔT_{\min} utilizado, a temperatura de *pinch* foi de 539 K. Conforme relatado na literatura, o problema não requer utilidade quente. A utilidade fria precisa fornecer 1878,96 kW, mesmo valor relatado por TOFFOLO (2009) e um pouco abaixo do relatado por LINNHOFF e FLOWER (1978a), 1975 kW. Nossa abordagem indicou dez unidades de troca de calor, o mesmo número de LINNHOFF e FLOWER (1978a), enquanto TOFFOLO (2009) obteve onze unidades. No entanto, a área determinada é maior, o que gera diferença de até 10,7%. Isso é esperado, porque a metodologia das curvas compostas tende a superestimar a área de troca, uma vez que não é um método de otimização buscando o mínimo TAC ou área de troca. Os dados utilizados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados referentes ao estudo de caso 3 (TOFFOLO, 2009).

Corrente	T _{in} (K)	T _{out} (K)	CP (kW /K)	h (kW/m ² /K)
H1	433	366	8,79	0,852
H2	522	411	10,55	0,852
H3	544	422	12,56	0,852
H4	500	339	14,77	0,852
H5	472	339	17,73	0,852
C1	355	450	17,28	0,852
C2	366	478	13,90	0,852
C3	311	494	8,44	0,852
C4	333	433	7,62	0,852
C5	389	495	6,08	0,852
HU	509	509	-	1,136
CU	311	355	-	0,852

ΔT_{\min} (K) = 10.

C_{ex} (\$/y) = 145.63 * [área (m²)]^{0,6} para todos os trocadores

Ch_u (\$/kW y) = 37.64.

C_{cu} (\$/kW y) = 18.12

O quarto problema foi retirado do trabalho de otimização de RTC em larga escala proposto por BJÖRK e NORDMAN (2005), que foi posteriormente estudado por FIEG; LUO; JEZOWSKI (2009) onde foi aplicada otimização através de algoritmo monogênico. O problema tem quinze correntes de processo, água de resfriamento como utilidade fria e vapor como utilidade quente. Para o ΔT_{\min} utilizado, a temperatura de *pinch* foi de 408 K. O custo total anualizado da RTC otimizada foi apenas 5,9% inferior à metodologia aqui proposta. No entanto, como pode ser visto em BJÖRK e NORDMAN (2005), se a divisão do fluxo fosse impedida durante a otimização, o CTA seria 1599229,0

USD/ano, 0,004% inferior ao valor relatado neste trabalho. Os dados utilizados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados referentes ao estudo de caso 4 (FIEG; LUO; JEZOWSKI, 2009).

Corrente	T _{in} (C)	T _{out} (C)	F _{cp} (kW /K)	h (kW/m ² /K)
H1	180	75	30	2
H2	280	120	60	1
H3	180	75	30	2
H4	140	40	30	1
H5	220	120	50	1
H6	180	55	35	2
H7	200	60	30	0,4
H8	120	40	100	0,5
C1	40	230	20	1
C2	100	220	60	1
C3	40	190	35	2
C4	50	190	30	2
C5	50	250	60	2
C6	90	190	50	1
C7	160	250	60	3
HU	325	325	-	1
CU	25	40	-	2

ΔT_{\min} (K) = 10.

C_{ex} (\$/y) = 8000 + 500 * [area (m²)]^{0,7} for all exchangers.

C_{hu} (\$/kW y) = 80

C_{cu} (\$/kW y) = 10

Deve-se enfatizar que a principal ideia da abordagem relatada aqui é fornecer uma estimativa rápida e eficiente dos custos totais anualizados de uma rede de trocadores de calor. A incorporação no simulador orientado a equações permite que a integração de energia possa ser realizada em tempo de simulação, possibilitando que o sistema trabalhe com várias condições de entrada e sem *loop* de convergência externo. Além disso, conforme apresentado, a metodologia mostrou um desvio máximo de 10,7% dos valores de CTA obtidos por meio de técnicas de otimização. Dessa forma, permite-se comparar rapidamente processos alternativos com suas respectivas redes de trocadores de calor próximas às configurações de mínimo custo total anualizado. Por outro lado, a flexibilidade e robustez dessa abordagem, que faz os cálculos de integração de calor no tempo de simulação, ajudam no projeto preliminar da estrutura do processo em relação à integração energética.

3.4.2 Biorrefinaria de cana-de-açúcar: integração de calor por trocadores de calor virtuais + tecnologia *pinch*

A biorrefinaria aqui modelada opera 232 dias/ano, com 85% de tempo útil. O caso 1G implementado, chamado padrão, produz 74,10 m³/h de etanol anidro, valor médio para as destilarias autônomas brasileiras existentes (LONGATI et al., 2018). Depois de suprir toda a demanda de energia elétrica do processo, um excedente de 149 MW é gerado e vendido para a rede. A integração energética, promovida pela análise *pinch*, aumentou esse excedente de energia para 151 MW. Devido à integração energética mais eficiente, o uso de vapor de pressão média foi reduzido em 75%. A soma de toda a energia consumida pela biorrefinaria foi reduzida em 4,72%, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 - Economia de energia devido à integração energética promovida pela RTC virtual + AP.

Cenário		Energia representando o vapor (kW)			Energia total economizada (%)	Produção de etanol (m ³ /h)	Produção de energia (kW)
		Baixa	Média	Alta			
1G	(LONGATI et al., 2018)	227355	13122,3	-	4,72	74,10	148965,0
	Este trabalho	225923	3209,8	-		74,10	150993,0
1G-2G	(LONGATI et al., 2018)	352244	15394,8	21812,9	12,83	86,93	77279,1
	Este trabalho	315579	5887,2	18005,8		91,93	64875,5

O estudo de caso padrão 1G-2G produz 86,93 m³/h de etanol anidro com um excedente de energia de 77,0 MW, como pode ser visto na Tabela 8. Após a integração energética, o consumo total de energia diminuiu 12,83%, aumentando a fração de bagaço desviada para a produção de etanol. Essa redução ocorre devido à diminuição no uso de vapor de média pressão, causado pela integração energética nas correntes das colunas de destilação, o que não foi considerado por LONGATI et al. (2018). A produção de etanol anidro aumentou para 91,93 m³/h, enquanto o excedente de energia diminuiu. A menor demanda por vapor de processo causada pela integração energética das correntes possibilitou um incremento do bagaço excedente, dirigido à produção de etanol 2G.

O estudo de caso 1G possui mais de dezoito mil variáveis, enquanto o caso 1G-2G possui mais de 27 mil, resolvidos simultaneamente no simulador orientado a equações EMSO. Os cálculos de integração energética são executados em paralelo, recebendo toda

a variação nas entradas das correntes de processo e promovendo a análise *pinch* em cada *loop* de convergência. O valor de ΔT_{\min} , calculado pelo procedimento descrito na Seção de metodologia, foi de 10 K. Para essa diferença mínima de temperatura, a temperatura de *pinch* encontrada foi de 353,5 K em ambos os casos. Foram obtidas 19 unidades de trocadores de calor, com um total de 22213,7 m² para o caso 1G e 28 unidades com um total de 41532,4 m² para o caso 1G-2G. Os casos 1G e 1G-2G com integração de energia levaram 14s e 23s para convergir, respectivamente (processador Intel® Core™ i5-6200u de 2,4 GHz e 8 GB de RAM).

Novamente ressaltando, um aspecto interessante dessa metodologia é que ela utiliza uma “rede virtual de trocadores de calor”, sem necessidade de especificação de fluxos de vapor/condensado/refrigeração. Na análise *pinch*, a única variável especificada são as temperaturas de saída das correntes, ou seja, a temperatura que devem atingir para atender às especificações do projeto. Esta abordagem permite grande versatilidade, possibilitando trabalhar com qualquer condição de entrada. A Figura 6 ilustra esse recurso.

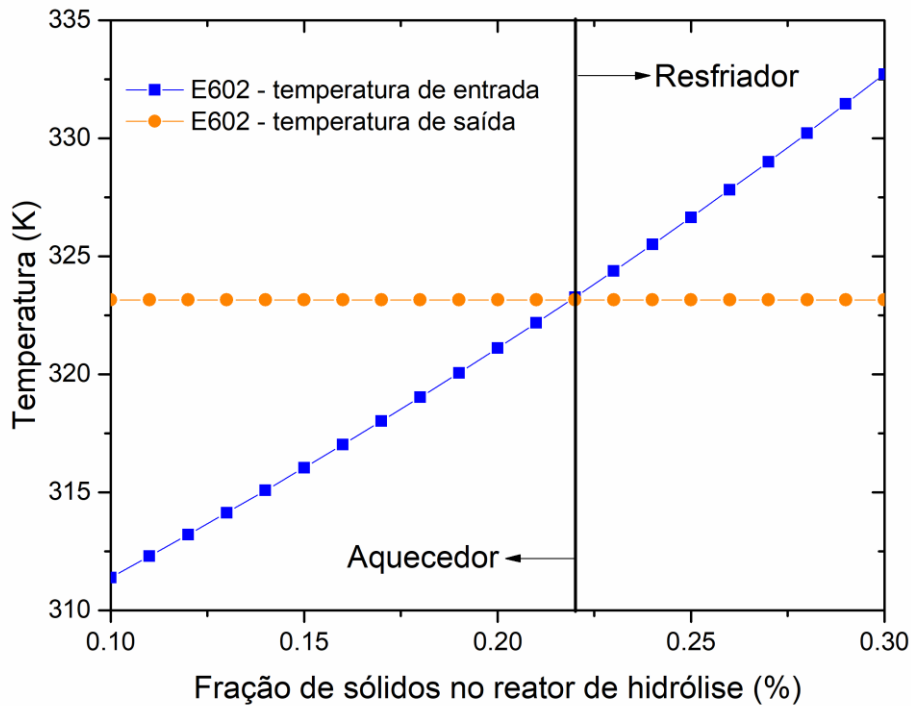


Figura 6 - Efeito da carga de sólidos no reator de hidrólise enzimática na temperatura de entrada do trocador de calor a montante, E602 (destacado na Figura 5). Os quadrados azuis representam a temperatura de entrada do E602 e os círculos laranja representam a temperatura de saída especificada (invariante). Para atender às especificações de projeto para uma fração de sólidos no reator de hidrólise abaixo de 0,22, o trocador de calor E602 é um aquecedor. Acima desse valor, ele se torna um resfriador.

Conforme relatado por LONGATI et al. (2018), a fração de sólidos no reator de hidrólise é uma das principais variáveis na análise técnico-econômica do processo 2G. A Figura 6 mostra que a temperatura de entrada do trocador de calor E602 varia quase linearmente com a fração de sólidos no reator, devido à água adicionada para diluição do bagaço pré-tratado. Quando essa fração atinge 0,22, a temperatura de entrada se torna idêntica à temperatura de saída e o trocador de calor não seria necessário. Acima dessa fração, a temperatura de entrada do E602 se torna maior que a temperatura de saída e esse trocador de calor se torna um resfriador em vez de um aquecedor. Usando nossa abordagem, todas essas situações podem ser tratadas, sem a necessidade de modificação do fluxograma.

De fato, este é um resultado muito importante. Neste exemplo, se um procedimento de otimização fosse executado, dois fluxogramas diferentes teriam que ser

considerados, alternando de um para o outro durante a convergência do otimizador. Usando a RTC virtual, uma mudança estrutural no processo pode ocorrer durante o cálculo do problema, sem causar dificuldades de convergência. De fato, a rede virtual não exige a especificação de quais unidades são aquecedores ou resfriadores. Após a convergência do simulador orientado a equações, é determinado o número de unidades de troca de calor e a demanda externa de energia das utilidades quentes e frias. Nesse ponto, o analista pode projetar uma RTC real e prosseguir com simulações para essa estrutura. Outro exemplo pode ser visualizado na Figura 7.

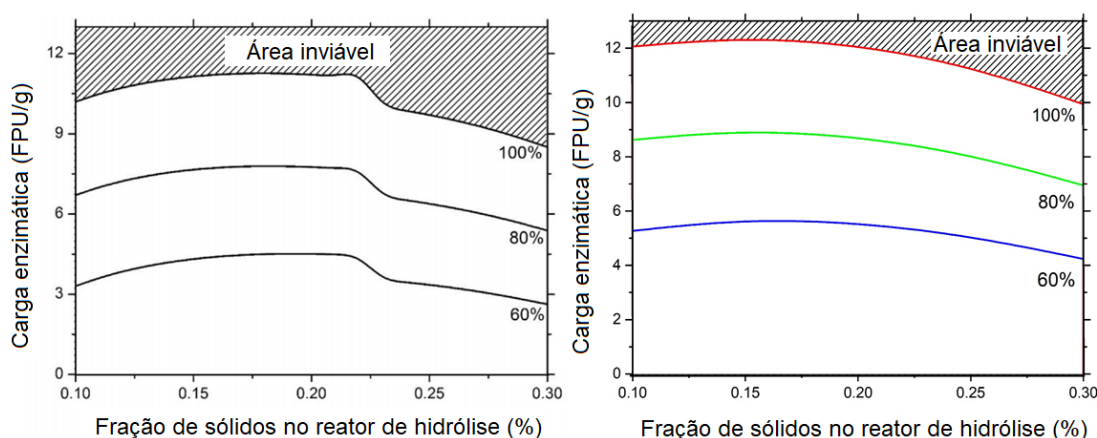


Figura 7 – Comparação do mesmo processo antes (figura da esquerda, adaptada de LONGATI et al. (2018)) e depois (figura da direita) da implementação da integração energética através do *plug-in Pinch*.

A Figura 7 apresenta o resultado da análise tecno-econômica reversa de uma biorrefinaria 1G-2G a partir da cana-de-açúcar (LONGATI et al., 2018). As linhas contínuas são isoeconômicas para o valor presente líquido nulo. As regiões acima das curvas são inviáveis. Duas características principais podem ser derivadas da Figura 7. A primeira, mais evidente, é a transição suavizada do sistema a partir do aumento da carga de sólidos no reator de hidrólise, conforme discutido na Figura 6. A segunda característica, é o aumento da área viável para as mesmas condições experimentais. A integração energética reduz o consumo energético da planta, aumentando a produção de etanol 2G.

Esta metodologia, portanto, pode fornecer respostas rápidas quando as condições operacionais do processo não estão completamente determinadas. Essa capacidade é crucial para as equipes de pesquisa e desenvolvimento, principalmente se os aspectos tecno-econômico-ambientais forem considerados. Naturalmente, pode ser possível

considerar todas as demandas quentes e frias sendo atendidas pelas utilidades. No entanto, é muito mais fácil analisar o processo com todas as unidades de transferência de calor sendo definidas após a obtenção de uma condição de projeto quase ideal.

Foi realizada uma comparação com os resultados de uma otimização não-linear inteira mista da RTC (OLIVEIRA et al., 2018) para a mesma biorrefinaria estudada no caso base. Os dados do processo 1G e 1G-2G bem como as equações de custo dos trocadores de calor são apresentados na Tabela 9 e na Tabela 10, respectivamente.

Tabela 9 - Dados dos problemas do estudo de caso da biorrefinaria 1G (OLIVEIRA et al., 2018).

Corrente	T _{in} (K)	T _{out} (K)	CP (kW/K)	h (kW/m ² /K)
H1	388	306	638	1,38
H2	358	357	11661	1,38
H3	355	354	60307	1,38
H4	351	350	24592	1,38
H5	333	332	2074	1,38
H6	385	363	747	1,38
H7	421	353	33	1,38
H8	351	308	43	1,38
C1	321	343	1256	1,38
C2	343	378	1288	1,38
C3	303	362	867	1,38
C4	384	385	67968	1,38
C5	381	382	22466	1,38
C6	379	407	352	1,38
C7	411	421	335	1,38
HU	479	478	-	1,38
CU	298	305	-	1,38

ΔT_{\min} (K) = 10.

C_{ex} (\$/y) = 4897 + 33 * [area (m²)]^{0.78} para todos os trocadores.

C_{hu} (\$/kW y) = 96

C_{cu} (\$/kW y) = 50

Tabela 10 - Dados dos problemas do estudo de caso da biorrefinaria 1G-2G (OLIVEIRA et al., 2018).

Corrente	T _{in} (K)	T _{out} (K)	CP (kW/K)	h (kW/m ² /K)
H1	388	306	788	1,38
H2	358	357	14532	1,38
H3	355	354	71935	1,38
H4	351	350	29277	1,38
H5	333	332	2469	1,38
H6	385	363	981	1,38
H7	421	353	40	1,38
H8	351	308	51	1,38
H9	468	353	1047	1,38
C1	321	343	1256	1,38
C2	343	378	1288	1,38
C3	303	362	1129	1,38
C4	384	385	86036	1,38
C5	381	382	24443	1,38
C6	379	407	419	1,38
C7	411	421	398	1,38
C8	439	468	1042	1,38
C9	303	458	834	1,38
C10	315	323	410	1,38
HU	479	478	-	1,38
CU	298	305	-	1,38

ΔT_{\min} (K) = 10.

C_{ex} (\$/y) = 4897 + 33 * [area (m²)]^{0,78} para todos os trocadores.

C_{hu} (\$/kW y) = 96

C_{cu} (\$/kW y) = 50

Como pode ser visto na Tabela 11, o desvio máximo do CTA foi de 14%. O valor do ΔT_{\min} , calculado pelo procedimento descrito na Seção de metodologia, foi de 7,5 K. Para essa diferença mínima de temperatura, a temperatura de *pinch* foi de 354,25 K para 1G e 384,25 K para 1G-2G. Os estudos de casos 1G e 1G-2G levaram 0,05 e 0,07 segundos para convergir, respectivamente (processador 2,4 GHz Intel® Core™ i5-6200u e 8 GB de RAM).

Tabela 11 - Comparação dos resultados da metodologia RTC virtual + AP com um algoritmo de otimização não-linear inteira misto.

Cenário	Unidades		Área total requerida (m ²)		Utilidades frias (kW)		Utilidades quentes (kW)		CTA (USD/year)		CTA desvio (%)
	Oliveira et al. (2018)	Este Trab	Oliveira et al. (2018)	Este Trab	Oliveira et al. (2018)	Este Trab	Oliveira et al. (2018)	Este Trab	Oliveira et al. (2018)	Este Trab	
1G	19	19	29152,3	14609,9	46574	55349,5	102602	111380	12424312	13664500	13,97
1G/2G	31	25	60129,6	31151,3	26619	36782,5	125172	135340	13829816	15154300	12,41

Como pode ser observado na Tabela 11, os valores encontrados pela metodologia proposta são próximos dos obtidos pela otimização MINLP. No entanto, o valor da área total de troca térmica é cerca de 50% inferior ao obtido por OLIVEIRA et al. (2018). Essa diferença pode ser explicada após o detalhamento do custo total anualizado, como pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 - Custo de capital (CC) e custo operacional (CO) obtidos pela otimização do MINLP e este trabalho.

Cenário	CC (USD/ano)		CO (USD/ano)	
	OLIVEIRA et al. (2018)	Este trabalho	OLIVEIRA et al. (2018)	Este trabalho
1G	261725	204797	12162587	13459700
1G/2G	489448	323012	13340368	14831300

Os valores dos custos operacionais são significativamente mais altos que os custos de capital. Na metodologia *pinch*, a temperatura mínima de aproximação é global e fixa, o que influencia a demanda das utilidades quentes e frias. A otimização MINLP pode ser realizada de várias maneiras e pode ter uma temperatura mínima de aproximação específica para cada intervalo. Na otimização MILNP, a área máxima do trocador de calor em cada partida foi fixada em 5500 m² (OLIVEIRA et al., 2018), enquanto na metodologia *pinch*, a área encontrada é baseada no método das curvas compostas, diretamente relacionadas à demanda quente e fria. Apesar de todas as diferenças, a metodologia *pinch* fornece uma estimativa razoável com menor tempo computacional, sendo eficiente para a síntese do novo processo com uma boa precisão.

Apesar de não fornecer um CTA otimizado, a metodologia oferece uma solução rápida próxima da ótima, mesmo para grandes problemas. Como exemplo, o problema do MINLP utilizado por OLIVEIRA et al. (2018) executou a otimização apenas das correntes que compõem a rede de trocadores de calor, levando 16 minutos para entregar o RTC otimizado. A metodologia proposta, por outro lado, tratou de toda a simulação da biorrefinaria de etanol 1G-2G, fornecendo um CTA apenas 12,4% acima do valor encontrado pelo problema MINLP, em 20 segundos. Deve-se enfatizar que o objetivo desta ferramenta não é descartar a necessidade de otimização do processo, mas fornecer uma boa estimativa do valor otimizado, para fins de triagem. De fato, a rede virtual de trocadores de calor também pode ser usada juntamente com algoritmos de otimização direta por meio da abordagem de caminho viável, fornecendo as condições ideais para um processo com integração de calor.

3.5 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

A análise *pinch* foi integrada a um simulador orientado a equações, realizando a integração energética no tempo de simulação. O conceito de rede de trocadores de calor (RTC) virtuais foi apresentado, oferecendo grande flexibilidade nos cálculos em que um aquecedor pode se tornar um resfriador, dependendo das condições operacionais do processo. Comparando quatro problemas de otimização *benchmark* encontrados na literatura com a metodologia proposta, foi observado um desvio máximo de 11% no Custo Anual Total da RTC. Em um sistema muito mais complexo, uma biorrefinaria de bioetanol com 27000 variáveis de processo, a integração energética aumentou a robustez da simulação com a inserção da rede virtual de trocadores de calor. A RTC virtual também evita problemas de convergência relacionados a mudanças estruturais da rede. No caso da biorrefinaria de bioetanol, o máximo desvio no custo foi de 14%. O estudo demonstrou a eficácia da metodologia, que permitirá um retorno rápido às equipes de pesquisa e desenvolvimento, especialmente nas fases iniciais de projeto.

4 UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C - I: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE ETANOL 1G-2G

4.1 INTRODUÇÃO

A análise econômica e ambiental é um campo importante na engenharia de (bio)processos, dando suporte às decisões de equipes de P&D, permitindo evitar possíveis investimentos com alto risco de insucesso. As ferramentas de Engenharia de Sistemas em (bio)Processos (ESP), aliadas à análise técnico-econômica (ATE) e avaliação do ciclo de vida (ACV), podem ser utilizadas para verificar a viabilidade do processo, decidir entre diferentes tecnologias, identificar possíveis gargalos e condições operacionais ótimas, entre outras possibilidades. No entanto, como regra geral, não é trivial definir condições de trabalho que viabilizem um processo específico, especialmente nos estágios iniciais de desenvolvimento. Isto é especialmente verdade quando aspectos econômicos e ambientais são considerados simultaneamente. A simulação de toda a planta, com base em dados experimentais confiáveis, é essencial para alcançar esse objetivo. De fato, definir regiões viáveis para a operação do processo nos estágios iniciais do desenvolvimento pode ajudar a escolher soluções mais amigáveis ao meio ambiente a um custo muito menor do que tentar reduzir os impactos de um processo industrial que já esteja funcionando (RUIZ-MERCADO; SMITH; GONZALEZ, 2012).

ATE e ACV são normalmente utilizadas para avaliar o desempenho econômico e ambiental para condições de processo que já estão definidas, tanto estrutural quanto operacionalmente. O método de ACV é descrito, na série de normas ISO 14000, como a avaliação de todas as cargas ambientais relativas a um produto, um serviço ou um processo (SAUR, 2015). Vários trabalhos aplicam a metodologia em sistemas complexos para avaliar impactos ambientais (CAVALETT et al., 2017; FALANO; JESWANI; AZAPAGIC, 2014; LUO; VAN DER VOET; HUPPES, 2009; VLYSIDIS et al., 2011). Da mesma forma, a ATE fornece informações valiosas sobre o desempenho econômico do processo avaliado. No entanto, poucas informações retornam dessas análises clássicas no sentido de orientar novos experimentos, uma informação crucial para as equipes de pesquisa e desenvolvimento.

A Análise Técnico-Econômica Reversa (ATER) (FURLAN et al., 2016; LONGATI et al., 2018) é uma nova abordagem que inverte a lógica desse problema: ao invés de avaliar a ATE para uma configuração de processo predefinida, os valores-limite das principais variáveis de processo são obtidos a partir da análise técnico-econômica, proporcionando objetivos a serem perseguidos por equipes de P&D, a fim de buscar condições operacionais viáveis, tendo em conta o processo global.

Neste trabalho, a ATER foi expandida para a ATEAR (Análise Técnico-Econômica-Ambiental Reversa), incorporando a avaliação do ciclo de vida. As métricas da ATE e da ACV são calculadas juntamente com a solução das equações que descrevem os modelos das unidades de processo (balanços de massa e energia, propriedades termodinâmicas e físicas etc.), sem a necessidade de *loops* de convergência externos utilizando diferentes softwares. As métricas de viabilidade econômica e ambiental são inseridas como equações adicionais a serem resolvidas pelo simulador de processos orientado a equações, juntamente com os modelos das unidades de processo. Obviamente, essa metodologia só pode ser aplicada de maneira eficiente em simuladores orientados a equações, onde nenhuma ordem é imposta para resolver o sistema de equações. Para implementar esta metodologia, valores-alvo de métricas econômicas e ambientais devem ser especificados, enquanto a especificação de alguma variável do processo que era uma restrição do problema original é eliminada. Dessa maneira, o problema permanece com zero grau de liberdade. As variáveis de processo, que podem ser intercambiadas com as métricas, devem ser escolhidas com base na influência dessas variáveis sobre as métricas selecionadas.

Embora a análise de sensibilidade possa ser feita localmente (FURLAN et al., 2016; LONGATI et al., 2018; VLYSIDIS et al., 2011), com base em derivadas, esta abordagem fornece apenas informações próximas do ponto central (SALTELLI et al., 2007). Por outro lado, as abordagens da análise de sensibilidade global (ASG) fornecem uma compreensão de como a variância da saída do modelo pode ser dividida entre incertezas das suas entradas (variáveis operacionais, parâmetros, especificações), após a exploração de todo o espaço de fatores de entrada (SALTELLI et al., 2007).

SALTELLI et al. (2007) relata a importância de escolher a configuração apropriada para um determinado problema e, por sua vez, o teste de sensibilidade a ser aplicado. Tais configurações são geralmente implementadas com quatro objetivos

diferentes: fixação de fatores, priorização de fatores, corte de variância e mapeamento de fatores.

A fixação de fatores identifica entradas (ou grupos de entradas), levando em conta sua faixa de incerteza, que não têm uma contribuição significativa para a variância da saída do modelo e, portanto, podem ser fixadas em um determinado valor.

A priorização de fatores identifica as entradas que mais contribuem para a incerteza da saída, elencando-as em ordem de prioridade.

O corte de variância investiga os valores dos fatores de entrada para os quais a variância da saída do modelo seria reduzida abaixo de um determinado limite (PLISCHKE; BORGONOVO; SMITH, 2013; SALTELLI; TARANTOLA, 2002).

O mapeamento fatorial é utilizado para estudar quais valores de entrada levam à convergência dos modelos em um determinado intervalo do espaço de saída (BRYANT; LEMPERT, 2010; KWAKKEL; JAXA-ROZEN, 2016).

A fixação de fatores é especialmente valiosa para facilitar o teste e a avaliação dos modelos, descartando fatores não influentes, enquanto a priorização de fatores identifica quais variáveis do processo devem ser focadas, por terem maior influência sobre a resposta do modelo. Essas duas configurações são as mais comuns para análise de sensibilidade em sistemas complexos (JAXA-ROZEN; KWAKKEL, 2018).

As técnicas de análise de sensibilidade global geralmente requerem recursos computacionais maiores que a análise de sensibilidade local. Normalmente, a implementação da ASG é baseada em métodos de amostragem e os valores dos índices de sensibilidade são aproximados utilizando simulações de Monte Carlo (SARRAZIN; PIANOSI; WAGENER, 2016). De fato, a estimativa de índices quantitativos no contexto da configuração desejada, geralmente apresenta um *trade-off* entre o custo computacional e as informações obtidas. A ASG baseada em variância (HOMMA; SALTELLI, 1996; SOBOL, 1993) é sem dúvida a abordagem mais proeminente na literatura. O método de Sobol pode ser utilizado sob configurações de priorização ou de fixação de fatores, para avaliar a contribuição das variáveis de entrada na variância incondicional da saída do modelo (JAXA-ROZEN; KWAKKEL, 2018; SALTELLI et al., 2007). Para o cálculo dos índices de Sobol total e de primeira ordem, são necessárias N avaliações do modelo, que crescem linearmente com o número do parâmetro de entrada p , de modo que $N = n(p +$

2), onde n é o tamanho da amostra base. Assim, o custo computacional dos métodos baseados em variância pode impedir seu uso em modelos complexos. Nesse contexto, algumas estratégias podem ser aplicadas.

Frequentemente, a fixação de fator é utilizada para rastrear variáveis que não são influentes. O método dos efeitos elementares (MORRIS, 1991) é comumente aplicado para estimar índices de sensibilidade, cobrindo o domínio da incerteza das variáveis de entrada com um conjunto de estratégias de amostragem eficientes (CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI, 2007). No entanto, a interpretação dos índices é essencialmente qualitativa, pois seus valores podem não corresponder à importância relativa estimada pelo ASG baseada em variância (JAXA-ROZEN; KWAKKEL, 2018). Além disso, o método não fornece informações sobre interações específicas entre as variáveis estudadas.

Neste estudo, a ATEAR foi aplicada à produção de etanol anidro 1G-2G a partir da cana-de-açúcar, a fim de identificar regiões viáveis que atendam simultaneamente a critérios econômicos e ambientais. O valor presente líquido (NPV) foi escolhido como métrica econômica enquanto as métricas ambientais foram baseadas nos indicadores do método CML-IA. Assim, o modelo neste caso é o da biorrefinaria (de grandes dimensões, portanto, com dezenas de milhares de variáveis e especificações) e a variável resposta, de saída, é a métrica econômica ou ambiental enfocada (ou seja, o problema é unidimensional na saída).

Aqui, a performance ambiental da produção de etanol anidro 1G foi utilizada como referência para determinar os valores limite para os indicadores ambientais. Em outras palavras, os impactos ambientais do etanol 1G-2G devem ser pelo menos iguais aos do 1G.

A análise de sensibilidade global foi utilizada para identificar as variáveis de processo que mais impactam as métricas, sendo realizada em dois estágios. Inicialmente, foi feita a triagem de um conjunto de variáveis de processo, através do método de Morris. Logo após, o método de Sobol foi aplicado para classificar as variáveis de acordo com o impacto na variância incondicional. Obviamente, em virtude da grande dimensão do problema, foi necessário lançar mão de heurísticas e de critérios baseados na experiência profissional de pessoal especializado na área, para definir inicialmente um conjunto

tratável de variáveis ou especificações de processo, dentre as existentes na biorrefinaria, para as quais estas técnicas seriam a seguir aplicadas.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Software

Python foi a plataforma utilizada para realizar a análise de sensibilidade global. A comunicação entre EMSO e Python foi realizada através do protocolo de comunicação CAPE-OPEN (SOARES; SECCHI, 2004). A interface de comunicação permite que o Python utilize o EMSO como uma função. A rotina em Python modifica os valores das variáveis de processo (i_1, i_2, \dots, i_k) com respeito às quais a resposta do processo (viabilidade econômica ou impacto ambiental) está sendo avaliada. Essas variáveis são enviadas ao EMSO através do protocolo CAPE-OPEN, que retorna o valor da saída das métricas do processo $(f(i_1, i_2, \dots, i_k))$ para o Python.

4.2.2 Descrição do processo

A biorrefinaria de etanol de cana-de-açúcar de primeira geração (1G) e de primeira e segunda geração (1G-2G) foi utilizada para avaliar a metodologia RTEEA. A descrição mais detalhada do processo foi realizada no Capítulo 3. Um diagrama de blocos simplificado da planta industrial de etanol 1G-2G é apresentada na Figura 8.

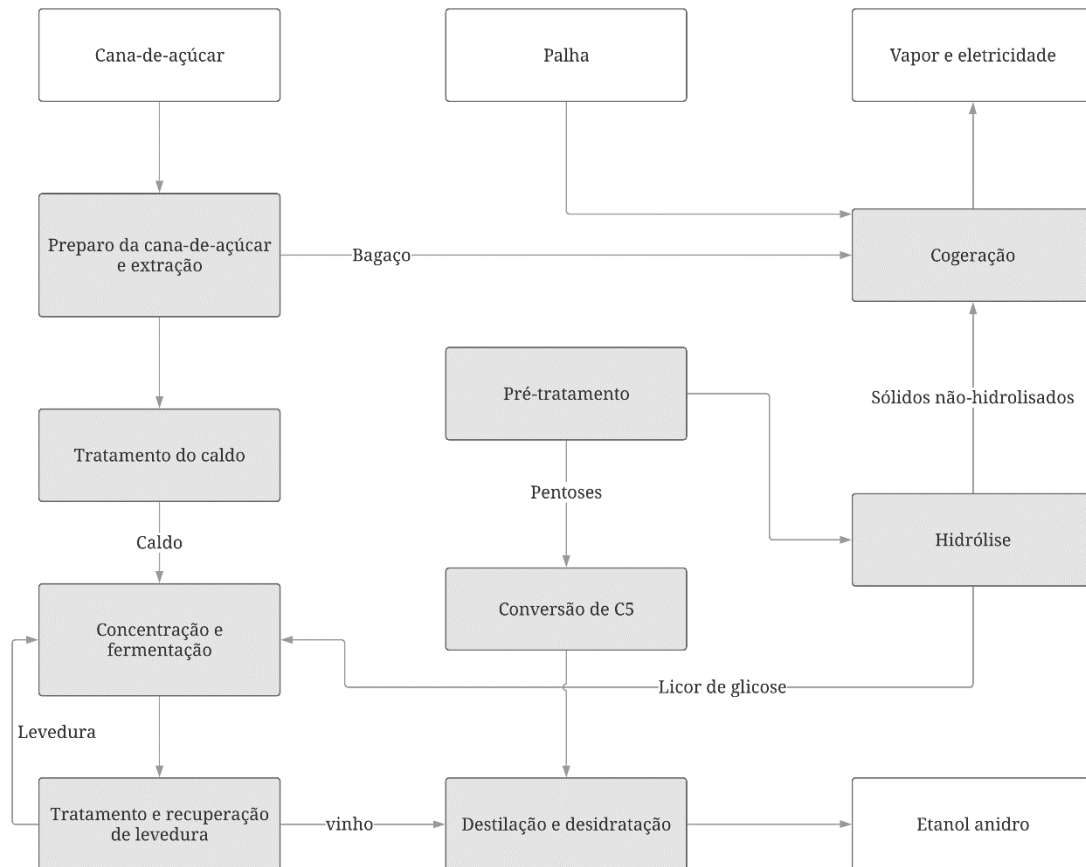


Figura 8 – Diagrama de blocos simplificado do processo integrado 1G e 2G para a produção de etanol anidro a partir da cana-de-açúcar.

As demandas de calor das plantas 1G e 1G-2G foram reduzidas por meio da integração energética através da análise *pinch*, realizada juntamente com as simulações. Mais detalhes podem ser encontrados em ELIAS et al. (2019).

O bagaço desviado para produção de bioetanol 2G passa por duas etapas principais: pré-tratamento e hidrólise. O pré-tratamento altera a estrutura celular da biomassa, permitindo que as enzimas hidrolíticas acessem a celulose e a hemicelulose. Vários tipos de pré-tratamento de biomassa são encontrados na literatura, como explosão de vapor, solvente orgânico, ácido diluído ou alcalino e hidrotérmico (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016). Neste trabalho, o tratamento hidrotérmico – ou *liquid hot water* (LHW, da sigla em inglês) foi utilizado. As condições mais comuns para o pré-tratamento LHW são temperaturas entre 160-230°C e pressões > 5 MPa (XIMENES et al., 2017). Como vantagens, este método apresenta: baixa concentração de produtos de degradação; dispensa catalisador; construção de reator de baixo custo (devido

ao baixo potencial de corrosão); e menor concentração de produtos de hemicelulose e lignina solubilizados (devido ao maior consumo de água) (XIMENES et al., 2017). O efluente do pré-tratamento possui uma fração líquida, rica em xilose, e uma fração sólida. A fração líquida é enviada para um evaporador para concentrar o licor de pentoses e subsequentemente fermentá-lo em um biorreator. O vinho da fermentação da xilose é enviado para as colunas de destilação juntamente com o vinho 1G. A fração sólida proveniente do pré-tratamento sofre hidrólise enzimática, produzindo outra fração sólido/líquido. A fração líquida, rica em glicose, é enviada para fermentação, sendo misturada ao caldo de cana-de-açúcar. O efluente sólido da hidrólise enzimática, composto em grande parte por lignina e celulose não hidrolisada, é enviado à caldeira. A Tabela 13 mostra os principais dados utilizados para a simulação do processo de etanol anidro 1G-2G.

Tabela 13 - Principais parâmetros de processo utilizados na simulação da biorrefinaria de cana 1G-2G.

Parâmetros de processo	Valor	Referência
Composição do bagaço		
Fração de celulose	43,38 %	(OLIVEIRA et al., 2011)
Fração de hemicelulose	25,63 %	(OLIVEIRA et al., 2011)
Fração de lignina	23,24 %	(OLIVEIRA et al., 2011)
Fração de cinzas	2,94 %	(OLIVEIRA et al., 2011)
Fração de impurezas	4,81 %	(OLIVEIRA et al., 2011)
Setor de pré-tratamento		
Conversão de hemicelulose em xilose	46,7 %	(LONGATI et al., 2018)
Conversão celulose em glicose	8,1 %	(LONGATI et al., 2018)
Temperatura do reator	195 °C	(LONGATI et al., 2018)
Pressão do reator	14,1 atm	(LONGATI et al., 2018)
Tempo de reação	10 min	(LONGATI et al., 2018)
Fração de sólidos no reator	20 % (m/v)	(LONGATI et al., 2018)
Setor de hidrólise		
Conversão de celulose em glicose	75,6 %	(CORREÂ; BADINO; CRUZ, 2016)
Temperatura do reator	50 °C	(CORREÂ; BADINO; CRUZ, 2016)
Tempo de reação	96 h	(CORREÂ; BADINO; CRUZ, 2016)
Carga enzimática	10 FPU/g _{biomassa}	(CORREÂ; BADINO; CRUZ, 2016)
Fração de sólidos no reator	10 % (m/v)	(CORREÂ; BADINO; CRUZ, 2016)
Setor de fermentação da xilose		
Conversão do reator	92 %	(LONGATI et al., 2018)
Concentração de xilose	60 g/L	(LONGATI et al., 2018)
Tempo de reação	5,4 h	(LONGATI et al., 2018)

4.2.3 Premissas econômicas

Os custos de capital (CAPEX) para a produção integrada de 1G e 1G-2G de etanol foram baseados em JUNQUEIRA et al. (2017) e LONGATI et al. (2018). Os custos operacionais (OPEX) foram baseados no custo das matérias-primas, nos parâmetros fornecidos por PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2002) e LONGATI et al. (2018). O preço de enzima celulase (10,14 US \$/kg de proteína) foi baseado no estudo de KLEIN-MARCUSCHAMER et al. (2012), que realizou uma análise técnico-econômica para produção de celulase em larga escala. O preço de venda de 517,9 (US \$/m³) foi adotado para o etanol e 80,8 US \$/MWh para o preço da eletricidade (LONGATI et al., 2018). A taxa de câmbio foi de 3.144 BRL/USD. As biorrefinarias 1G e 1G-2G trabalham 232 dias/ano com 85% de tempo útil. A taxa interna de retorno (TIR) foi dotada igual a 11% ao ano (já descontada a inflação), com um tempo de vida do projeto de 25 anos, 34% de imposto, depreciação linear dedutível de 10% ao ano, tempo de construção de dois anos (LONGATI et al., 2018). O valor presente líquido (NPV) foi a métrica selecionada.

Uma discussão mais detalhada da análise técnico-econômica está presente no apêndice A.

4.2.4 Avaliação do ciclo de vida

A análise do ciclo de vida (ACV) foi a metodologia utilizada para avaliar os impactos ambientais da produção de etanol 1G e 1G-2G, usando uma abordagem do berço ao portão da fábrica. O objetivo do estudo é realizar a ACV do processo de produção do etanol 1G e 1G-2G integrado a partir da cana-de-açúcar. A unidade funcional foi definida como 1 MJ de etanol anidro. O software SimaPro 8.4 e o banco de dados Ecoinvent 3.0 (WERNET et al., 2016) foram utilizados para obter os conjuntos de dados das principais entradas utilizadas no sistema avaliado.

Um ponto chave na ACV das biorrefinarias é lidar com a questão da multifuncionalidade (GNANSOUNOU et al., 2009). A biorrefinaria é um sistema multifuncional, ou seja, pode ter uma série de produtos no seu portão. Nessa situação, a ISO 14044:2006 recomenda, nesta ordem: divisão de todo o processo em subprocessos correlacionados à coprodutos; expansão dos limites do sistema; e alocação.

Não é possível uma subdivisão completa para o processo de produção conjunto devido à dependência entre as correntes de processo de coprodutos da biorrefinaria.

EKVALL e FINNVEDEN (2001), após a triagem de uma grande amostra de estudos de ACV, não encontraram um estudo de caso em que cada subprocesso das unidades estivesse fisicamente separado no espaço ou no tempo.

A expansão (ou substituição) do sistema (GNANSOUNOU et al., 2009; KIM; DALE, 2002) leva em conta a diferença entre a pegada de um coproduto e de algum produto alternativo convencional. Por exemplo, pode-se comparar uma unidade funcional de energia elétrica da matriz brasileira já disponível na rede com o impacto da mesma unidade funcional originada da cogeração na biorrefinaria de etanol. Esse tipo de abordagem requer dados muito precisos, mas estes podem estar associados a muita incerteza. Além disso, sua implementação é difícil, pois depende fortemente da escolha de substitutos ao sistema de referência (GNANSOUNOU et al., 2009). O objetivo da ACV feita aqui, com a unidade funcional selecionada, implica o cálculo dos impactos ambientais da produção de etanol. No entanto, a expansão do sistema também cobre os subprodutos da produção de etanol (MAGA et al., 2019), o que não está no foco deste estudo. Além do mais, estimar o impacto desse substituto pode levar a outro problema de alocação (GNANSOUNOU et al., 2009).

A alocação refere-se à distribuição de pegadas ambientais entre coprodutos na ACV de um sistema multifuncional. Se “evitar” a alocação não for possível, a ISO 14044:2006 recomenda o uso de um método que reflita as relações físicas entre coprodutos e pegadas ambientais. No nosso estudo, o processamento da cana produz etanol anidro e excedente de eletricidade como produtos. Como a eletricidade não possui massa, a alocação energética foi usada neste trabalho. Note-se que essa é a metodologia adotada pela RENOVACALC, a calculadora do programa RENOVABIO atualmente em fase de implementação no Brasil (MATSUURA et al., 2018). Presume-se que outras saídas, como cinzas de caldeira, vinhaça, torta de filtro etc. sejam consumidas dentro dos limites do sistema. Água adicional que sai dos limites do sistema não é considerada.

A avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) foi realizada através do método CML-IA V3.04 (World 2000). As categorias de impacto abordadas são os potenciais de: depleção abiótica (ADP), aquecimento global no horizonte de 100 anos (GWP100), depleção da camada de ozônio (ODP), toxicidade humana (HTP), ecotoxicidade aquática de água doce (FWAET), ecotoxicidade aquática marinha (MAET), ecotoxicidade terrestre (TET), oxidação fotoquímica (PO), acidificação (AC) e eutrofização (EU) – as siglas são as utilizadas na língua inglesa.

Os impactos ambientais do processo foram obtidos em tempo de simulação, inserindo equações e conjuntos de dados no software de simulação do processo – neste caso, o EMSO.

4.2.5 Análise de sensibilidade global

Como comentado anteriormente, o simulador de processos EMSO pode se comunicar com outro software por meio do protocolo CAPE-OPEN (SOARES; SECCHI, 2004). Neste trabalho, a comunicação EMSO-Python foi usada para realizar a análise de sensibilidade global. Essa integração é necessária porque os métodos de análise de sensibilidade global não são adequados para serem tratados diretamente pelo *solver* de simuladores orientados a equações. A ASG foi realizada através da biblioteca aberta SALib para Python (HERMAN; USHER, 2017).

A descrição detalhada do método de efeitos elementares utilizado para triagem e do método de Sobol, utilizado para elencar as variáveis selecionadas de acordo com a influência na variância da saída, está apresentada no apêndice C.

No entanto, ao lidar com mais de uma saída, surge um problema na etapa de triagem. Os parâmetros populacionais medidos não podem ser comparados diretamente, pois possuem uma unidade diferente para cada saída. SALTELLI et al. (2007) sugere um refinamento do método baseado em derivadas, normalizando pelo desvio padrão. A derivada é normalizada pelos desvios padrão das entradas e saídas do modelo.

Com base nessa ideia, SIN e GERNAEY (2009) propuseram os Efeitos Elementares Padronizados (SEE em inglês). Para obter uma medida não dimensional, os efeitos elementares são adimensionalizados através do desvio padrão das saídas do modelo (σ_{y_j}) e dos fatores de entrada (σ_{x_i}). Assim, a equação dos efeitos elementares pode ser modificada assumindo a forma apresentada na Equação 4.1.

$$SEE_{ij} = \frac{[Y_j(X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_i + \Delta, \dots, X_k) - Y_j(X_1, X_2, \dots, X_k)]}{\Delta} \frac{\sigma_{x_i}}{\sigma_{y_j}} \quad (4.1)$$

SEE_{ij} é o efeito elementar padronizado da entrada x_i em relação à saída do modelo Y_j . Esse procedimento facilita a comparação da influência de todas as variáveis de entrada sobre todas as saídas do modelo. Seguindo a mesma ideia, os indicadores de sensibilidade foram modificados como pode ser visto nas Equações 4.2, 4.3 e 4.4.

$$\mu_{ij} = \frac{1}{r} \sum_{l=1}^r SEE_{ij}^l \quad (4.2)$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{1}{r} \sum_{l=1}^r |SEE_{ij}^l| \quad (4.3)$$

$$\sigma_{ij}^2 = \frac{1}{r-1} \sum_{l=1}^r (SEE_{ij}^l - \mu_{ij}^*)^2 \quad (4.4)$$

Onde r é o número de trajetórias, μ_{ij} é a estimativa da média da distribuição, σ_{ij} é o desvio padrão da distribuição e μ_{ij}^* é a estimativa da média absoluta da distribuição.

4.2.6 Análise reversa

Como mencionado anteriormente, a ATEAR é uma extensão da ATER (FURLAN et al., 2016; LONGATI et al., 2018). O principal objetivo da técnica é fornecer uma ferramenta que facilite a identificação de gargalos do processo pelas equipes de P&D. Para utilizar representações gráficas de problemas tridimensionais, apenas três variáveis de processo são analisadas simultaneamente. Obviamente, as representações tridimensionais não são uma restrição para a metodologia, mas foram adotadas para facilitar a visualização dos resultados e a tomada de decisões.

A ATEAR é constituída por quatro etapas: construção de um caso base, incorporação das análises de ATE e ACV na simulação do processo, seleção de variáveis-chave através da análise de sensibilidade global e delimitação do espaço viável, conforme Figura 9.

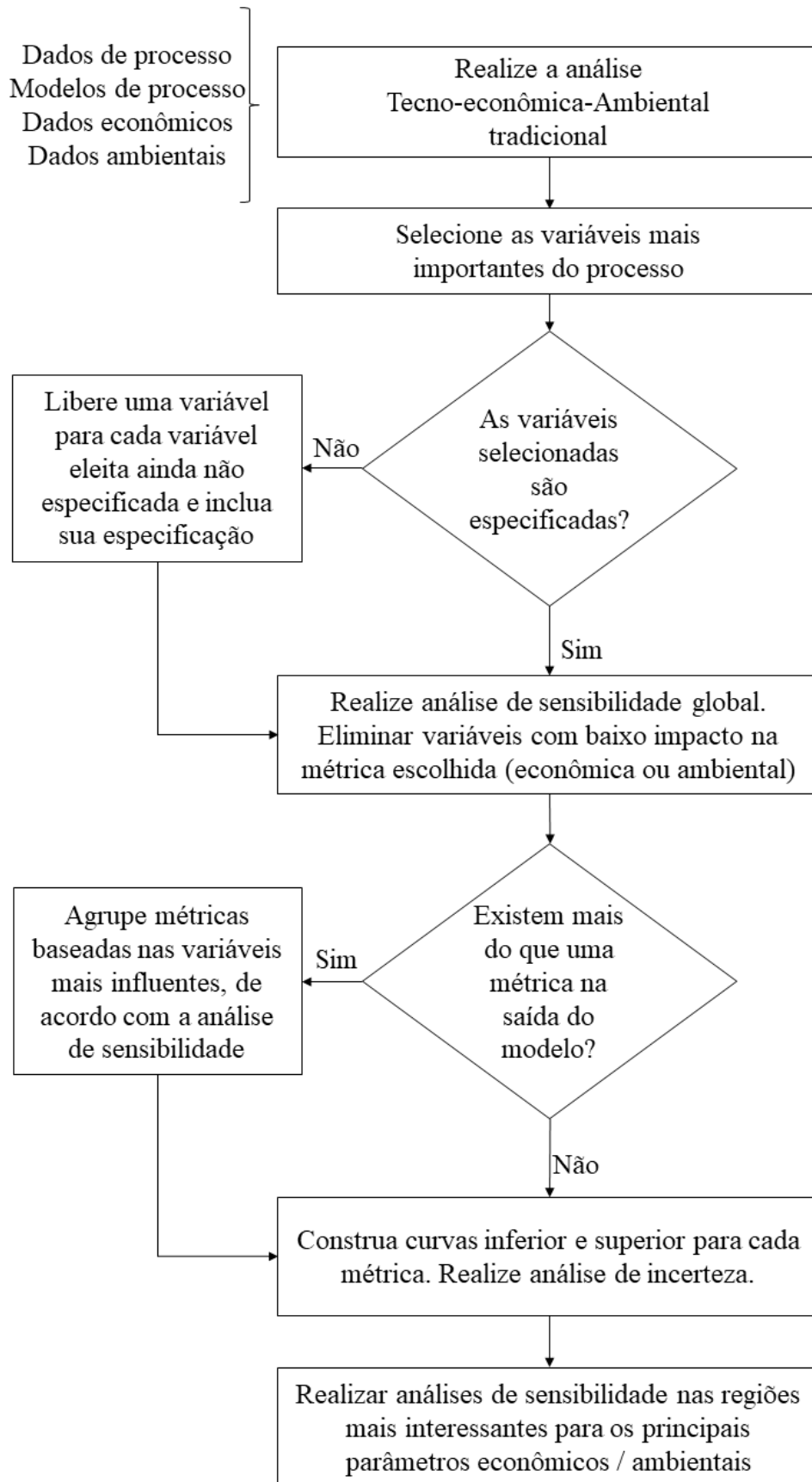


Figura 9 – Principais etapas da análise tecno-econômico-ambiental reversa (ATEAR) para construir as superfícies iso-econômicas e iso-ambientais.

Na prática, recomenda-se que essa metodologia deva ser implementada em simuladores orientados a equações, evitando loops de convergência externos. As avaliações de impactos tecno-econômicos e de ciclo de vida são resolvidas simultaneamente com o restante das equações de modelagem dos processos (ou seja, propriedades termodinâmicas, balanços de massa e energia, etc.). Assim, qualquer alteração nos valores das variáveis do processo, métricas ambientais ou econômicas afeta os resultados da simulação como um todo.

Para construir os diagramas tridimensionais da ATEAR, é aplicada a seguinte metodologia. Após a etapa de fixação dos fatores, é definido um conjunto de variáveis *não influente* (\underline{u}_{ni}), que serão mantidas constantes durante todo o procedimento. O restante do conjunto de variáveis, aqui denominado *influyente*, é dividido em duas partições, de acordo com a hierarquia derivada da etapa de priorização do fator: as três variáveis *mais influentes* (\underline{x}_i) e as variáveis *menos influentes*, as demais do conjunto (\underline{x}_{li}). Dentro do conjunto \underline{x}_i , x_{mi} é a variável *mais influente* (de acordo com o método de variância, i.e. priorização de fatores). A isométrica pode então ser representada especificando os dois valores de \underline{x}_i . A solução geral do sistema de equações (incluindo a especificação da métrica) fornecerá o valor correspondente de x_{mi} neste ponto da curva isométrica.

Neste trabalho, o VPL igual a zero foi a métrica econômica. As métricas ambientais foram iguais às do etanol 1G, para delimitar a região ambientalmente viável (ou seja, a pegada do etanol 1G-2G deve ser menor que a do 1G). O etanol 1G é um processo maduro, enquanto o processo 1G-2G ainda não é generalizado na indústria. Portanto, como mencionado anteriormente, em vez de calcular o valor da métrica desejada a partir das variáveis do processo, na ATEAR é especificado o valor desejado da métrica (NPV = 0, por exemplo) e o valor de x_{mi} é calculado. Assim, um diagrama pode ser construído para visualizar as regiões viáveis do processo.

4.2.6.1 Lidando com múltiplas saídas do modelo

Para problemas que combinam vários sistemas de saída única, como no presente estudo de caso, um procedimento de agrupamento pode permitir a compilação das isométricas em um diagrama. Neste trabalho, o algoritmo k-means foi a opção para agrupar os dados, utilizando três centroides. Assim, os indicadores ambientais e

econômicos (isto é, métricas) foram agrupados com base nos efeitos totais determinados pelo método de Sobol (apêndice C).

Como mais de um indicador é considerado simultaneamente em cada grupo, é importante verificar se existe uma métrica dominante, que limita a região viável neste grupo em qualquer condição operacional. Deve-se enfatizar que, como as variáveis \underline{x}_i ainda influenciam as métricas de cada grupo, uma alternância entre métricas dominantes pode ocorrer quando todo o espaço de \underline{x}_i é estendido para plotar o diagrama da ATEAR. Nesse caso, a alteração na métrica dominante pode ser visualizada como um cruzamento das respectivas curvas isométricas. Esse comportamento não seria visível se apenas valores fixos de \underline{x}_i fossem utilizados.

Quando os valores de μ_{ij} e μ_{ij}^* (j são as métricas e i as variáveis em \underline{x}_i) obtidos pelo método de Morris estão próximos, todos os efeitos das variáveis nas métricas são aproximadamente monotônicos, pois as interações não lineares são desprezíveis. Nesse caso, a alteração na métrica dominante pode ser visualizada simplesmente plotando duas curvas isométricas para cada métrica (econômica ou ambiental), correspondendo aos valores máximos e mínimos das métricas em relação ao conjunto \underline{x}_i . Para construir essas curvas, os efeitos de cada variável \underline{x}_i em cada métrica são analisados com base no índice μ_{ij} . Para $\mu_{ij} > 0$, \underline{x}_i deve ser fixado em seu limite inferior (superior) para minimizar (maximizar) a métrica. O oposto é verdadeiro para $\mu_{ij} < 0$.

No entanto, se os valores μ_{ij} e μ_{ij}^* forem significativamente diferentes, de acordo com algum critério definido pelo analista, a não monotonicidade do modelo de saída única deve ser considerada. Observe que, nesse caso, o procedimento de usar os valores de \underline{x}_i no limite de seu intervalo pode falhar, porque os valores extremos das métricas podem não estar localizados nos limites do intervalo de \underline{x}_i .

Consequentemente, um segundo passo deve ser dado, quando o critério de não monotonicidade não é cumprido ou quando ocorre o cruzamento das duas isométricas que restringem a região viável, como segue. Para cada par de métricas, dois scripts são gerados. Ao simular cada script, uma ATEAR é executada. Um design experimental é configurado, com base no design do hipercubo latino, usando as variáveis \underline{x}_i que não são o x_{mi} (esta, calculada de acordo com o procedimento da ATEAR). Para cada vetor linha (\underline{x}_i) que compõe a matriz do planejamento experimental, os scripts são simulados e a diferença entre o x_{mi} obtido, armazenada. Esses valores são usados para construir um

histograma de diferenças. Se essas diferenças forem positivas em todas as situações, mostra-se que, nas condições analisadas, uma métrica sempre limitará a região viável do grupo. Por outro lado, se a distribuição não é constituída de números estritamente positivos, em algumas condições operacionais testadas houve uma alternância entre as métricas que definem a região de viabilidade operacional. Nesse caso, a análise deve incluir as duas métricas.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Análise técnico-econômica

O caso base 1G implementado produz 89,81 L de etanol anidro/tonelada de cana (74,84 m³/h), valor comparável à média das destilarias autônomas existentes no Brasil, 85,2 L/tonelada de cana (JUNQUEIRA et al., 2017). O excedente de energia elétrica após suprir as demandas do processo, de 156,37 MW h⁻¹, é comparável a outros resultados apresentados na literatura (MORAES et al., 2014). A produção integrada de etanol 1G-2G implementada produz 120,92 L/tonelada de cana (100,77 m³/h), com um excedente de energia elétrica de 70,35 MW h⁻¹. Os principais resultados podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14 - Principais resultados da análise técnico-econômica dos casos base 1G e 1G-2G, processando 833 toneladas/h de cana (4 milhões de toneladas por ano).

Parâmetro	1G	1G-2G
Produção de etanol anidro (m ³ /h)	74,84	100,77
Eletricidade (MW)	156,37	70,35
Investimento industrial		
Total (US\$ * 10 ⁶)	324,37	398,58
Recepção da cana de açúcar, extração do caldo e evaporação (%) ^a	14	11
Cogeração (vapor e eletricidade) (%) ^a	31	21
Produção de etanol (fermentação, destilação/desidratação) (%) ^a	16	15
Pré-tratamento e separação do licor de C5 (%) ^a	-	15
Hidrólise enzimática e separação do licor de C6 (%) ^a	-	14
Processamento da fração C5 (%) ^a	-	2
Outros custos (%) ^a	39	22
Custos operacionais anuais (US\$ * 10⁶/ano)	156,63	191,35

^a Percentual investido em relação ao total industrial investido.

Os resultados apresentados para ambos os casos foram diferentes quando comparados à análise técnico-econômica realizada em trabalho anterior (LONGATI et al., 2018). Essa diferença se deve à integração energética através da metodologia *pinch*,

conforme apresentado (ELIAS et al., 2019). No processo 1G, a redução no consumo de vapor produz uma maior parcela de eletricidade excedente. Além disso, o impacto do estágio de cogeração no investimento total diminui. A produção de etanol, no caso 1G-2G, tem um aumento significativo, de 109,9 (LONGATI et al., 2018) para 120,92 L/tonelada de cana-de-açúcar. Isso se deve ao fato de que a redução no consumo de vapor aumenta a fração de bagaço desviada para os estágios 2G, aumentando a produção de etanol, o que está de acordo com as projeções de JUNQUEIRA et al. (2017), entre 116,6 e 121,1 L/tonelada de cana-de-açúcar.

4.3.2 Avaliação do ciclo de vida

As emissões resultantes do processo de etanol 1G foram usadas como valores limiares das métricas ambientais, a serem usadas na ATEAR aplicada ao processo 1G-2G. São obtidos dois produtos, etanol anidro e eletricidade. A Tabela 15 mostra os valores utilizados na alocação energética. No entanto, esses valores são apenas para o caso base. Na análise ATEAR, as condições do processo mudam de acordo com as especificações usadas. Assim, a fração energética alocada é calculada dinamicamente.

Tabela 15 - Saídas da produção de etanol 1G e 1G-2G, em MJ, e fatores de alocação energética do caso base.

	Saída por MJ etanol		Fator de alocação energética dos produtos	
	1G	1G-2G	1G	1G-2G
Etanol	1,00	1,00	0,74	0,88
Eletricidade	0,36	0,13	0,26	0,12

Por exemplo, vamos analisar o processo 1G da Tabela 15. O caso base processa 833 toneladas/h de cana, produzindo 74,84 m³/h de etanol anidro e 156,37 MW de energia elétrica (dados fornecidos na Tabela 14). Considerando o poder calorífico inferior de 28,26 MJ/kg e a densidade 778,24 kg/m³ para o etanol anidro, encontra-se um total de 1,65E6 MJ/h. A energia elétrica, convertida para a mesma base, se obtém 5,63E5 MJ/h. Assim, do total de energia produzida (etanol anidro e eletricidade), 74% corresponde ao etanol e o restante, a eletricidade.

O resultado dos indicadores, usando o método de avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) CML-IA V3.04 (World 2000), pode ser visto na Tabela 16.

Tabela 16 - Indicadores após alocação energética, calculados para a produção de etanol 1G e 1G-2G.

Caso Base	^a GWP100 (*10 ³)	^b AD (*10 ⁶)	^c ODP (*10 ¹⁰)	^d HT (*10 ³)	^e FWAET (*10 ⁴)	^f MAET	^g TET (*10 ⁵)	^h PO (*10 ⁷)	ⁱ AC (*10 ⁵)	^j EU (*10 ⁵)
1G	21,5215	55,9997	22,9522	17,5315	85,1494	17,8565	12,1952	56,1447	48,2620	19,8372
1G-2G	19,9770	51,4911	21,5201	15,4238	78,2303	16,6079	10,4314	56,1509	43,4725	17,9229

^a Potencial de aquecimento global, horizonte de 100 anos, em kg CO₂ eq./MJ etanol

^b Depleção abiótica, em kg Sb eq./MJ etanol

^c Depleção da camada de ozônio, em kg CFC-11 eq./MJ etanol

^d Toxicidade humana em kg 1,4DB eq./MJ etanol

^e Ecotoxicidade da água doce, em kg 1,4DB eq./MJ etanol

^f Ecotoxicidade marinha-aquática, em kg 1,4DB eq./MJ etanol

^g Ecotoxicidade terrestre, em kg 1,4DB eq./MJ etanol

^h Oxidação fotoquímica, em kg C₂H₄ eq./MJ etanol

ⁱ Acidificação, em kg SO₂ eq. /MJ etanol

^j Eutrofização, em kg PO₄⁻³ eq./MJ etanol

Exceto pela oxidação fotoquímica, o processo 1G tem uma maior emissão de poluentes para o meio ambiente que o processo 1G-2G, como pode ser visto na Tabela 16. Esse resultado é esperado, uma vez que a produtividade do etanol é maior no caso 1G-2G, ou seja, mais etanol é produzido com a mesma biomassa. Após análise dos fluxos de massa e energia que compõe o ACV, com base nos parâmetros ambientais retirados do SimaPro, toda contribuição adicional do PO é decorrente da utilização de enzimas celulolíticas.

4.3.3 Análise de sensibilidade global

Mais de 26.000 variáveis de processo estão presentes no modelo de biorrefinaria 1G-2G, onde 1057 são especificadas. Portanto, uma seleção *ad-hoc* inicial de variáveis, com base em conhecimentos anteriores, foi feita para obter um conjunto tratável de variáveis a serem abrangidas pela análise de sensibilidade global. As variáveis de processo escolhidas para este estudo de caso, relacionadas ao reator hidrotérmico de pré-tratamento, foram a fração mássica de sólidos (PSMF), temperatura (PT), conversão de celulose em glicose (PCGC), conversão de celulose em hidroximetilfurfural (PCHC), conversão de hemicelulose em furfural (PHFC) e conversão de hemicelulose em xilose (PHXC). As variáveis relacionadas ao reator de hidrólise enzimática de celulose foram: fração mássica de sólidos (HSMF), tempo de reação (HRT), carga enzimática (HEL) e conversão de celulose (HC). Além disso, duas variáveis foram selecionadas no reator de fermentação da xilose: conversão da xilose (XC) e tempo de reação da xilose (XRT). Uma razão para essa escolha é que essas etapas ainda não estão consolidadas industrialmente,

e as informações fornecidas pela ATEAR podem ser úteis para as equipes de P&D que trabalham nesses processos. Todas as siglas são em língua inglesa.

A ASG foi realizada para 11 saídas do modelo, onde dez são métricas ambientais e uma é econômica. A métrica econômica foi o NPV enquanto as ambientais foram os indicadores do CML-IA. A análise de sensibilidade foi dividida em duas etapas. A primeira, fixação de fatores, foi realizada pelo método de efeitos elementares padronizados. A segunda etapa, priorização de fatores, foi realizada usando método baseado em variância. Nos dois casos, o intervalo utilizado para cada variável selecionada é apresentado na Tabela 17. Os intervalos foram selecionados de acordo com os limites operacionais ou físicos de cada uma das variáveis.

Tabela 17 - Intervalos das variáveis de processo utilizadas na construção das superfícies isoeconômicas e isoambientais.

Variáveis	unidade	Limite inferior	Limite superior
HSMF	-	0,10	0,20
HEL	FPU/ g celulose	10,00	20,00
HRT	h	12,00	96,00
HC	-	0,60	0,90
XC	-	0,60	0,90
XRT	h	5,00	10,00
PSMF	-	0,10	0,15
PT	K	458,15	468,15
PCGC	-	0,05	0,15
PCHC	-	0,0005	0,001
PHXC	-	0,45	0,55
PHFC	-	0,01	0,10

O método de Morris foi aplicado com um número de níveis igual a 8 ($p=8$, tipicamente entre 4 e 8, CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI (2007)) e usando $r=300$, ou seja, foram realizado 300 cálculos de efeitos elementares por fator ($k = 12$) por saída do modelo. O custo computacional total é de $r * (k + 1)$ avaliações do modelo. O número de trajetórias (300) foi maior do que o normalmente encontrado na literatura (normalmente entre 10 e 70, CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI (2007) e RUANO et al. (2012)). O número de trajetórias foi escolhido suficientemente grande para garantir uma proteção contra erros do tipo II, ou seja, classificando uma variável como não-influente quando na verdade possui impacto significativo sobre a saída do modelo (SALTELLI et al., 2007). Outros trabalhos encontrados na literatura utilizaram mais do

que 100 trajetórias. PETERSEN; KRISTENSEN; KNUDSEN (2019) apresentam alguns estudos relatados na literatura utilizando $r > 100$ para a construção de modelos de energia, por exemplo.

Os efeitos elementares padronizados (SEE) e seus valores absolutos médios (μ^*) foram utilizados para selecionar quais variáveis têm pouco efeito nas saídas do modelo. A Tabela 18 mostra os valores médios (μ) dos efeitos elementares padronizados obtido pela Eq. 4.2, enquanto a Tabela 19, o valor absoluto(μ^*), obtido pela Eq. 4.3. A Tabela 20 mostra σ normalizado, calculado pela Eq. 4.4.

Tabela 18 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	Métrica										
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	AC	EU	GWP100	PO	NPV
HSMF	-0,13	-0,18	-0,21	-0,18	-0,19	-0,23	-0,14	-0,13	-0,05	0,12	-0,11
HEL	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,22	0,26	0,36	0,89	-0,83
HC	-0,66	-0,60	-0,58	-0,63	-0,63	-0,57	-0,65	-0,66	-0,66	-0,39	0,41
HRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,26
XC	-0,38	-0,35	-0,29	-0,34	-0,35	-0,26	-0,33	-0,33	-0,36	-0,14	0,14
XRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02
PSMF	-0,59	-0,66	-0,69	-0,64	-0,64	-0,71	-0,61	-0,58	-0,53	-0,01	0,01
PT	-0,11	-0,09	-0,11	-0,10	-0,10	-0,11	-0,10	-0,10	-0,09	-0,01	-0,01
PCGC	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,11	-0,10	-0,14	-0,14	-0,16	-0,20	0,21
PCHC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PHXC	-0,19	-0,17	-0,19	-0,19	-0,18	-0,20	-0,19	-0,19	-0,18	-0,07	0,07
PHFC	0,06	0,05	0,02	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03	0,05	-0,01	0,02

Tabela 19 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ^* é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	Métrica										
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	AC	EU	GWP100	PO	NPV
HSMF	0,15	0,18	0,21	0,18	0,19	0,23	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11
HEL	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,22	0,26	0,36	0,89	0,83
HC	0,66	0,60	0,58	0,63	0,63	0,57	0,65	0,66	0,66	0,39	0,41
HRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
XC	0,38	0,35	0,29	0,34	0,35	0,26	0,33	0,33	0,36	0,14	0,14
XRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
PSMF	0,59	0,66	0,69	0,64	0,64	0,71	0,61	0,58	0,53	0,06	0,06
PT	0,11	0,09	0,11	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10	0,09	0,01	0,01
PCGC	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,14	0,14	0,16	0,20	0,21

PCHC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PHXC	0,19	0,17	0,19	0,19	0,18	0,20	0,19	0,19	0,18	0,07	0,07	
PHFC	0,06	0,05	0,02	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03	0,05	0,01	0,02	

Tabela 20 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 1) do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade σ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	Métrica											
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	AC	EU	GWP100	PO	NPV	
HSMF	0,15	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17	0,15	0,15	0,14	0,07	0,07	
HEL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,04	0,11	0,11	
HC	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	
HRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	
XC	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,02	0,02	
XRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PSMF	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,06	0,07	0,08	
PT	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
PCGC	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	
PCHC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PHXC	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	
PHFC	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	

Os valores negativos de μ na Tabela 18 informam que o aumento do valor da variável diminui o valor da saída do modelo. No entanto, esse comportamento deve ser analisado em conjunto com a Tabela 19. Se o modelo não for monotônico, alguns parâmetros populacionais μ podem apresentar valor próximo de zero, pois seus efeitos elementares positivos e negativos se cancelam, ocasionando uma leitura incorreta do parâmetro. Comparando os dados na Tabela 18 e Tabela 19, pode ser visto que a maioria dos parâmetros calculados apresentam um comportamento monotônico em relação à variável de saída uma vez que os valores são essencialmente iguais. Entretanto, alguns parâmetros não apresentam esse comportamento, por exemplo, o efeito de PSMF no valor presente líquido. O fato de μ ser menor que μ^* indica um comportamento não monotônico e que alguns valores calculados para o efeito elementar foram cancelados.

Como pode ser visto na Tabela 20, os valores de desvio padrão σ são baixos para quase todas as variáveis, indicando a ausência de interações ou não linearidades. No

entanto, existe uma indicação de que a fração mássica de sólidos no pré-tratamento e no reator de hidrólise possuem um pequeno efeito não linear, ou interação com outras variáveis. Este ponto pode ser confirmado após uma análise por um método mais robusto, como o de Sobol.

A seleção de variáveis para o segundo passo (priorização de fatores) foi realizada com base na Tabela 19 e Tabela 20. Alguns autores sugerem que o método Sobol deve ser aplicado a um máximo de 9 variáveis de entrada (DELLINO; MELONI, 2015; IOOSS; LEMAÎTRE, 2015). Assim, as variáveis que tiveram pouco ou nenhum efeito em todas as métricas simultaneamente foram definidas invariantes, no valor padrão. Esse critério é importante, como ilustra o efeito da HRT nas métricas, por exemplo. O tempo de reação da hidrólise não afeta as métricas ambientais. No entanto, tem efeito não negligenciável sobre o NPV. As variáveis PCHC, XRT e PHFC foram fixadas nos valores padrão, devido aos seus menores efeitos nas métricas ambientais e econômicas.

Após a etapa de triagem, foi utilizado um método para ordenar os fatores de acordo com o efeito na variância incondicional do modelo (priorização de fatores). O método de Sobol foi utilizado nesta etapa com $N = 1200$ e $k = 9$. A matriz da amostra foi gerada de acordo com o procedimento descrito no apêndice C. O custo computacional dos índices total e de primeira ordem de Sobol é composto por $N + N$ avaliações do modelo para as matrizes A e B mais k vezes o vetor de saída correspondente à matriz C_i , ou seja, o custo total da avaliação do modelo é $N(k + 2)$. As Tabela 21 e Tabela 22 mostram os resultados obtidos pelo método Sobol para os efeitos principais e totais, respectivamente.

Tabela 21 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 2) do caso base. Índice de primeira ordem de Sobol (S_i), seguindo SALTELLI et al. (2010) normalizado pela variância da amostra.

Variável	Métricas											
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	AC	EU	GWP100	PO	NPV	
HSMF	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	
HEL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,07	0,11	0,76	0,68	
HC	0,43	0,35	0,34	0,39	0,39	0,32	0,41	0,42	0,41	0,15	0,16	
HRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	
XC	0,14	0,12	0,08	0,12	0,12	0,07	0,10	0,10	0,13	0,02	0,02	
PSMF	0,34	0,43	0,46	0,39	0,39	0,49	0,35	0,32	0,27	0,00	0,00	
PT	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	
PCGC	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	
PHXC	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	

Tabela 22 - Resultados da análise de sensibilidade (etapa 2) do caso base. Índice total de Sobol (S_{ti}) seguindo SALTELLI et al. (2010), normalizado pela variância da amostra.

Variável	Métricas											
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	AC	EU	GWP100	PO	NPV	
HSMF	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,07	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	
HEL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,07	0,11	0,76	0,68	
HC	0,43	0,35	0,34	0,39	0,39	0,32	0,41	0,42	0,41	0,15	0,17	
HRT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	
XC	0,14	0,12	0,08	0,12	0,12	0,07	0,10	0,10	0,13	0,02	0,02	
PSMF	0,35	0,44	0,47	0,40	0,40	0,50	0,36	0,33	0,28	0,00	0,00	
PT	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	
PCGC	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	
PHXC	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,01	0,00	

O efeito principal indica quanto a variância da saída poderia reduzir, em média, se X_i pudesse ser fixa, qualquer que seja a força das interações do modelo (SALTELLI et al., 2007). A partir dos resultados da análise de sensibilidade, os indicadores são agrupados para facilitar a visualização gráfica da técnica ATEAR. A técnica *k-means* (pacote scikit-learn do Python) foi utilizada para agrupar indicadores semelhantes em conjuntos, conforme os resultados da Tabela 22. O procedimento de agrupamento foi realizado utilizando 3 centróides, i.e., o algoritmo agrupou os indicadores em 3 conjuntos. As coordenadas dos centróides são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Coordenadas dos centróides da análise *K-means*.

	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3
PSMF	0,004	0,443	0,330
PT	0,000	0,010	0,010
PCGC	0,045	0,012	0,021
PHXC	0,005	0,034	0,034
HSMF	0,015	0,052	0,023
HEL	0,724	0,000	0,056
HC	0,158	0,357	0,417
XC	0,020	0,101	0,119
HRT	0,033	0,000	0,000

O primeiro grupo é composto pelos indicadores NPV e PO. Neste grupo, a carga enzimática e a conversão, ambas na etapa da hidrólise, são as variáveis com o maior impacto, que explicam pelo menos 85% da variância total de saída. O segundo grupo é composto pelos indicadores ODP, HT, FWAET, MAET e TET. A fração mássica de sólidos no pré-tratamento e a conversão no reator de hidrólise explicam, pelo menos, 79% da variação incondicional. E, finalmente, o terceiro grupo, composto pelos indicadores ambientais AD, EU, AC e GWP100. Embora apresente comportamento semelhante ao grupo dois, a carga enzimática (fator que mais impacta o grupo 1) é uma das variáveis mais importantes nesse grupo.

No primeiro grupo, a carga enzimática (HEL) explica mais de 68% da variância do valor presente líquido (os valores da Tabela 21 e Tabela 22 foram normalizados pela variância da amostra). O segundo maior efeito é a conversão de celulose em glicose (HC), explicando 16% da variância da métrica. O tempo de reação da hidrólise (HRT) explica outros 7% da variância. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por LONGATI et al. (2018), onde foi realizado uma análise de sensibilidade local, considerando somente a métrica NPV. No entanto, os autores não estudaram os efeitos das variáveis presentes no pré-tratamento. Identificou-se que a conversão de celulose em glicose no reator de pré-tratamento tem influência no NPV, explicando cerca de 5% da variância. A conversão da xilose e fração mássica de sólidos no reator de hidrólise foram as variáveis do processo que completaram a explicação da variância do valor presente líquido, de acordo com o resultado apresentado por LONGATI et al. (2018). No mesmo grupo, a PO teve a maior parte de sua variação explicada pelas mesmas variáveis principais que explicam a variação do NPV, exceto pelo tempo de reação da hidrólise, que não possui influência.

Esse comportamento ocorre devido à relação entre enzimas e o indicador PO. A maior parte da contribuição para o potencial de oxidação fotoquímica está relacionada à produção de enzimas, de acordo com o inventário da análise do ciclo de vida IACV, retirado do SimaPro 9.0. Devido a esse fato, a produção de etanol 1G-2G possui um potencial de PO maior que o etanol 1G, como pode ser observado na Tabela 16.

Cabe destacar que a fração de bagaço desviada para a cogeração não é fixa, uma vez que deve atender à demanda de energia do processo para maximizar a produção de etanol. Consequentemente, o valor desviado está relacionado às condições do processo.

Por exemplo, impor uma alta fração de sólidos no pré-tratamento implica em um menor fluxo de bagaço enviado à cogeração.

O processo 1G produz uma quantidade total de energia (na forma de etanol e bioeletricidade excedente) de $2,2 \times 10^6$ MJ/h, enquanto o processo 1G-2G produz $2,4 \times 10^6$ MJ/h. A fração da energia total atribuída ao etanol é de 74,5% e 88,0% para os processos 1G e 1G-2G, respectivamente. Desde que a alocação energética foi adotada pela ACV, de um modo geral, há uma diminuição nos impactos ambientais quando a quantidade de etanol produzido aumenta (ou seja, ao comparar 1G-2G com 1G de etanol). Isso pode ser observado especialmente para os grupos 2 e 3. A única exceção é a PO, devido à contribuição aos impactos ambientais decorrente do processo de produção das enzimas celulolíticas. A Tabela 18 corrobora essas informações, pois o índice de sensibilidade do PSMF é negativo.

Vale ressaltar que as simulações da etapa de geração de energia elétrica já incluem a eficiência do ciclo Rankine, enquanto o conteúdo energético da corrente de etanol será liberado nas máquinas de ciclo Otto, cuja eficiência não é considerada nesta análise do “berço ao portão”. Portanto, mesmo que a energia total produzida aumente quando o processo 2G estiver integrado ao 1G, o trabalho disponível deixando o sistema no “portão” não aumentará. Uma análise de exergia apontaria esse fato, mas está fora do escopo do trabalho. Nesse sentido, a alocação energética, embora seja muito comum na literatura, pode não ser uma escala justa.

Torna-se claro, então, que a Tabela 18 fornece informações valiosas sobre as relações entre a variável de entrada e a saída do modelo. O aumento no fluxo de bagaço disponível nos estágios 2G é diretamente proporcional ao aumento na produção de etanol da biorrefinaria.

Embora o IACV seja baseado em balanços de massa lineares, a correlação que está presente entre as variáveis dificulta a obtenção de qualquer resultado sem o ASG. A métrica PO suporta esta afirmação. Em contraste com outros indicadores, a pegada PO do etanol é mais influenciada pelas variáveis de processo relacionadas ao VPL (uma métrica econômica) do que pelas relacionadas a todas as outras métricas ambientais. Comparando as diferenças entre os inventários de etanol 1G e 1G-2G, é perceptível que a maior contribuição vem da carga enzimática. Ou seja, para a mesma quantidade de cana

processada, um aumento na carga enzimática é diretamente proporcional ao aumento do indicador PO.

Além de identificar as variáveis mais influentes, a ASG também indica aquelas que não têm efeito significativo na variância da métrica. O índice de efeito total é responsável por toda a contribuição para a variância do produto devido a x_i , isto é, efeitos de primeira e ordem superior (devido a interações) (SALTELLI et al., 2010). Portanto, um $S_{ti} = 0$ implica que x_i não é influente. Por exemplo, o tempo de reação no reator de xilose (XRT) ou na conversão de celulose em hidroximetilfurfural (PCHC) não tem influência em nenhuma métrica ambiental ou econômica (dentro da faixa estudada). No entanto, no que diz respeito ao PCHC, é conhecida a influência dos inibidores na hidrólise e na cinética da fermentação. A falta de influência, neste caso, reflete a falta de capacidade preditiva dos modelos utilizados nas simulações. Como o PCHC não tem efeito direto em nenhuma das métricas escolhidas, seu valor deve ser limitado apenas por sua influência na cinética da hidrólise e fermentação, o que não foi considerado nas simulações atuais. Portanto, em relação à métrica de PCHC, a análise poderia ser focada apenas nas etapas de hidrólise e fermentação. Esse fato deve ser levado em consideração pelo engenheiro do processo, sob pena de derivar conclusões erradas. Em resumo, é indispensável uma verificação cruzada das respostas da análise de sensibilidade, com base no conhecimento da fenomenologia dos processos.

A diferença $S_{ti} - S_i$ é uma medida da interação de X_i com outros parâmetros (SALTELLI et al., 2007). Após a análise dos dados na Tabela 21 e Tabela 22, não há nenhuma interação significativa entre todas as variáveis selecionadas para a análise de sensibilidade em cada métrica, uma vez que a diferença entre S_{ti} e S_i é negligenciável.

Após a realização da ASG, foi possível identificar as principais variáveis do processo e descartar as com menos impacto nas métricas selecionadas. Essas últimas terão seus valores fixados com base nos requisitos do processo, e não com base em razões econômicas ou ambientais.

4.3.4 Análise técnico-econômico-ambiental reversa

A análise técnico-econômico-ambiental reversa (ATEAR) foi realizada para os três grupos de forma independente, seguindo a ideia de delimitar o espaço viável usando diagramas bidimensionais.

Os valores limiares para as métricas ambientais do caso base foram definidos com base no indicador ambiental da produção de etanol 1G e a viabilidade tecno-econômica foi realizada impondo o valor presente líquido nulo (VPL = 0).

De acordo com a Tabela 22, duas variáveis de processo (HEL e HC) explicam pelo menos 85% da variância de saída do grupo 1. No entanto, a terceira variável é diferente entre os membros do grupo (PCGC para PO e HRT para NPV). Assim, para delimitar uma região viável, foi realizado o seguinte procedimento. Como o PCGC também teve efeito significativo no VPL (é a quarta variável mais influente), as sub-figuras da Figura 10 são para uma conversão de celulose em glicose no reator de pré-tratamento de 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. Os valores superior e inferior para as curvas isométricas foram construídos considerando os demais parâmetros influentes, incluindo a HRT, com base nas informações Tabela 18 e Tabela 22. Como mencionado, a Tabela 18 indica se a variável é direta ou indiretamente proporcional à saída do modelo (métricas econômicas ou ambientais). A Tabela 22, por sua vez, indica, em ordem de prioridade, quais variáveis têm a maior participação na variância incondicional de cada métrica. Dessa forma, duas curvas foram construídas na Figura 10 (para cada indicador, NPV e PO), representando os limites máximo e mínimo das métricas. Os valores utilizados para construir essas curvas são mostrados na Tabela 24, com base nos limites da Tabela 17.

Tabela 24 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 1.

Variáveis	Métrica			
	PO		NPV	
	Superior	Inferior	Superior	Inferior
HRT (h)	-	-	12	96
XC	1,00	0,40	1	0,40
HSMF	0,10	0,20	0,10	0,20
PHXC	0,55	0,45	-	-

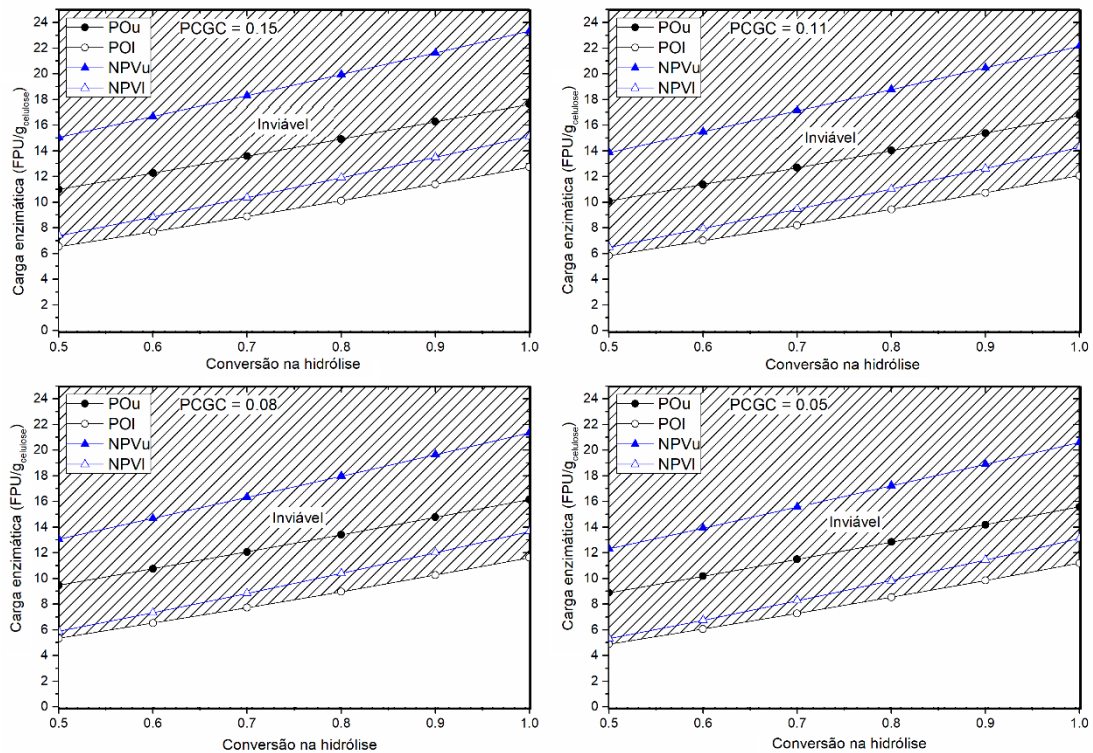


Figura 10 – Carga enzimática (FPU/g) em função da conversão no reator de hidrólise. As linhas contínuas são linhas de contorno da superfície isométrica, construídas com base na análise de sensibilidade global. Os diagramas foram construídos para várias conversões de celulose em glicose no pré-tratamento, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. A região viável está abaixo das curvas de nível

A viabilidade econômico-ambiental é representada por toda a região abaixo das curvas de contorno. Como pode ser visto na Figura 10, as curvas isométricas do grupo 1 têm um comportamento linear em relação às variáveis de processo selecionadas pela ASG. A partir da Figura 10, pode-se observar que, na faixa operacional estudada, o NPV não impôs uma limitação à região viável. Também pode ser observado na Figura 10 que o espaço entre as curvas de contorno que representam cada isométrica, nos limites inferior e superior, é proporcional à soma dos impactos das variáveis menos influentes \underline{x}_i (consulte a Tabela 22).

De acordo com a Tabela 22, o grupo 2 é composto pelos indicadores FWAET, HT, MAET, ODP e TET. As três variáveis mais influentes são HC, XC e PSMF. Os limites superior e inferior das curvas isométricas podem ser vistos na Figura 11. Diferentemente do comportamento das variáveis do grupo 1, todas as variáveis têm um efeito proporcional inverso nas métricas ambientais. Dessa forma, as variáveis limites

superior e inferior (Tabela 25) para a construção das curvas isoambientais foram as mesmas.

Tabela 25 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 2.

Variáveis	Métricas	
	Inferior	Superior
HSMF	0,20	0,10
PHXC	0,55	0,45
PCGC	0,15	0,05
PT (K)	468,15	458,15

O mesmo procedimento para identificar o espaço viável realizado no grupo um foi aplicado ao grupo dois. As linhas contínuas da Figura 11 são para conversão de xilose de 1, 0,8, 0,6 e 0,4. Cada curva de contorno é calculada impondo o valor da métrica igual ao do processo 1G.

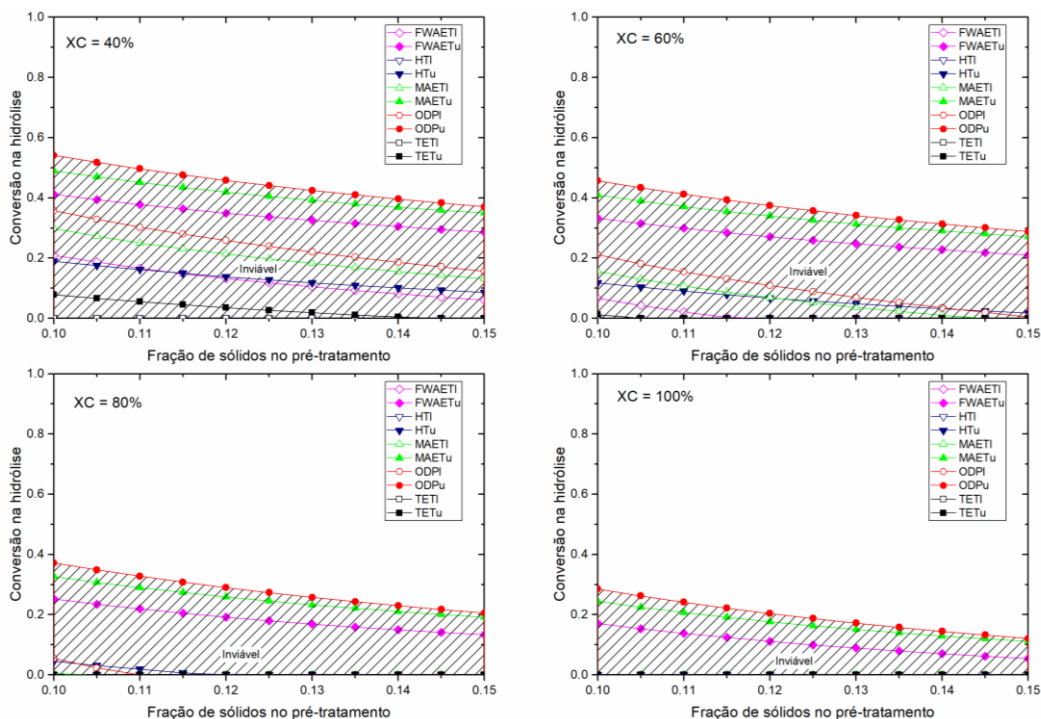


Figura 11 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e 0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 2, de acordo com os limites superior e inferior de cada indicador. A região ambiental viável está acima das curvas de nível (ou seja, onde o indicador ambiental de 1G-2G é igual a 1G).

A Figura 11 é composta de duas curvas para cada indicador (limites inferior e superior, com base na Tabela 25). Assim, existem 10 curvas por diagrama. No entanto, nota-se que, especialmente quando a especificação imposta é no limite inferior, as curvas iso-ambientais estão no plano de conversão do reator de hidrólise igual a zero. Isso significa que, para cada indicador iso-ambiental nessas condições, o processo é viável em toda a faixa de conversão.

Além disso, deve-se notar que o indicador ODP, nas especificações superiores, limita a região viável nas condições operacionais estudadas. Em contraste ao comportamento do grupo 1, as curvas de contorno não são estritamente lineares. Esse fato corrobora as informações obtidas na análise de sensibilidade global (Tabela 21 e Tabela 22), que indica uma pequena diferença entre o índice Sobol total e de primeira ordem para a variável PSMF. Além disso, neste caso, é notável o cruzamento de isoambientais, o que indica que a análise do histograma deve ser realizada.

O grupo 3 é composto por métricas ambientais. No entanto, difere do grupo 2 devido à influência da HEL. Os limites utilizados para construir as curvas iso-ambientais inferior e superior são apresentadas na Tabela 26. A análise ambiental reversa, apresentada na Figura 12, foi realizada para as principais variáveis do grupo 3. As linhas de contorno são para conversões no reator xilose de 1, 0,8, 0,6 e 0,4.

Tabela 26 - Valores superiores e inferiores para a análise de incerteza das métricas do grupo 3.

Variáveis	Métricas	
	Inferior	Superior
HEL (FPU /g celulose)	10,00	20,00
PHXC	0,55	0,45
PCGC	0,15	0,05
HSMF	0,20	0,10
PT (K)	468,15	458,15

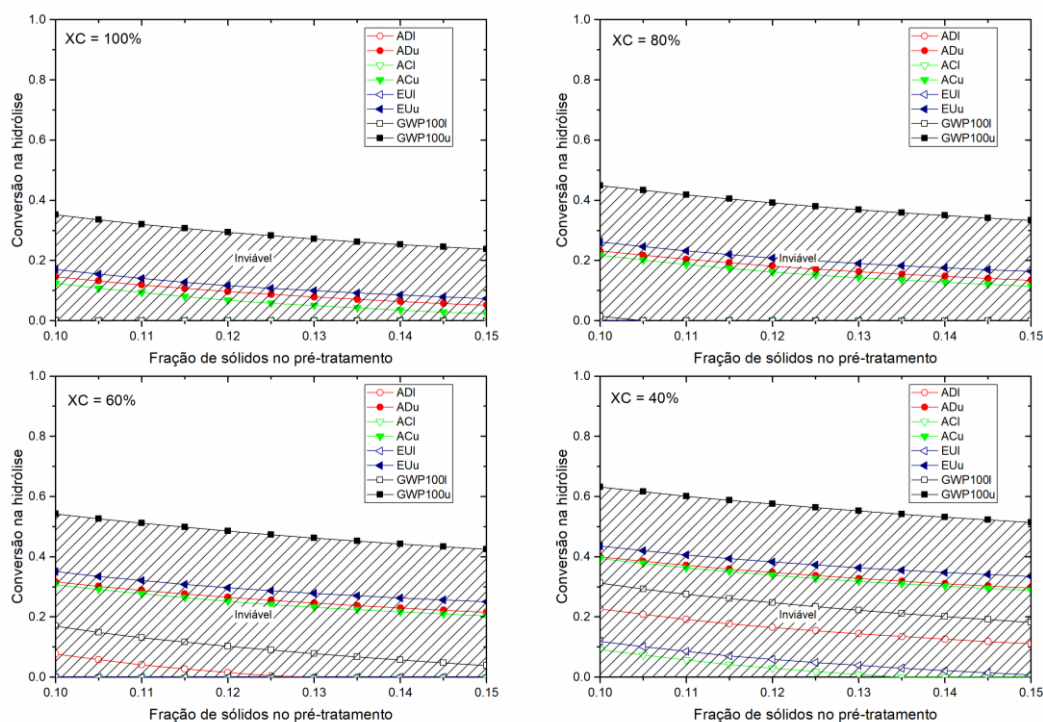


Figura 12 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e 0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 3, de acordo com os limites superior e inferior de cada indicador. A região ambiental viável está acima das curvas de nível (ou seja, onde o indicador ambiental de 1G-2G é igual a 1G).

O grupo 3 apresenta um comportamento semelhante ao grupo 2, conforme o esperado. Para conversões de C5 acima de 80%, apenas as curvas do limite superior restringem o espaço viável. Observe também que as curvas apresentam um comportamento levemente não linear, em relação à variável PSMF, como no grupo 2. Vemos que, sob todas as condições estudadas, a curva do limite superior do GWP100 limitou a região factível.

A partir da análise reversa realizada em cada um dos grupos, os indicadores que limitam os espaços viáveis foram definidos como PO no grupo 1, ODP no grupo 2 e GWP100 no grupo 3. No entanto, não está claro que, sob nenhuma condição, nenhum outro indicador limitará a região viável. Portanto, a validação da métrica limitante foi realizada, conforme descrito na metodologia. Em cada grupo, as métricas escolhidas foram: PO e NPV no grupo 1; ODP e MAET no grupo 2; GWP100 e EU no grupo 3. A variável calculada (x_{mi}) foi HEL para o grupo 1 e HC para os grupos 2 e 3.

A Figura 13 mostra a diferença de carga enzimática entre NPV e PO. A Figura 14 e a Figura 15 mostram a diferença entre a conversão no reator de hidrólise para o grupo 2 e o grupo 3, respectivamente.

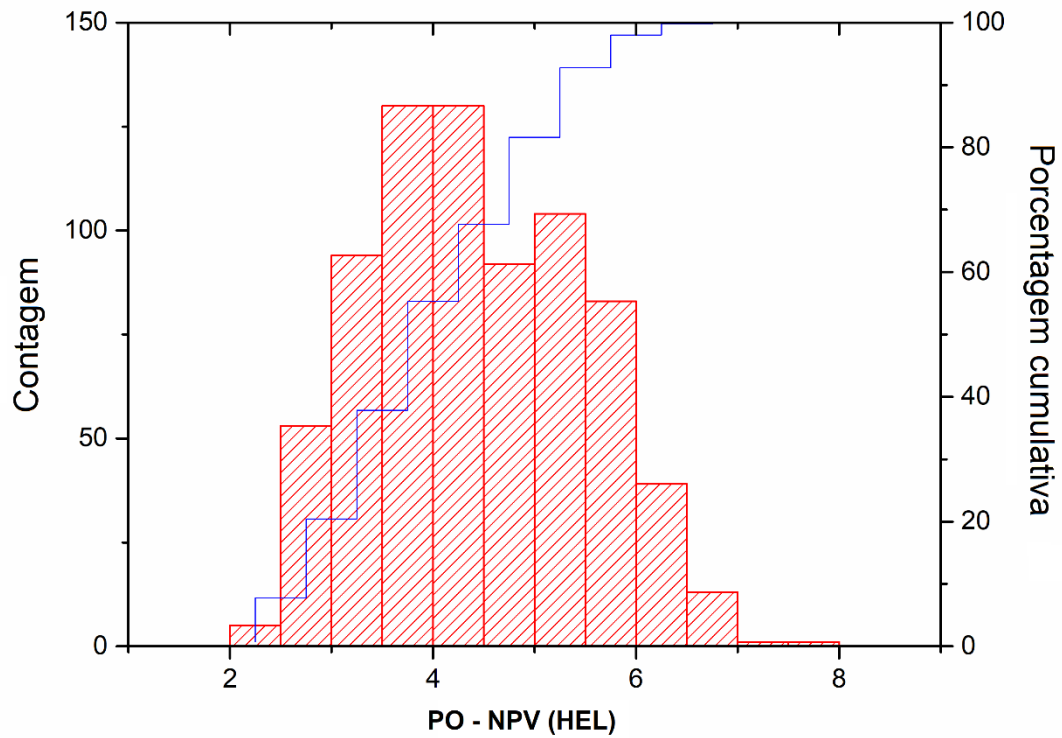


Figura 13 - Distribuição de diferenças de HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados de PO e NPV.

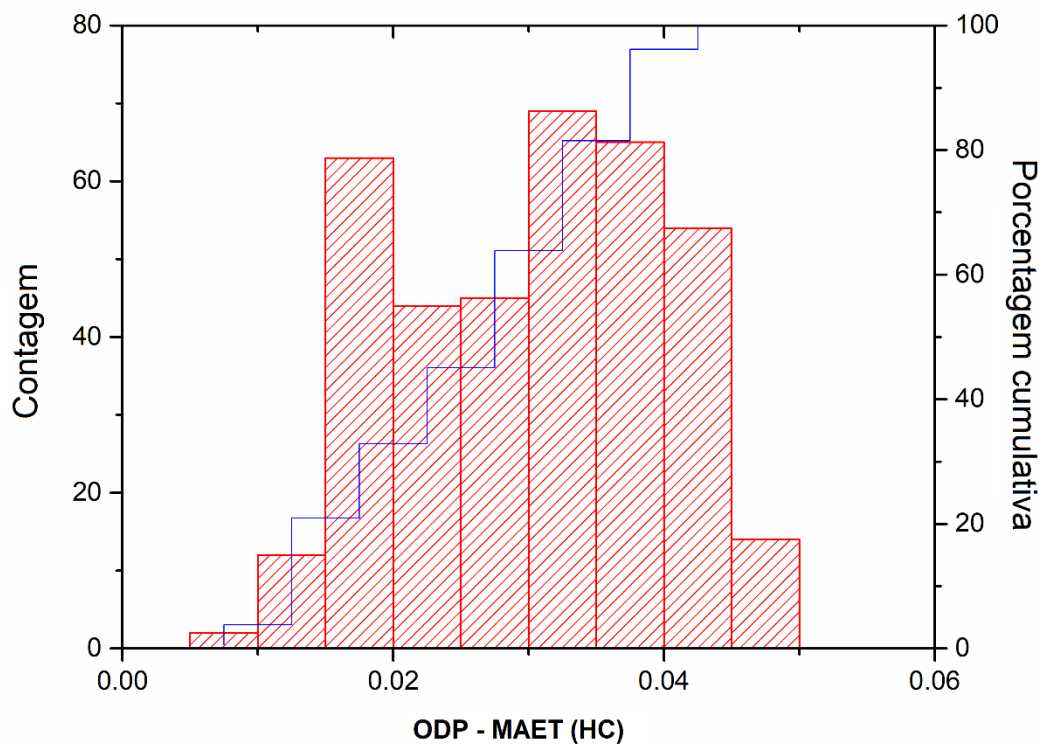


Figura 14 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre os indicadores selecionados ODP e MAET.

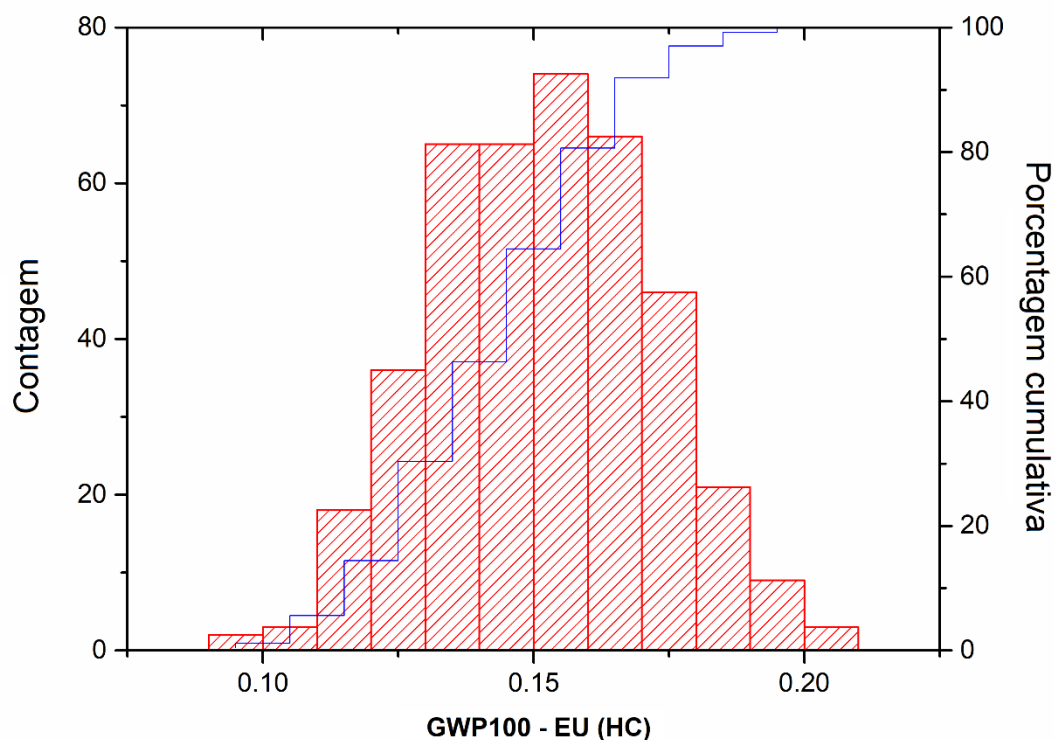


Figura 15 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre o GWP100 e os indicadores selecionados da EU.

Como pode ser visto nas figuras acima, as métricas selecionadas em cada grupo, no intervalo gerado, sempre impõem a viabilidade do sistema, uma vez que a diferença é positiva em 100% das vezes. Em outras palavras, as curvas isométricas da ATEAR para diferentes métricas não se cruzam, para o intervalo de variáveis abrangidas neste estudo.

Uma vez definidos os limites, o próximo passo foi comparar e analisar progressivamente os grupos para definir a região viável, de acordo com as métricas selecionadas na primeira triagem. Como PO, ODP e GWP100 foram as métricas que limitaram a região viável, elas foram selecionadas para os grupos 1, 2 e 3, respectivamente.

O indicador que limita o grupo 2 (ODP) foi plotado juntamente com o indicador que limita o grupo 3 (GWP100) utilizando as três variáveis com maior impacto em ambas as métricas (de acordo com Tabela 22), como pode ser observado na Figura 16. A Figura

17, mostrando a distribuição das diferenças entre as conversões no reator de hidrólise ao impor o GWP100 e o ODP do processo 1G, corrobora essa afirmação.

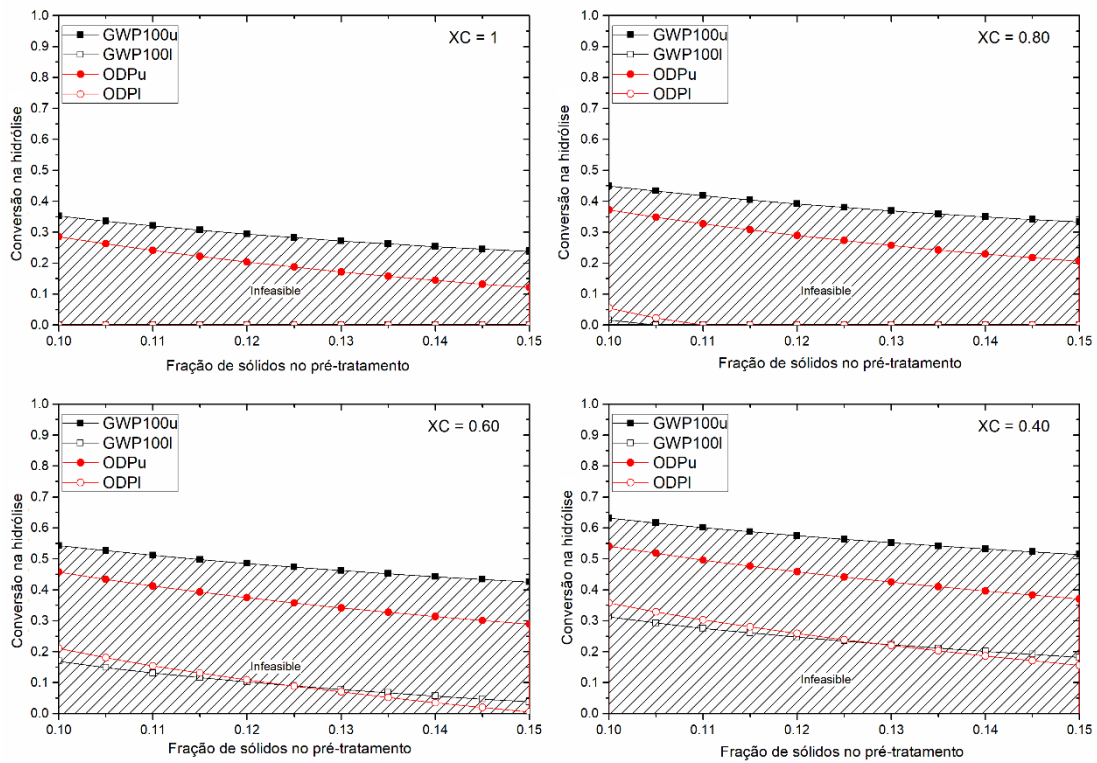


Figura 16 - Conversão no reator de hidrólise em função da fração de massa sólida do pré-tratamento. Os diagramas foram construídos para conversões de xilose de 1,0, 0,8, 0,6 e 0,4. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície iso-ambiental do grupo 2 e do grupo 3 de acordo com o limite superior de cada indicador

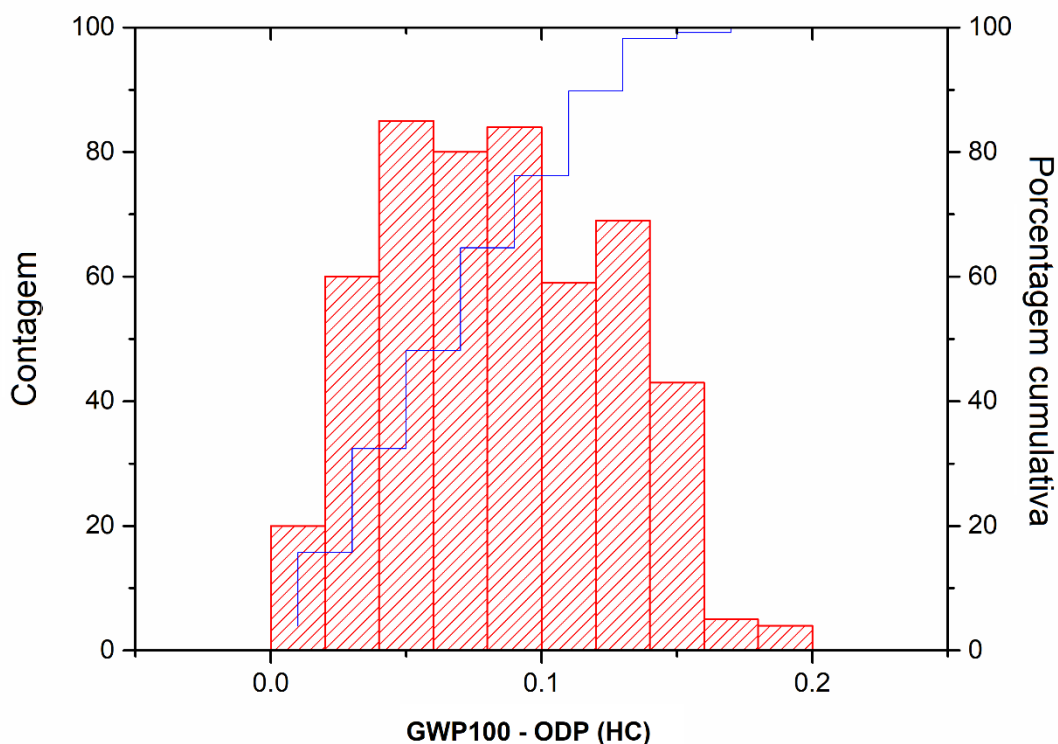


Figura 17 - Distribuição de diferenças de HC calculada entre os indicadores selecionados GWP100 e ODP.

Como pode ser visto na Figura 16 e na Figura 17, o GWP100 sempre limitará a região viável. Desta forma, a última comparação foi entre o GWP100 e o PO (métrica do grupo 1), como apresentado na Figura 18. Entretanto, para permitir a comparação direta entre as duas métricas, em vez da HC ser a resposta do grupo 3, utilizou-se HEL. Para a análise da Figura 18 foram utilizadas as mesmas variáveis de processo para o grupo 3 (GWP100) e para o grupo 1 (PO). Apesar das variáveis utilizadas para construção do diagrama apresentarem impacto significativo para o GWP100 e o PO, conforme Tabela 22, a fração de sólidos no reator de pré-tratamento não tem impacto no PO. Deste modo, a PSMF foi fixada em 0,15 e 0,10, nos limites inferiores e superiores respectivamente. Assim, para garantir a validade da análise, a distribuição de diferenças das cargas enzimáticas impondo o GWP100 e PO do processo 1G (Figura 19) foi realizada com base nos limites superiores e inferiores das métricas (De acordo com a Tabela 22, duas variáveis de processo (HEL e HC) explicam pelo menos 85% da variância de saída do grupo 1. No entanto, a terceira variável é diferente entre os membros do grupo (PCGC para PO e HRT para NPV). Assim, para delimitar uma região viável, foi realizado o

seguinte procedimento. Como o PCGC também teve efeito significativo no VPL (é a quarta variável mais influente), as sub-figuras da Figura 10 são para uma conversão de celulose em glicose no reator de pré-tratamento de 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. Os valores superior e inferior para as curvas isométricas foram construídos considerando os demais parâmetros influentes, incluindo a HRT, com base nas informações Tabela 18 e Tabela 22. Como mencionado, a Tabela 18 indica se a variável é direta ou indiretamente proporcional à saída do modelo (métricas econômicas ou ambientais). A Tabela 22, por sua vez, indica, em ordem de prioridade, quais variáveis têm a maior participação na variância incondicional de cada métrica. Dessa forma, duas curvas foram construídas na Figura 10 (para cada indicador, NPV e PO), representando os limites máximo e mínimo das métricas. Os valores utilizados para construir essas curvas são mostrados na Tabela 24, com base nos limites da Tabela 17.

Tabela 24 pra o PO e Tabela 26 para o GWP100). Esta análise é muito importante uma vez que as variáveis utilizadas para construção da isoambiental do GWP100 não estão na mesma ordem de importância apresentada na Tabela 22.

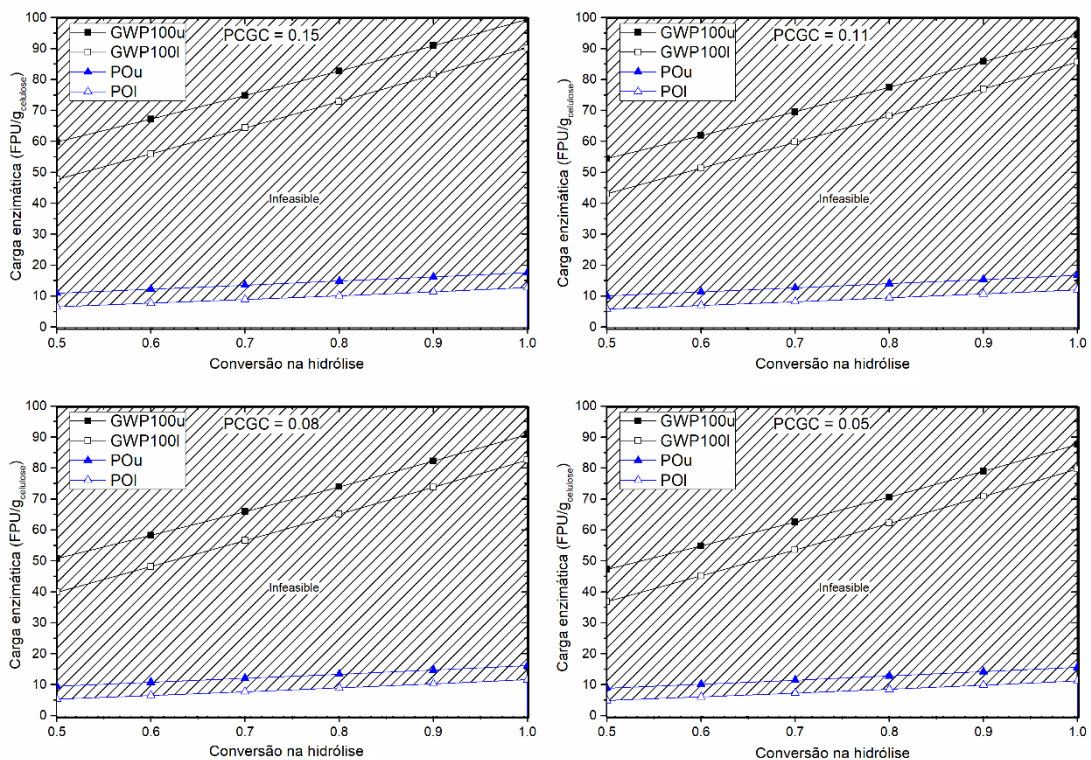


Figura 18 - Carga enzimática (FPU /g) em função da conversão no reator de hidrólise. Os diagramas foram construídos para várias conversões pré-tratamento de celulose em glicose, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. As linhas contínuas são curvas de contorno da

superfície iso-ambiental do grupo 1 e do grupo 3 de acordo com o limite superior e inferior de cada indicador.

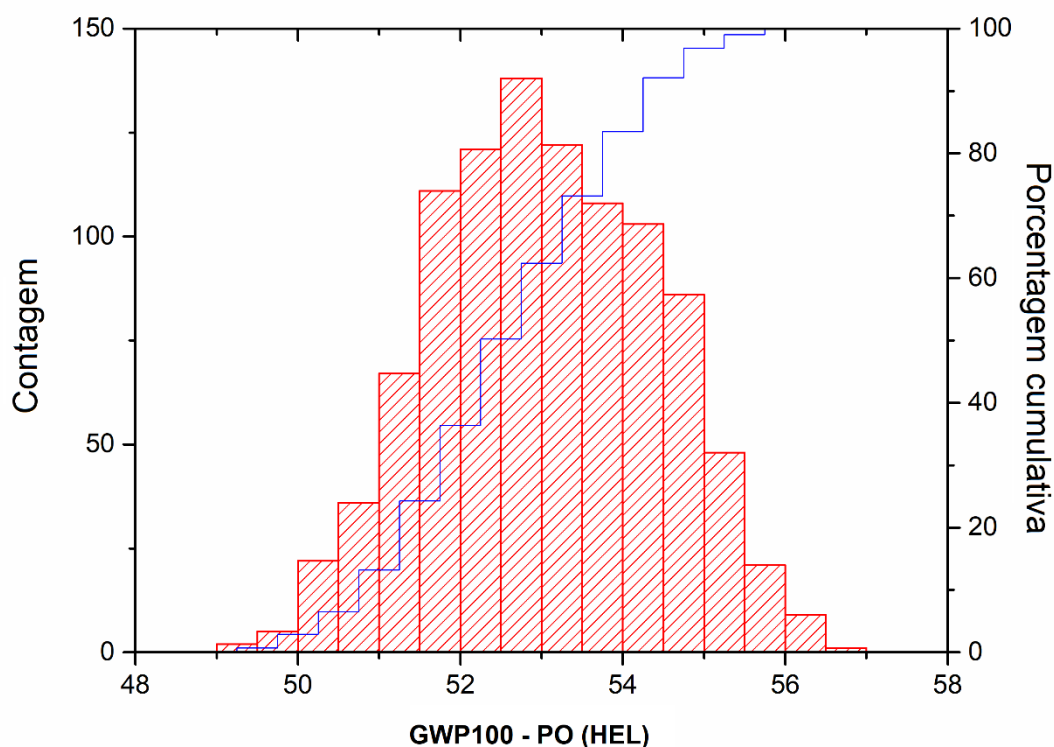


Figura 19 - Distribuição de diferenças HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados GWP100 e PO.

Pode-se observar que o indicador PO limita a região factível sob qualquer condição experimental testada, conforme Figura 18 e Figura 19. Como discutido anteriormente, o aumento do indicador ocorre proporcionalmente com a quantidade de enzimas utilizadas.

Deve ser enfatizado que apenas recentemente foi dada a devida importância à contribuição das enzimas na emissão de poluentes do processo de etanol 1G-2G. Estudos mais aprofundados mostram que as emissões podem variar de maneira significativa de um trabalho para o outro (GERBRANDT et al., 2016; GILPIN; ANDRAE, 2017; HONG et al., 2013; OLOFSSON et al., 2017).

Adicionalmente, pensando em uma economia de baixo carbono foi estudado a relação entre GWP100 e NPV. Pelos motivos citados acima, optou-se por estudar o

comportamento do sistema excluindo a métrica PO. Com estes dados em mente, foi construída análise reversa apresentada na Figura 20 e a distribuição das diferenças apresentada na Figura 21.

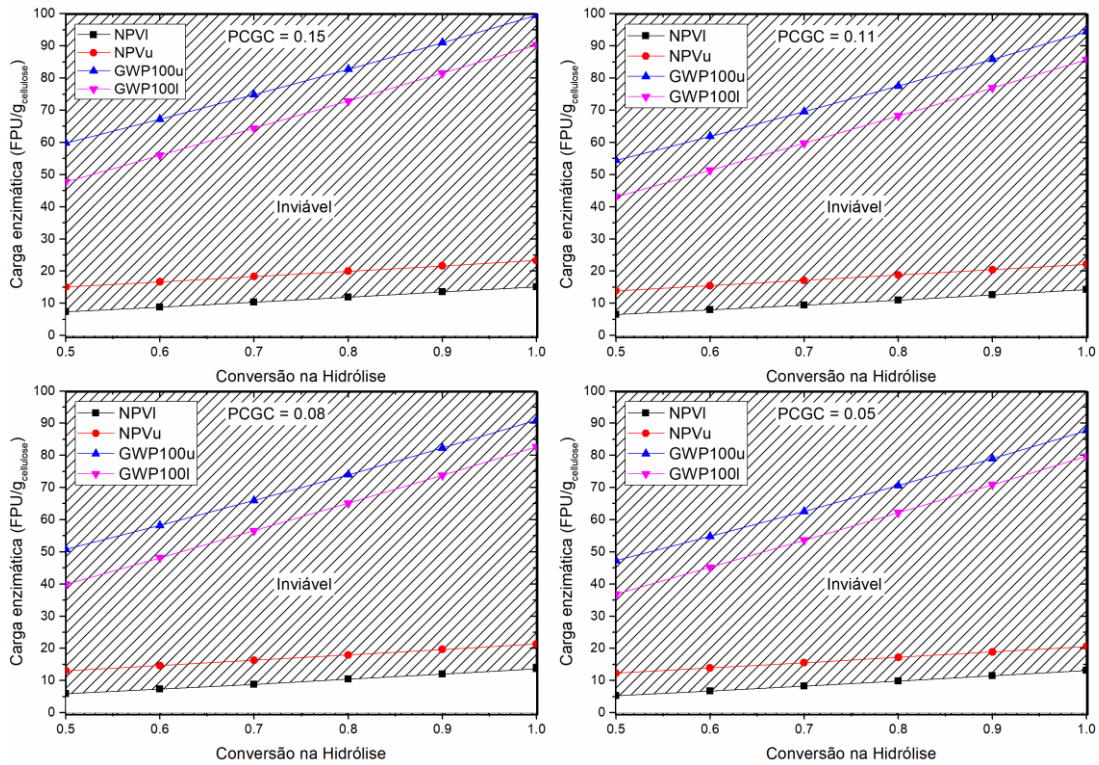


Figura 20 - Carga enzimática (FPU /g) em função da conversão no reator de hidrólise. Os diagramas foram construídos para várias conversões pré-tratamento de celulose em glicose, iguais a 0,15, 0,11, 0,08 e 0,05. As linhas contínuas são curvas de contorno da superfície isoeconômica (NPV) e isoambiental (GWP100) de acordo com o limite superior e inferior de cada indicador.

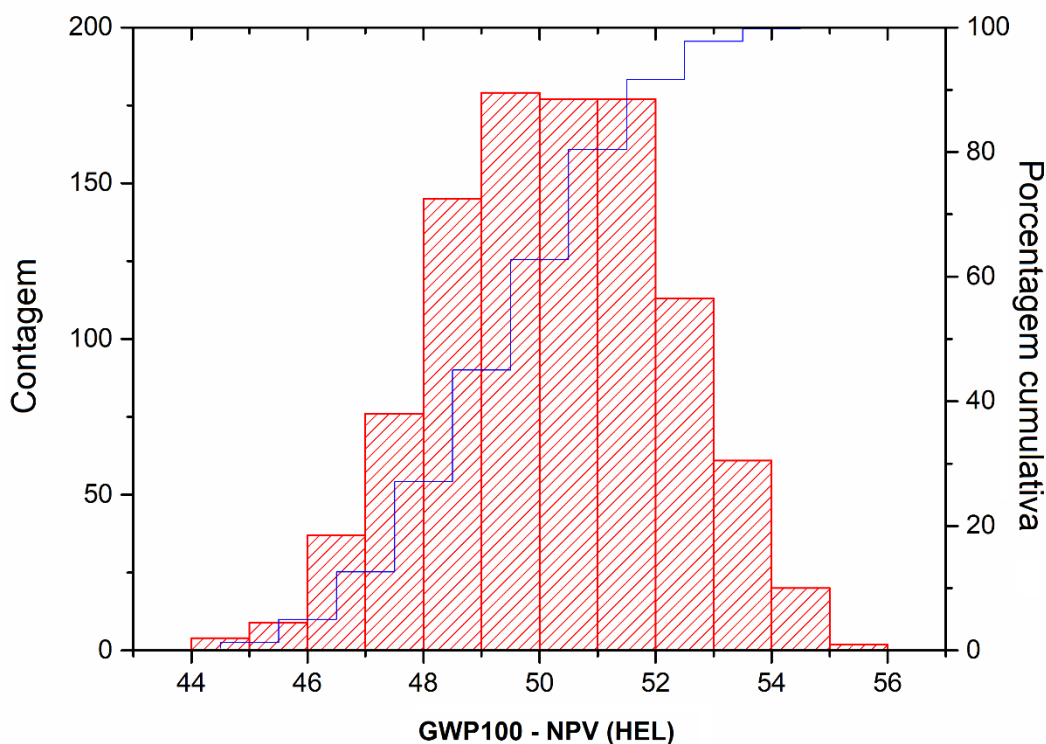


Figura 21 - Distribuição de diferenças de HEL (FPU/g celulose) calculada entre os indicadores selecionados de NPV e GWP100.

Após a retirada do PO da análise, a viabilidade técnico-econômica-ambiental do processo ficou restrita somente a questões econômicas, mensuradas pelo valor presente líquido. A Figura 21 corrobora com esta afirmação, uma vez que as diferenças entre os valores obtidos para a carga enzimática no reator de hidrólise são sempre positivas. Ou seja, atendendo as questões econômicas envolvidas no processo, a viabilidade ambiental é automaticamente alcançada, com excessão do PO.

4.4 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

Neste trabalho, a análise ambiental foi acoplada com a técnico-econômica para fornecer objetivos para as equipes de P&D. A metodologia ATEAR, uma extensão da ATER, foi capaz de identificar as principais variáveis do processo que influenciam o desempenho econômico e ambiental, obter seus valores-limite, proporcionando janelas de viabilidade operacional. Um estudo de caso foi utilizado para demonstrar as capacidades da metodologia: produção de bioetanol 1G-2G usando cana-de-açúcar como

matéria-prima. Um conjunto de doze variáveis de processo foi analisado inicialmente e seu número reduzido utilizando a análise de sensibilidade global. Com essa metodologia, foi construído um diagrama que pode ser usado para obter rapidamente novas metas e orientações para o desenvolvimento do processo. A ATEAR mostrou que, dadas as premissas utilizadas na análise, qualquer processo economicamente viável de 1G-2G terá um GWP100 menor que o processo independente de etanol 1G.

5 UM NOVO OLHAR PARA A AVALIAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA DE BAIXO C - II: ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL DA COFERMENTAÇÃO IN SITU DE ENZIMAS PARA SACARIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA

5.1 INTRODUÇÃO

A biomassa é uma das principais matérias-primas para substituição do petróleo como fonte de carbono para a produção de combustíveis fluidos e produtos químicos na economia neutra em carbono (CHERUBINI, 2010). Material lignocelulósico está disponível em abundância nos processos industriais e agrícolas em todo o mundo. Através do pré-tratamento físico-químico (ALVIRA et al., 2010; RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016; XIMENES et al., 2017) seguido da hidrólise dos principais componentes (celulose e hemicelulose) em açúcares, a biomassa lignocelulósica pode produzir combustível e produtos químicos por rotas bioquímicas (CHERUBINI, 2010; HUANG et al., 2008; LAU et al., 2012).

A hidrólise enzimática é atualmente a técnica mais popular para liberação de açúcares fermentáveis a partir de biomassa lignocelulósica (PEREIRA et al., 2013). É um processo com menor pegada ambiental, pois gera poucos resíduos químicos a serem tratados (MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017). No entanto, as enzimas continuam representando uma parte significativa no custo de produção, por exemplo, de etanol 2G (E2G), embora as celulases comerciais tenham melhorado significativamente seu custo e desempenho na última década (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012).

Esse desafio foi amplamente reconhecido apenas na última década, uma vez que a maioria dos estudos anteriores subestimou significativamente a contribuição dos custos das enzimas para a produção de biocombustíveis (JOHNSON, 2016; KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Apesar de alguns estudos terem indicado que o custo com as enzimas é a maior barreira para a produção do etanol 2G (BRIJWANI; OBEROI; VADLANI, 2010; CHERRY; FIDANTSEF, 2003) outros implicitamente assumiram que o custo é relativamente baixo ou que o custo seria menor com as inovações tecnológicas (ADEN; FOUST, 2009; SCHUBERT, 2006). Outro fator que gerou controvérsias na literatura quanto ao custo das enzimas foi o fato de que os preços eram reportados quase exclusivamente em termos de dólar por galão de biocombustível.

Entretanto, este valor depende de muitos fatores como a biomassa escolhida, carga enzimática utilizada, além do rendimento global do processo de produção do biocombustível (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Desta forma, a contribuição da enzima no custo do etanol varia significativamente de acordo com o trabalho, incluindo US\$0,10/gal (ADEN; FOUST, 2009), US\$0,30/gal (LYND et al., 2008) e US\$0,40/gal (KAZI et al., 2010).

Em geral, denomina-se “celulase” a uma mistura de enzimas (proteínas catalíticas) que inclui: (1) endoglucanases, que atacam aleatoriamente dentro da fibra de celulose, reduzindo rapidamente o comprimento da cadeia do polímero; (2) exoglucanases, que atacam as extremidades de fibras de celulose nas regiões de alta cristalinidade; e (3) beta-glucosidase, que hidrolisa os pequenos fragmentos de celulose (celobiose, um dímero de glicose) em glicose (HUMBIRD et al., 2011). Recentemente, as enzimas LPMOs (do inglês *lytic polysaccharide monooxygenases*) foram descobertas, atuando em sinergismo com a celulase para otimizar a desconstrução da celulose através de mecanismos oxidativos (VILLARES et al., 2017).

A produção de celulases, anexa a plantas de E2G, i.e., *on-site*, é apontada pela literatura como uma opção potencialmente de baixo custo frente à produção fora da planta, i.e., *off-site* (HUMBIRD et al., 2011; JOHNSON, 2016; KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012; MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017). O processo *on-site* elimina etapas de formulação, uma vez que a proteína é enviada diretamente para o reator de sacarificação de biomassa (neste estudo de caso, bagaço de cana). Não há necessidade, portanto, de purificação e estabilização do coquetel enzimático (JOHNSON, 2016). Além disso, a produção *on-site* apresenta vantagem logística, pois dispensa a necessidade de transporte do fabricante para o consumidor e de armazenamento das enzimas por longos períodos “em prateleira”.

Para que a conversão de biomassa em etanol seja economicamente viável é necessário melhorar a eficiência da etapa de produção de enzimas (PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014). As principais fontes de celulases, xilanases e de outras enzimas que degradam a parede celular da biomassa são fungos filamentosos dos gêneros *Trichoderma* e *Aspergillus* (BISCHOF; RAMONI; SEIBOTH, 2016). Uma das alternativas para melhorar a eficiência da etapa de hidrólise é a combinação de diferentes coquetéis fúngicos para obter formulações enzimáticas que não são deficientes em nenhuma das enzimas individuais necessárias para a degradação biomassa (KOVÁCS;

SZAKÁCS; ZACCHI, 2009; PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014; XIMENES et al., 2007).

Celulases são produzidas industrialmente em dois tipos de reatores de cultivo microbiano. Embora sejam cultivos aeróbios, em virtude do jargão técnico da área esses bioprocessos são ainda hoje denominados como “fermentações”: (i) submersa (FS) e (ii) em estado sólido (FES). Ambas as tecnologias têm vantagens e desvantagens (J. ZHUANG et al., 2007; VINIEGRA-GONZÁLEZ et al., 2003). A FES simula o habitat natural dos fungos filamentosos (HÖLKER; LENZ, 2005). Outra vantagem do processo FES é o uso de resíduos agroindustriais (bagaço de cana, farelo de trigo, etc.) como substrato sólido, atuando tanto como fonte de carbono quanto de energia (PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014). Apesar de potenciais vantagens da FES, ainda existem problemas técnicos que limitam sua implementação em larga escala (J. ZHUANG et al., 2007). A transferência de calor e massa é mais difícil na FES que na FS em virtude do substrato sólido (J. ZHUANG et al., 2007). Caso não haja controle adequado, o acúmulo de calor e o declínio da taxa de oxigênio disponível pode cessar a atividade microbiana e, conseqüentemente, a produção de enzimas (J. ZHUANG et al., 2007).

A cocultura de diferentes espécies fúngicas pode melhorar a eficiência dos processos enzimáticos na FES (MAEHARA et al., 2018). A competição ou antagonismo experimentado durante a cocultura aumenta significativamente a produção microbiana de complexos enzimáticos (KOLASA et al., 2014; MARMANN et al., 2014; RABELLO et al., 2014). O cultivo misto possui desempenho superior pois se assemelha ao processo que ocorre na natureza, onde a biodegradação da biomassa lignocelulósica ocorre pela cooperação sinérgica de uma variedade de microrganismos (BADER et al., 2010).

Além das questões econômicas citadas, vários estudos de análise de ciclo de vida (ACV) do E2G apontam que a produção de enzimas contribui significativamente para os impactos ambientais (HONG et al., 2013; KARLSSON et al., 2014; MACLEAN; SPATARI, 2009; OLOFSSON et al., 2017; SLADE; BAUEN; SHAH, 2009). Deste modo, avaliar o impacto ambiental de diferentes rotas para produção industrial de enzimas é de extrema importância. Por isso, a produção *on-site*, em planta de E2G, do coquetel celulolítico por FES, em cocultura dos fungos filamentosos dos gêneros *Trichoderma* e *Aspergillus*, foi escolhida como segundo estudo de caso neste Tese. Pretende-se assim demonstrar o potencial da análise retro-tecnológico-econômico-ambiental aplicada a processo importante para a transição à economia neutra em carbono.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Simulador

Como nos capítulos anteriores, o simulador de processos utilizado no trabalho foi o EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). Como já descrito anteriormente, esse simulador permite a comunicação com outro *software* através do protocolo CAPE-OPEN (SOARES; SECCHI, 2004), rodando assim rotinas que não são apropriadas para simuladores orientados a equações. A linguagem Python foi utilizada em rotinas computacionais para a etapa de *screening* e de análise de sensibilidade global das principais variáveis de processo, através do pacote SALib (HERMAN; USHER, 2017).

5.2.2 Descrição do caso base

O processo descrito neste artigo (Figura 22) considera a planta de produção enzimática integrada ao processo de produção de etanol 1G-2G, isto é, *on-site*. A descrição completa do processo 1G-2G pode ser encontrada em Longati et al. (2018). A análise tecno-econômica-ambiental do processo *on-site* foi baseada nos experimentos descritos por MAEHARA et al. (2018).

A partir dos resultados experimentais obtidos por aqueles autores, foi escolhida a combinação de duas cepas, *Aspergillus niger* 3T5B8 e *Trichoderma reesei* Rut-C30, para a produção de celulase. A solução enzimática utilizada na hidrólise é composta pelas enzimas produzidas pelos dois fungos. Os modelos utilizados na simulação da produção do coquetel enzimático são em sua maioria balanços de massa, com balanços de energia sendo adicionados quando necessário, uma vez que este estudo tem como escopo uma análise preliminar de viabilidade econômica e de impacto ambiental do processo.

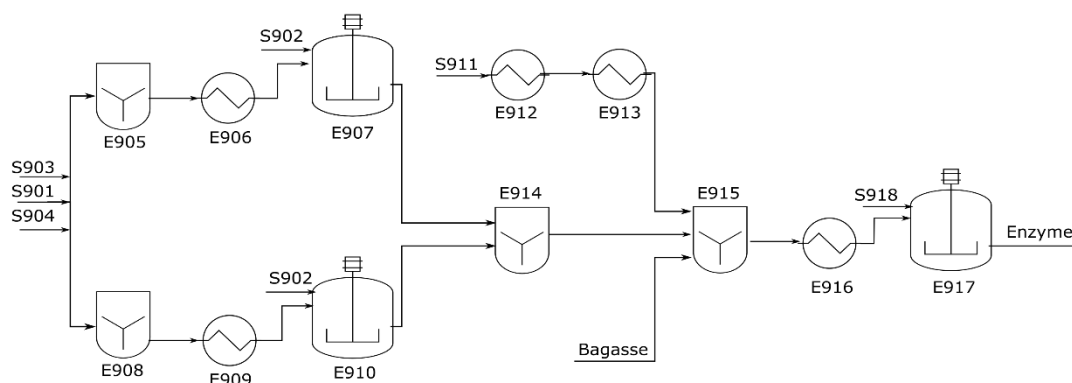
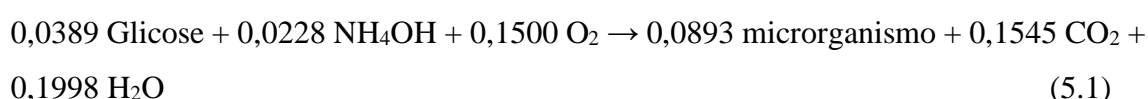


Figura 22 – Diagrama do processo de produção da enzima celulase.

Primeiramente, soluções de sacarose 50% (m/m) (S901), hidróxido de amônio 30% (m/m) (S903) e macro e micronutrientes (S904) são adicionadas em uma sequência de misturadores (E905 e E908), sendo posteriormente aquecidas (E906 e E909) até a temperatura de crescimento dos fungos. *T. reesei* Rut-C30 e *A. niger* 3T5B8 crescem separadamente, a 28 °C, em uma sequência de biorreatores aeróbicos do tipo tanque de mistura (foi assumido que, para um processo em larga escala, o cultivo submerso será utilizado para o crescimento do inóculo). Estes biorreatores são representados por E907 e E910, respectivamente, na Figura 21. Os reatores de cultivo submerso são construídos em aço inox, com as principais especificações descritas na Tabela 27. A estequiometria da reação representando o crescimento do fungo, apresentada a seguir (Eq. 5.1) em base mássica, foi baseada no trabalho de KLEIN-MARCUSCHAMER et al. (2012), sendo utilizada para determinar as vazões de hidróxido de amônio e ar (S902). A massa molar dos dois fungos foi assumida igual, assim como a conversão do substrato em fungo, assumida em 95% com base nos dados de literatura (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). O processo de crescimento de cada um dos fungos leva 96 h (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Para determinar o custo da etapa, foi considerado um tempo de enchimento e esvaziamento de 5 h e 1 h para esterilização, com vapor direto a 121°C (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). O tempo total da etapa de crescimento é de 107 h. Cabe ressaltar que os tempos de enchimento, esvaziamento e esterilização utilizados entram na determinação do volume total necessário para processar a quantidade de inóculo requerida pela cofermentação, através do tempo de residência.

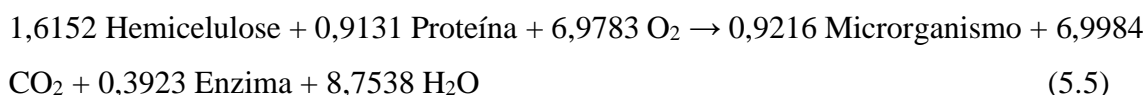
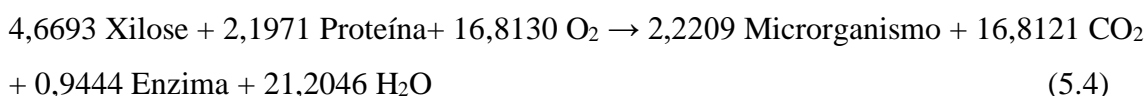
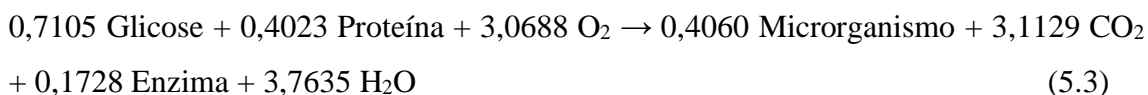
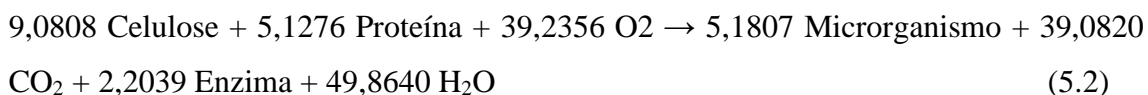


A fermentação em estado sólido utiliza farelo de trigo (S911) e bagaço pré-tratado como fonte de carbono, na proporção de 1:1 (m/m). A composição do farelo de trigo é 10,86% de celulose, 28,88% de hemicelulose, 4,89% de lignina e 17,61% de proteína, com 15% de umidade. O restante é composto por óleo, cinzas e outros materiais. A composição de bagaço utilizada foi a mesma descrita na Tabela 13.

O farelo de trigo passa por um processo de esterilização por vapor indireto em E912 a 121°C e, em seguida, resfriamento a 32°C, em E913. O farelo de trigo descontaminado é misturado ao bagaço de cana proveniente do pré-tratamento.

A fonte de carbono segue por uma sequência de misturadores E915, onde são adicionados aos efluentes dos biorreatores E907 e E910, juntamente com macro e micronutrientes necessários para manutenção da cofermentação dos fungos *T. reesei* Rut-C30 e *A. niger* 3T5B8. A solução é então aquecida em E916 a 32°C, e a etapa de coprodução das enzimas ocorre por 48 h. A umidade do fermentador E917 é controlada pela adição da solução de nutrientes, até se atingir 70% de umidade (MAEHARA et al., 2018).

Nos biorreatores aeróbicos de produção das enzimas são assumidas as estequiometrias mássicas indicadas a seguir pelas Eq. 5.2, Eq. 5.3, Eq. 5.4 e Eq. 5.5 (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). A razão de 0.07 grama de fungo para cada grama de celulose foi utilizada para determinar a vazão necessária de inóculo nesses biorreatores (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Foi considerado um tempo de enchimento, esvaziamento e esterilização de 20 h (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). O tempo total da etapa de produção das enzimas é de 108 h. Assim como nos biorreatores de fermentação submersa, o tempo de enchimento, esvaziamento e esterilização são parâmetros importantes na determinação do volume do reator pois aumentam o tempo de residência necessário. Os biorreatores de FES são de leito fixo, construídos em aço inox. As principais especificações estão presentes na Tabela 27.



As conversões consideradas foram de 95% para celulose, xilose e glicose e 35% para hemicelulose, para ambos os fungos (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). Assim como na etapa de crescimento, a vazão de ar (S918) é estequiométrica.

A solução enzimática enviada para a etapa de sacarificação do bagaço é constituída pelo meio de cultivo integral (MCI) dos fungos. As principais especificações de processo não relatadas anteriormente estão presentes na Tabela 27.

Tabela 27 – Principais especificações do caso base do processo

Variável	Unidade	Valor	Referência
Etapa de crescimento			
Volume máx. reator ^a	m ³	50	(MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017)
Máx. aproveita. reator	%	80	(MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017)
Etapa de cofermentação			
Volume máx. reator ^a	m ³	25	(MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017)
Máx. aproveita. reator	%	80	(MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017)
Atividade enzimática	FPU/gss ^b	1,4	(RABELLO et al., 2014)
Hidrólise			
Carga enzimática	FPU/g celulose	5,6	(RABELLO et al., 2014)

^a Volume máximo reator refere-se, do ponto de vista de engenharia, ao volume máximo que cada unidade de reator pode possuir em uma série de reatores.

^bgss – grama de substrato em base seca.

5.2.3 Análise técnico-econômica preliminar

A análise econômica do caso base foi realizada assumindo uma taxa mínima de atratividade de 11% (acima da inflação), tempo de construção de 2 anos, com uma vida útil de 25 anos. Foi assumida uma depreciação linear de 10% ao ano e 34% de impostos sobre o lucro.

O mínimo preço de venda da enzima (MPVE, da sigla em inglês) corresponde ao preço que resultaria em um valor presente líquido (NPV) igual a zero. Ou seja, o preço da enzima contabiliza os custos diretos e indiretos da produção.

O custo de capital e o custo operacional foram calculados com base nos parâmetros fornecidos por PETERS et al. (2002). O custo dos equipamentos e fatores de escala foram baseado em informações da literatura (GREEN; PERRY, 2008; PETERS;

TIMMERHAUS; WEST, 2002). Informações adicionais foram obtidas através de comunicação pessoal.

O preço das matérias-primas foi considerado: 155 US\$/t de farelo de trigo, 660 US\$/t de solução de glicose (50%), 0,0143 US\$/t de água, 400 US\$/t de KH_2PO_4 (98%), 168 US\$/t de MgSO_4 (99%), 0,40 US\$/kg NH_4OH (30%), 7,95 US\$/kg de aço inox. A taxa de câmbio utilizada foi de 3,144 R\$/US\$, média para o ano de 2017.

5.2.4 Análise de ciclo de vida

Os impactos ambientais associados ao processo de produção da enzima celulase foram determinados com base na metodologia de análise de ciclo de vida (ACV) (ISO 14044:2006; ISO 14040:2006). Os limites do sistema foram definidos pela aproximação *gate-to-gate*, para avaliação das correntes mássicas e energéticas associadas ao processo de fabricação da enzima. Como comentado anteriormente, a escolha do volume de controle afeta o impacto total associado ao produto. A ideia deste estudo de caso não é definir o melhor processo, mas servir como exemplo de aplicação da metodologia. A unidade funcional do sistema foi definida como kg de enzima.

As equações que determinam as métricas ambientais foram inseridas no simulador, sendo calculadas simultaneamente com os balanços de massa e energia. O inventário do ciclo de vida foi construído com base em informações retiradas do software SimaPro 9.0 e do banco de dados EcoInvent 3 (WERNET et al., 2016).

A metodologia para avaliação dos impactos foi a CML-IA baseline V3.04 (World 2000), utilizando os indicadores *midpoint* expressando potenciais de: diminuição de recursos abióticos (ADP), acidificação (AP), eutrofização (EP), diminuição da camada de ozônio (ODP), oxidação fotoquímica (POP), aquecimento global (GWP), ecotoxicidade humana (HTP), ecotoxicidade marinha-aquática (MAET), ecotoxicidade de água doce (FWAET) e ecotoxicidade terrestre (TET). As siglas são provenientes dos termos em inglês.

Como recomendado pela ISO 14044:2006, o método de subdivisão foi utilizado para determinar os impactos ambientais do processo. O sistema para produção de enzimas é composto pelas etapas descritas anteriormente. Adicionalmente, foram incluídas as etapas de pré-tratamento hidrotérmico e de cogeração, responsável por fornecer energia

e vapor para o sistema. Estes processos estão detalhados em FURLAN et al. (2013) e LONGATI et al. (2018). Cabe ressaltar que o bagaço foi considerado resíduo. Desta forma, não possui carga ambiental decorrente de processos anteriores (cultivo, transporte etc.), passando a contabilizar apenas nas etapas posteriores de utilização (ISO 14044, 2006; MATSUURA et al., 2018).

5.2.5 Análise reversa

A análise técnico-econômica tradicional normalmente é utilizada em condições operacionais pré-definidas. Entretanto, quando um processo se encontra em fase de desenvolvimento, as condições para que o processo seja economicamente viável, bem como o desempenho das unidades de processo para que isso ocorra, são incógnitas. Além de fatores econômicos, deve-se estimar qual o desempenho ambiental do processo bem como sua relação com as condições operacionais. Na maior parte dos casos, não é trivial deduzir os efeitos das variáveis de processo no desempenho econômico-ambiental, lembrando que aqui se trata não só de uma etapa do processo, mas dele como um todo.

Apesar das análises técnico-econômicas-ambientais fornecerem informações valiosas acerca do processo, pouca informação pode ser derivada diretamente delas para guiar novos experimentos. Assim, como mencionado anteriormente, é importante fornecer uma retroalimentação para equipes de pesquisa e desenvolvimento no que se refere a índices de desempenho dos equipamentos/processos em estudo. Para superar este gargalo entra a análise reversa.

Como já mencionado, a análise técnico-econômica reversa (ATER) foi proposta por Furlan et al. (2016) e expandida com a inclusão de indicadores ambientais por Elias et al. (2018). Informações detalhadas sobre o assunto podem ser encontrada nas referências citadas. Análise técnico-econômica-ambiental (ATEAR, ou RTEEA na sigla em língua inglesa) consiste em realizar as análises econômicas e ambientais de forma reversa: ao invés de especificar as condições operacionais para uma configuração de processo pré-definida, a ATEAR é utilizada para obter valores alvo para as principais variáveis do processo de forma a produzir uma janela operacional onde métricas econômicas e ambientais sejam atendidas. Assim, os objetivos a serem perseguidos podem ser delineados, fornecendo um *feedback* para as equipes de pesquisa e Para que a metodologia seja aplicada, primeiro deve-se selecionar quais são as variáveis mais

importantes para o processo, através da análise de sensibilidade. Após elencar em ordem de prioridade, deve-se verificar se a variável selecionada é especificada no modelo original. Caso não seja, uma outra variável (especificada) relacionada à escolhida deve ser liberada, de modo a manter o sistema bem-posto (graus de liberdade iguais a zero).

A ATEAR demanda o cálculo do valor de variáveis de entrada de modelos de equipamentos a partir de valores especificados para variáveis de saída. Isso demandaria laços iterativos externos, caso simuladores modulares sequenciais fossem utilizados. Porém, quando são utilizados simuladores orientados a equações, a ATEAR não gera nenhum laço interativo externo. Dessa forma, recomenda-se o uso dos últimos para emprego da técnica. Nesse caso, a equação que fornece a relação entre a variável selecionada e a métrica econômica ou ambiental é resolvida simultaneamente com todo o processo. Não há restrição quanto ao número de variáveis selecionadas para a análise reversa. A única limitação é relacionada à quantidade de variáveis especificadas no processo.

A janela de operacional é construída através da imposição de valores para uma das métricas selecionadas. Por exemplo, para delimitar a região de viabilidade econômica pode-se impor NPV igual a zero e liberar uma variável selecionada (lembrando que o sistema deve sempre manter zero graus de liberdade). Ao resolver esse sistema de equações, determina-se a condição operacional necessária para que o resultado esperado seja obtido.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caso base

A primeira etapa do trabalho foi comparar o desempenho da planta estudada com outros estudos disponíveis na literatura. Para isso, foram utilizadas as condições especificadas em laboratório (MAEHARA et al., 2018; PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014). Os principais resultados podem ser visualizados na Tabela 28. O trabalho de Humbird et al. (2011) utiliza fermentação submersa para produção de enzimas a partir de glicose. Já o trabalho de Klein-Marcuschamer et al. (2012) utiliza explosão a vapor para criar o substrato necessário para a produção de enzima, mas não deixa claro no texto qual o tipo de cultivo utiliza.

Tabela 28 - Comparação de algumas das principais métricas do processo de produção de enzima descrita nos modelos técnico-econômicos disponíveis na literatura.

	Humbird et al. (2011)	Klein-Marcuschamer et al. (2012)	Este trabalho
Fonte de carbono	Glicose	Madeira pré-tratada	Farelo de trigo/bagaço pré-tratado
Preço da fonte de C (US\$/t)	580	60	155 ^c
Rendimento da enzima a partir da fonte de C (g/g)	0,24	0,13 ^a	0,01 ^a
Concentração final (g/l) ^d	50	46	4,11
Tempo de produção (h)	120	192	108
Produtividade (g/l h)	0,42	0,24	0,05
Custo total da enzima (US\$/kg de proteína)	4,24	10,14	55,28 ^b
Custo total da enzima (US\$/FPU * 10 ⁵)	-	2,03	43,43

^a Com base na vazão de sólidos totais.

^b Para uma produção de 1100 kg/h.

^c O bagaço foi considerado com custo zero.

^d Massa de enzima por volume da mistura no reator.

A análise dos resultados dos trabalhos apresentados na Tabela 28, demonstra que o rendimento do caso base é muito inferior aos outros estudos. Entretanto, alguns pontos devem ser levados em consideração.

O objetivo da hidrólise é aumentar a quantidade de glicose disponível para fermentação. A carga enzimática (FPU/massa de celulose) determina a quantidade de enzima necessária (FPU/massa de enzima) para atingir uma dada conversão em um certo período. Na FES, costuma-se reportar a quantidade de enzimas em função da massa de substrato seco utilizada. Uma vez que as conversões do reator são fixas, a relação entre vazão e os custos dos equipamentos são lineares. Desta forma, mesmo ao se alterar a eficiência do meio enzimático (FPU/massa de substrato seco) para uma taxa constante em FPU/h requerida na hidrólise, não há modificações significativas no rendimento, produtividade, custo por massa de enzima etc. porque a relação entre massa de enzima produzida por massa de substrato consumido é sempre a mesma. A Tabela 29 apresenta alguns dados de processo para duas atividades enzimáticas distintas, ilustrando o que foi comentado.

Tabela 29 – Desempenho do caso base para duas atividades enzimáticas distintas.

Atividade Enzimática (FPU/gss)	Massa de Enzima ^a (kg/h)	Massa de substrato ^a (kg/h)	CapEx ^b (US\$ * 10 ⁻⁷)	OpEx ^c (US\$ * 10 ⁻⁷)	Rendimento (m/m)	Custo (US\$/kg enzima)	Custo (US\$/FPU) * 10 ⁵
1,40	1102,37	100000,00	89,45	15,05	0,01	55,16	43,43
14,00	110,24	10000,00	8,98	1,51	0,01	55,30	4,35

^a Para uma vazão de 25 t de celulose/h e uma carga enzimática de 5,6 FPU/g celulose.

^b CapEx do inglês *Capital Expenditure*.

^c OpEx do inglês *Operational Expenditure*.

Entretanto, como pode ser visualizado na Tabela 29, aumentar em dez vezes a eficiência do meio de cultivo, reduz proporcionalmente o custo de produção da enzima por FPU. Alguns trabalhos da literatura reportaram que pode-se encontrar atividades superiores a 14 FPU/gss utilizando bagaço como substrato (MENDES; IBRAIM PIRES ATALA; THOMÉO, 2017). Desta forma, do mesmo modo que foi gerada uma confusão quando da apresentação do custo da enzima em função do volume de biocombustível, a utilização da massa de enzima pode gerar erros de análise. Recomenda-se, assim, trabalhar com atividade enzimática, FPU.

Vale ressaltar que os resultados apresentados pelo caso base são apenas uma análise preliminar. A configuração do processo não foi analisada profundamente e será discutida em mais detalhes na versão final de artigo a ser submetido. Além do mais, a análise reversa indicará os parâmetros mínimos necessários para que o processo seja viável. Desta forma, para melhor compreender a configuração do processo inicial, foram realizadas as análises tecno-econômicas e ambientais convencionais, mesmo com o baixo rendimento observado para a enzima.

Conforme Tabela 28, o valor estipulado para produção da enzima no caso base é de 55,28 US\$/kg de proteína. Este valor é calculado ao se impor o NPV do processo igual a zero. Ou seja, depende das considerações econômicas utilizadas na etapa de análise tecno-econômica. Para entender a origem dos custos, a Figura 23 apresenta a análise técnico-econômica do processo.

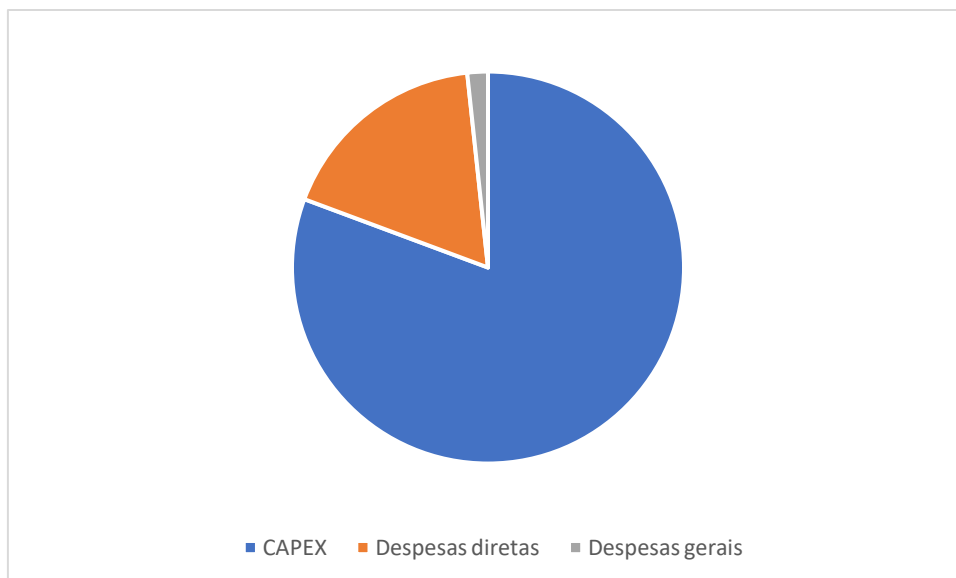


Figura 23 – Distribuição dos custos da produção de enzima.

A maior parte do custo relacionado a produção da enzima é proveniente da despesa com custo capital (CAPEX do inglês *Capital Expenditure*), que representa 81% de todo o custo. A segunda maior despesa é relacionada aos custos diretos, equivalente a 18% do total. Para entender melhor a análise econômica, o custo com as despesas diretas foi detalhado, conforme Figura 24.

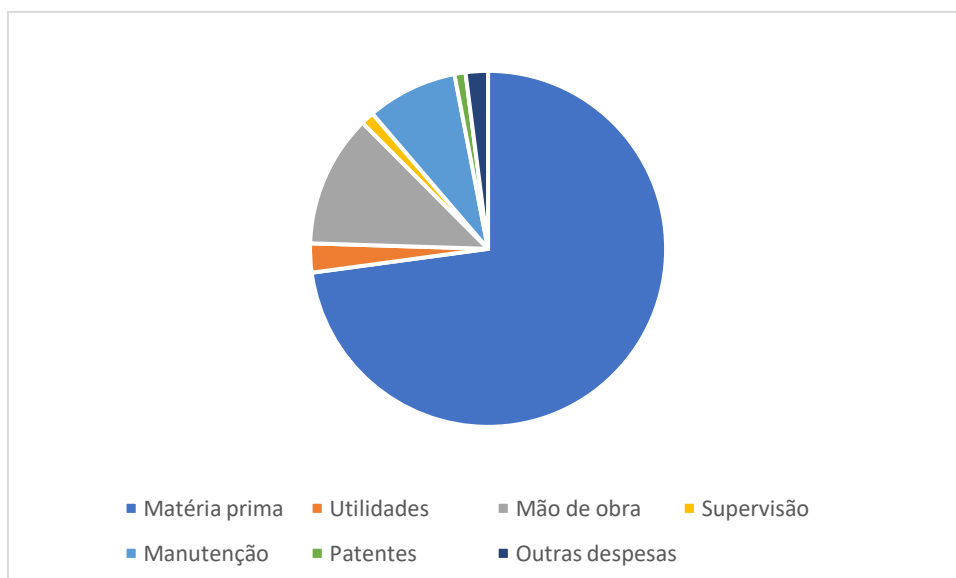


Figura 24 – Custos diretos para a produção da enzima

Cerca de 73% do custo direto da produção da enzima é associado com as matérias-primas. Através da análise da Tabela 28, pode-se observar que o rendimento enzima/fonte de carbono é muito baixo. Deste modo, uma grande quantidade de matéria-prima deve ser utilizada para produzir a quantidade necessária de enzima solicitada na etapa de

hidrolise. A grande vazão não só impacta os custos diretos como também o custo capital, uma vez que o CAPEX é estimado por fator de escala. Ou seja, fica evidente que o baixo rendimento do processo aumenta o preço final da produção da enzima *on-site*.

Além da análise tecno-econômica, foi realizada a análise ambiental do processo, com os resultados apresentados na Tabela 30. Como discutido anteriormente, uma abordagem *gate-to-gate* foi utilizada. A produção de enzimas é integrada ao processo principal, de produção de etanol 1G-2G. Para avaliar esses impactos, junto ao processo de produção das enzimas foram adicionadas as etapas de pré-tratamento e de cogeração. O pré-tratamento contabiliza toda a energia e matéria-prima utilizada para realizar o tratamento hidrotérmico do bagaço. A etapa de cogeração é responsável pela produção de energia e vapor de processo, e utiliza bagaço como combustível. A contribuição de cada etapa mencionada pode ser vista na

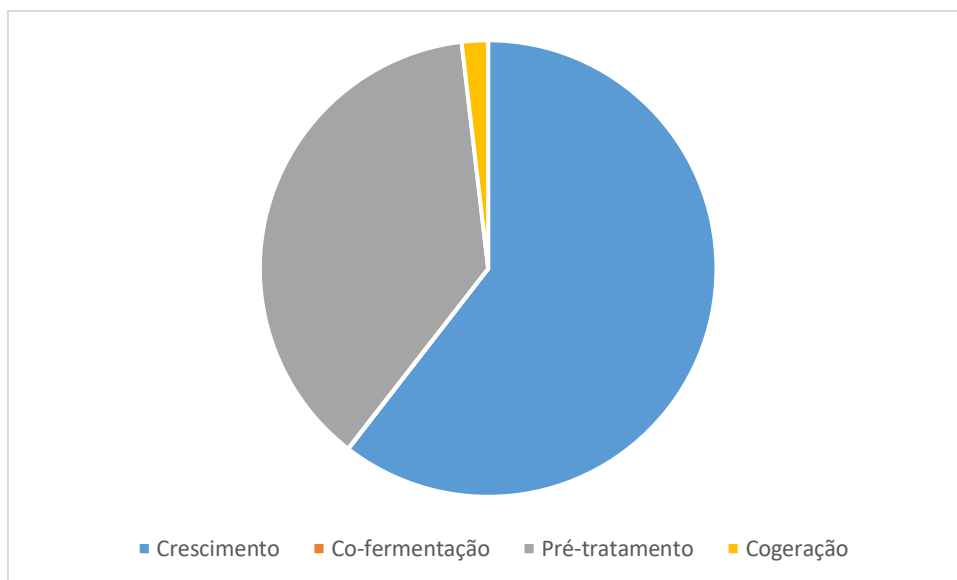


Figura 25.

Tabela 30 – Indicadores calculados para a produção *on-site* da enzima celulase por cofermentação, usando o método de avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) CML-IA V3.04 (World 2000) (Siglas do inglês).

	^a GWP100	^b AD (x10 ⁶)	^c ODP (x10 ⁷)	^d HT	^e FWAET (x10)	^f MAET (x10 ⁻³)	^g TET (x10 ³)	^h PO (x10 ⁴)	ⁱ AC (x10 ⁻²)	^j EU (x10 ³)
1 Kg Enzima	3,58736	5,52775	4,49249	1,2015	3,69982	1,18842	6,08374	5,68717	1,11833	4,30361

^a Potencial de aquecimento global, horizonte de 100 anos, em kg CO₂ eq./ kg enzima

^b Depleção abiótica, em kg Sb eq./ kg enzima

^c Depleção da camada de ozônio, em kg CFC-11 eq./ kg enzima

^d Toxicidade humana em kg 1,4DB eq./ kg enzima

^e Ecotoxicidade da água doce, em kg 1,4DB eq./ kg enzima

^f Ecotoxicidade marinha-aquática, em kg 1,4DB eq./ kg enzima

^g Ecotoxicidade terrestre, em kg 1,4DB eq./ kg enzima

^h Oxidação fotoquímica, em kg C₂H₄ eq./ kg enzima

ⁱ Acidificação, em kg SO₂ eq. / kg enzima

^j Eutrofização, em kg PO₄⁻³ eq./ kg enzima

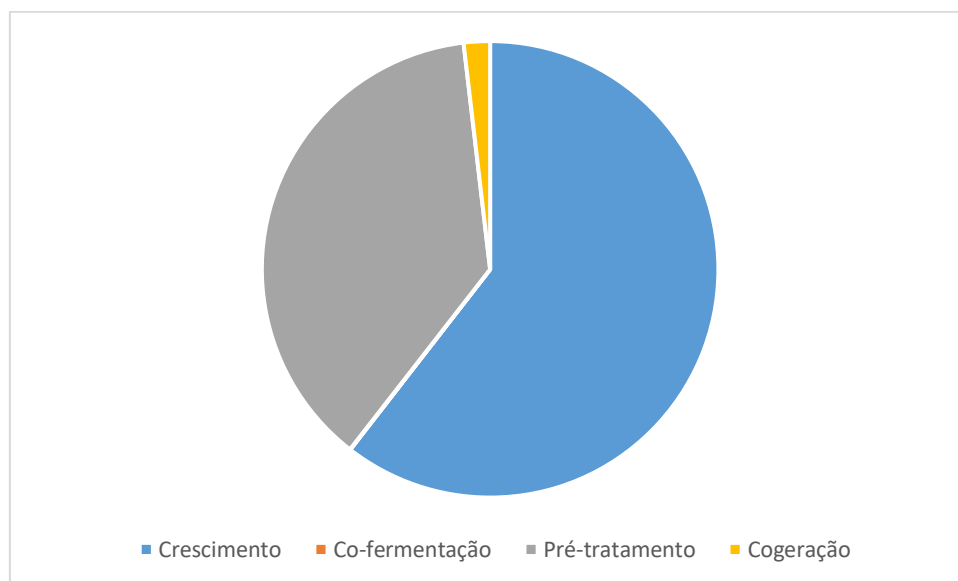


Figura 25 – Contribuição de cada etapa principal do processo de produção de celulase para o indicador GWP100.

Analisando

a

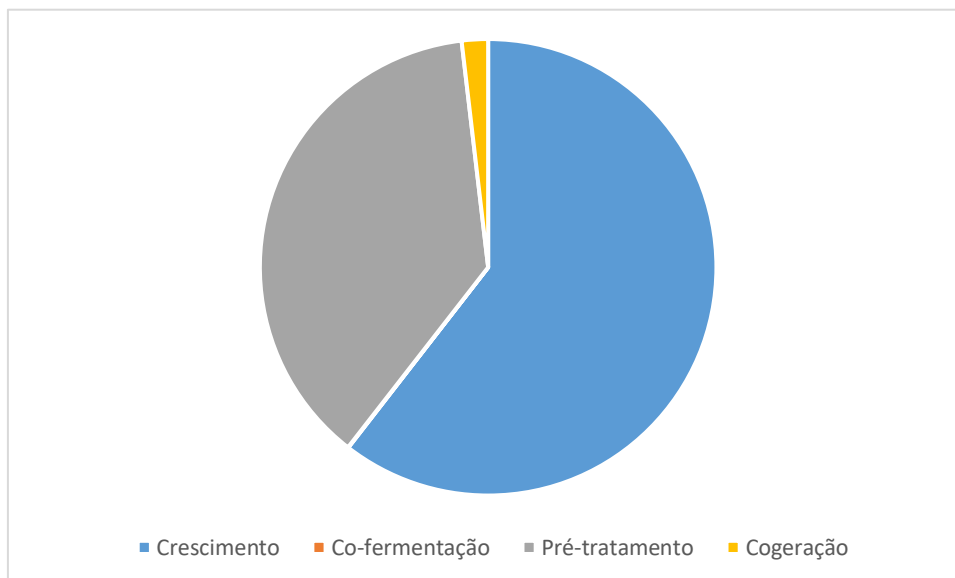


Figura 25, observa-se que 60.5% da emissão é atribuída a etapa de crescimento dos fungos. Este valor é proveniente, sobretudo, do impacto da utilização de glicose como fonte de carbono e hidróxido de amônio como fonte de nitrogênio. Apesar do tratamento hidrotérmico utilizar somente água, o controle de pH é feito através da adição de amônia,

representando a maior contribuição. Um ponto interessante que pode ser verificado na

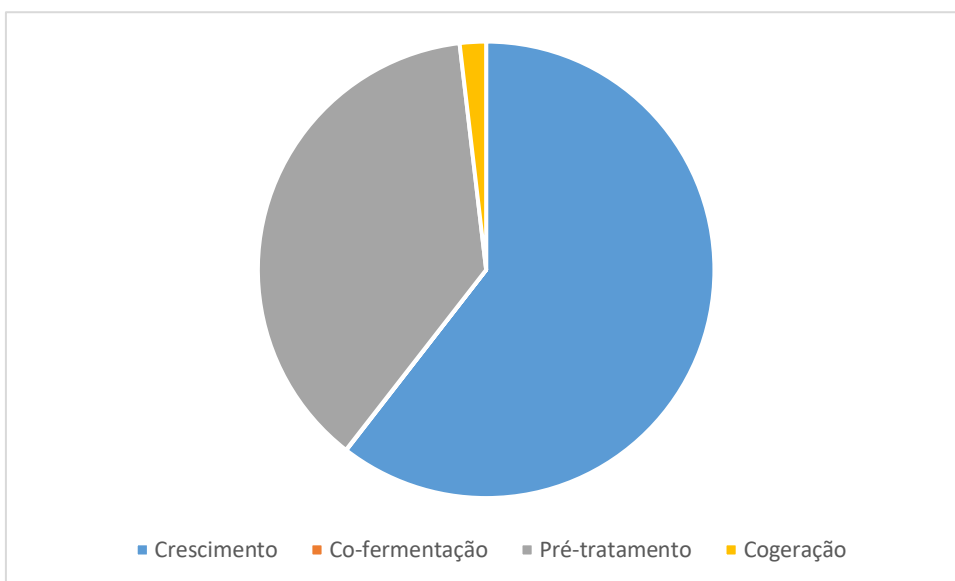


Figura 25 é a contribuição quase que insignificante (0,02%) da cofermentação na emissão de gases de efeito estufa. A utilização de farelo de trigo supre toda a necessidade de nitrogênio dos microrganismos, o que resulta no impacto quase que exclusivamente devido à água utilizada na etapa. Micronutrientes tem impacto insignificante na cofermentação. Vale ressaltar que o processo foi integrado energeticamente através da metodologia pinch, o que reduziu o consumo de utilidades (ELIAS et al., 2019).

O indicador GWP100 foi escolhido para avaliar o desempenho ambiental do processo porque independente da metodologia de AICV escolhida. O método que contabiliza as emissões de gases de efeito estufa é baseado no IPCC (IPCC, 2014; SAUR, 2015). Entretanto, até vai nosso conhecimento, nenhum estudo de ACV de produção de celulases por cofermentação está disponível na literatura. Assim, as emissões relacionadas ao processo foram comparadas com outros trabalhos utilizando diferentes métodos de cultivo, conforme apresentado na Tabela 31.

Tabela 31 – Resumo com o AICV da produção de celulase por diversas metodologias.

Referência	GWP100 (kg CO ₂ eq./kg enzima)
Este trabalho	3,6
OLOFSSON et al. (2015)	5,5
GILPIN e ANDRAE (2017) ^a	3,7
GILPIN e ANDRAE (2017)	7,9 - 10,6 ^b
AGOSTINHO et al. (2015)	21,93

MACLEAN e SPATARI (2009)	2,3
HONG et al. (2013)	10,2 – 16,0 ^c

^a DUNN et al. (2012) apud GILPIN e ANDRAE (2017).

^b O autor fez estudos de casos. Valores referentes ao menor e maior valor reportado.

^c Valores referentes ao menor e maior valor reportados.

Fica evidente, através da análise da Tabela 31, que o índice GWP100 tem grande variação de valores. Fatores como fonte de carbono, local de produção, purificação e formulação têm alto impacto nas emissões não só da produção da enzima, como no produto final (etanol 2G)(GERBRANDT et al., 2016). Aprimoramentos nos processos de produção também têm impacto nas emissões. Por exemplo, a produção de celulase foi reavaliada pela Novozymes A/S passando de 8 para 5,5 kg CO₂eq. coquetel enzima kg⁻¹, uma redução de 31% (OLOFSSON et al., 2015).

O processo modelado não utiliza etapas posteriores de purificação ou concentração de enzimas. Ou seja, todo o meio de cultivo é enviado para a hidrólise enzimática. Além disso, utiliza bagaço pré-tratado como uma das fontes de carbono. Estas características reduzem a pegada de carbono do processo.

5.3.2 Análise de sensibilidade

A partir do que foi discutido, um melhor entendimento da relação entre as variáveis de processo e o impacto da produção da enzima na viabilidade do etanol 2G se faz necessário. As variáveis de processo foram avaliadas de acordo com o impacto na métrica econômica (NPV) e nas métricas ambientais (indicadores CML IA). Para esta avaliação, o modelo de produção da enzima foi incorporado à biorrefinaria de etanol 1G-2G. O modelo construído conta com mais de 35 mil variáveis de processo, sendo 1368 especificadas. Portanto, um conjunto inicial de variáveis foi selecionado, baseado no conhecimento do processo de produção das enzimas.

O sistema de produção de enzimas por cofermentação conta com um reator para cada fungo, representando a sequência de reatores utilizada para crescimento, juntamente com um reator representando o conjunto de reatores utilizados para produção da celulase. Variáveis relacionadas a estes reatores foram selecionadas, sendo as seguintes: (1) reatores de crescimento: conversão de glicose em microrganismo (CGM) e volume do reator (VRC). (2) reator de cofermentação: conversão de celulose em celulase (CCC);

conversão de glicose em celulase (CGC); conversão de xilose em celulase (CXC); conversão de hemicelulose em celulase (CHC); volume do reator (VRF). É importante salientar que as variáveis escolhidas para análise devem ser independentes. Por exemplo, as variáveis que contabilizam tempo de reação, limpeza, enchimento e esvaziamento dos reatores são diretamente relacionadas com o volume do reator.

No estudo de caso em particular, a quantidade de inóculo de cada fungo utilizada é idêntica. Como comentado anteriormente, foi considerado que os microrganismos têm a mesma massa molar e cinéticas de crescimento idênticas, o que se reflete neste trabalho na conversão de substrato em microrganismo para certo tempo de reação. Assim, as variáveis CGM e VRC são as mesmas para os dois fungos.

Além das variáveis citadas na etapa de produção da celulase, três variáveis adicionais foram avaliadas, sendo a razão (m/m) entre farelo de trigo e bagaço pré-tratado (RFB), temperatura de fermentação (TF) e atividade enzimática do complexo (AEC). O intervalo utilizado na análise de sensibilidade está apresentado na Tabela 32. O intervalo foi selecionado com base nas diversas condições operacionais presentes na literatura. Entretanto, alguns limites foram reduzidos para garantir a convergência do simulador em todos os pontos testados, característica crucial para a aplicação do método de Morris.

Tabela 32 - Intervalos das variáveis de processo utilizadas nas análises de sensibilidade.

Variáveis	unidade	Limite inferior	Limite superior
Razão (m/m) entre farelo de trigo e bagaço pré-tratado (RFB)	-	0,5	1,5
Atividade enzimática do complexo (AEC)	FPU/gss	1	3
Reatores de crescimento			
Volume do reator (VRC) ^a	m ³	25	300
Conversão de glicose em microrganismo (CGM)	-	0,80	0,95
Reatores de cofermentação			
Conversão de celulose em celulase (CCC)	-	0,80	0,95
Conversão de glicose em celulase (CGC)	-	0,80	0,95
Conversão de xilose em celulase (CXC)	-	0,80	0,95

Conversão de hemicelulose em celulase (CHC)	-	0,10	0,40
Volume do reator (VRF) ^a	m ³	25	300
Temperatura de fermentação (TF)	K	303,15	323,15

^a Volume referente a cada unidade física dos reatores.

A primeira etapa da análise de sensibilidade consiste na triagem das principais variáveis de processo através do método de Morris padronizado, conforme discutido nos capítulos anteriores (SIN; GERNAEY, 2009). O método foi aplicado no conjunto de variáveis selecionadas, utilizando um número de níveis igual a 4 para 100 trajetórias (mais detalhes podem ser vistos no apêndice C). Os efeitos elementares padronizados (SEE) e seus valores absolutos médios (μ^*) foram utilizados para selecionar quais variáveis têm pouco efeito nas saídas do modelo. A Tabela 33 mostra os valores médios (μ) dos efeitos elementares padronizados, enquanto a Tabela 34, o absoluto. A Tabela 35 apresenta σ normalizado. Como discutido nos capítulos anteriores, a biorrefinaria é um processo multifuncional. Assim, a alocação energética foi utilizada para calcular os indicadores ambientais. Portanto, as métricas ambientais estão representadas por MJ de etanol anidro.

Tabela 33 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	PO	AC	EU	GWP100	NPV
VRC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
CGM	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
RFB	-0,45	-0,42	0,04	-0,25	-0,31	0,19	0,02	-0,08	-0,08	-0,42	-0,26
CCC	0,15	0,06	0,03	0,09	0,09	0,01	0,03	0,07	0,07	0,08	0,08
CGC	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
CXC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CHC	0,11	0,04	0,02	0,06	0,06	0,00	0,01	0,04	0,05	0,06	0,04
VRF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51
TF	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
AEC	-0,82	-0,85	-0,99	-0,93	-0,91	-0,98	-0,99	-0,98	-0,98	-0,85	0,77

Tabela 34 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade μ^* é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	PO	AC	EU	GWP100	NPV
VRC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
CGM	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
RFB	0,45	0,42	0,06	0,25	0,31	0,19	0,06	0,08	0,08	0,42	0,26
CCC	0,15	0,06	0,03	0,09	0,09	0,03	0,03	0,07	0,07	0,08	0,08
CGC	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
CXC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CHC	0,11	0,04	0,02	0,06	0,06	0,00	0,01	0,04	0,05	0,06	0,04
VRF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51
TF	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
AEC	0,82	0,85	0,99	0,93	0,91	0,98	0,99	0,98	0,98	0,85	0,77

Tabela 35 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base, com base na análise de sensibilidade de Morris. O índice de sensibilidade σ é normalizado usando o efeito elementar padronizado.

Variável	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	PO	AC	EU	GWP100	NPV
VRC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
CGM	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
RFB	0,10	0,09	0,08	0,04	0,06	0,13	0,07	0,05	0,05	0,09	0,14
CCC	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05
CGC	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
CXC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CHC	0,03	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02
VRF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34
TF	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
AEC	0,18	0,19	0,24	0,20	0,20	0,25	0,23	0,22	0,22	0,19	0,30

O método de Morris padronizado tem caráter qualitativo na determinação das principais variáveis de processo. O principal objetivo da análise é a fixação de fatores. Identificar variáveis que podem ter seus valores fixados tem importância não só em diminuir as dimensões do problema, mas também informar quais variáveis não precisam ser experimentalmente investigadas, otimizando o esforço de desenvolvimento do processo. Ou seja, a definição do valor desta variável vai depender muito mais de especificações técnicas do que ligadas à variável analisada.

A temperatura de fermentação é um exemplo. A utilização de fungos termofílicos permite que a temperatura ótima de fermentação para produção de enzimas seja superior aos fungos tradicionais. O bagaço, utilizado como uma das fontes de carbono, deixa o reator de pré-tratamento a uma temperatura de 323,15 K. A temperatura ótima reportada para a cofermentação é de 305,15 K. Portanto, a vazão mássica de bagaço necessita ser resfriada até a temperatura desejada. Entretanto, ao analisar no contexto da biorrefinaria nota-se que a temperatura de operação do reator não tem influência nos indicadores econômicos e ambientais. Deve-se ressaltar que esta análise só foi possível devido à integração energética através do *plug-in Pinch*, que cria uma rede virtual de trocadores de calor (ELIAS et al., 2019). A corrente de bagaço é misturada com outras correntes de processo, como farelo de trigo, micronutrientes, água de diluição etc. Ao se especificar a temperatura de operação do reator, o trocador de calor responsável pelo controle pode se comportar como um resfriador ou um aquecedor. Com o *plug-in*, as alterações estruturais foram contornadas, evitando problemas de convergência.

Apesar da massa de inóculo ser diretamente proporcional à quantidade de enzima produzida, a etapa de crescimento dos fungos tem pouco impacto no desempenho global do processo. O volume máximo do reator não possui qualquer influência nos índices ambientais e na métrica econômica do processo. Reiterando, como volume máximo do reator entende-se como o máximo volume, do ponto de vista construtivo, que cada unidade física do reator pode possuir, por exemplo um reator de 50 m³ ou dois reatores de 25 m³. A conversão de glicose em microrganismo tem impacto quase nulo nas métricas. Portanto, assim como a temperatura do reator de cofermentação, essas variáveis foram fixadas nos valores reportados experimentalmente (MAEHARA et al., 2018; PIROTA; DELABONA; FARINAS, 2014).

Do mesmo modo, as variáveis CGC e CXC têm influência quase insignificante nas métricas ambientais e econômica. Portanto, também foram fixadas nos seus valores

padrão. O bagaço pré-tratado é dividido em uma fração líquida e outra fração sólida. A fração sólida, enviada para etapa de produção de enzimas, possui pouca glicose e xilose disponível, uma vez que são componentes solúveis. O farelo de trigo não possui xilose ou glicose na sua composição.

Fixadas as variáveis de processo citadas anteriormente, o método de Sobol foi utilizado para ordenar as variáveis mais importantes de acordo com seu impacto na variância incondicional das saídas do modelo (SALTELLI et al., 2010). Assim, a Tabela 36 e a Tabela 37 apresentam os resultados da análise de sensibilidade para as variáveis RFB, CCC, CHC, VRF e AEC.

Tabela 36 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base. Etapa de priorização de fatores. Índice de primeira ordem de Sobol (S_i), seguindo SALTELLI et al. (2010) normalizado pela variância da amostra.

Variável	Indicador										
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	PO	AC	EU	GWP100	NP V
RFB	0,23	0,20	0,00	0,07	0,11	0,04	0,00	0,01	0,01	0,20	0,07
CCC	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
CHC	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VRF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31
AEC	0,72	0,79	0,99	0,91	0,87	0,96	1,00	0,98	0,98	0,78	0,59

Tabela 37 - Resultados da análise de sensibilidade do caso base. Etapa de priorização de fatores. Índice total de Sobol (S_{ti}) seguindo SALTELLI et al. (2010), normalizado pela variância da amostra.

Variável	Indicador										
	AD	ODP	HT	FWAET	MAET	TET	PO	AC	EU	GWP100	NP V
RFB	0,24	0,21	0,00	0,07	0,11	0,04	0,00	0,01	0,01	0,21	0,08
CCC	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
CHC	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VRF	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33
AEC	0,73	0,79	0,99	0,91	0,87	0,96	1,00	0,98	0,98	0,78	0,61

Como comentado na seção anterior, comparado a outros processos, a produção de enzimas modelado no caso base possui baixa eficiência, visto que o preço por kg de proteína é elevado. Entretanto, o que define efetivamente a massa de enzimas utilizada na hidrólise é a sua atividade, normalmente expressa em FPU/grama de proteína. Ou seja,

ao se definir a carga enzimática do processo, FPU/grama de celulose, calcula-se a massa de enzima com base no FPU do complexo enzimático utilizado. Dentre as variáveis estudadas, a atividade enzimática tem o maior impacto no NPV (conforme Tabela 36 que apresenta o efeito de primeira ordem de Sobol e a Tabela 37 que apresenta o efeito total de Sobol). Conforme sinal positivo da Tabela 33, o aumento da atividade enzimática do complexo (todo o meio de cultivo), torna o valor presente líquido mais positivo. Cabe ressaltar que a atividade enzimática é relacionada com a massa de substrato seco, no caso, bagaço de cana e farelo de trigo. Aumentar AEC, reduz a massa total de matéria-prima utilizada na produção de enzimas. Assim, há uma redução significativa nos indicadores ambientais e custo da enzima.

O segundo maior efeito na métrica econômica é o volume máximo do reator utilizado. Entretanto, não possui qualquer efeito nas métricas ambientais. O VRF determina quantos reatores de fermentação são necessários para atender o volume para a produção das enzimas. Os reatores estequiométricos modelados são de leito fixo, construídos em aço inox. Trabalhar com volumes elevados pode acarretar problemas de transferência de calor e massa no processo, tornando difícil o controle (J. ZHUANG et al., 2007). Portanto, investigar o VRF é de suma importância nos estágios iniciais de desenvolvimento do processo. Contornar os problemas de transferência de massa e calor para a utilização de reatores de maiores e aliar com a utilização de materiais mais baratos é um fator crucial.

O terceiro maior efeito tem impacto nas métricas ambientais e econômica. Apesar da proporção entre bagaço de cana e farelo de trigo ser uma condição experimental especificada, os resultados da análise de sensibilidade demonstram que deve ser investigada. O sinal negativo da RFB na Tabela 33 indica que se deve optar por utilizar mais bagaço. Isso ocorre devido à presença de mais celulose, glicose e xilose no bagaço pré-tratado em comparação com o farelo de trigo. Entretanto, como comentado anteriormente, o farelo de trigo é fonte de nitrogênio necessário para o metabolismo dos fungos. Além disso, o modelo atende somente os balanços de massa e energia bem como a estequiometria da reação, não contabilizando a sinergia que ocorre entre o farelo de trigo, bagaço pré-tratado e microrganismos.

Por último, as variáveis CCC e CHC. As conversões têm impacto direto nas métricas ambientais e econômica. Contra intuitivamente, o aumento das conversões aumenta os impactos ambientais, conforme sinais da Tabela 33. Considerando o processo

de produção de enzimas em separado, para uma mesma quantidade de enzima produzida menores conversões implicaram maiores emissões, sobretudo na etapa de crescimento. Este é o comportamento esperado intuitivamente. Entretanto, ao incorporar o processo à produção de etanol 2G e realizando a alocação energética em função do etanol anidro, este comportamento se altera. A enzima é enviada para a hidrólise com todo o meio de cultivo. Com conversões mais baixas, maior é a vazão de bagaço e farelo de trigo necessária para atender a demanda. Assim, há mais material no reator de hidrólise, o que é traduzido em uma maior produção de etanol, reduzindo assim o GWP100 de cada MJ de etanol produzido. Entretanto, o aumento na produção de etanol não cobre o custo ocasionado pelo aumento do setor de hidrólise.

Desta forma, fica evidente que conduzir a análise tecno-econômica-ambiental do processo de produção de enzimas de maneira isolada pode levar a interpretações errôneas. É claro que os modelos utilizados nesta análise contemplam apenas a estequiometria e balanços de massa e energia. Entretanto, como o objetivo da análise é definir metas de performance, o uso de equações fenomenológicas pode ser desconsiderado em um primeiro momento. Após a identificação de regiões prioritárias, o aprofundamento da modelagem matemática é necessário para otimizar o processo.

5.3.3 Análise reversa

Com base na análise de sensibilidade, optou-se em dividir a análise reversa em duas partes. Com exceção da variável VRF, todas as outras selecionadas tem impacto nas métricas econômica e ambientais. A análise reversa requer que o valor da métrica seja especificado. No caso da métrica econômica, o NPV=0 foi utilizado. Entretanto, estudos na literatura que avaliem o impacto da produção de celulase em todas as métricas ambientais são raros. O mais comum são estudos que determinam a emissão de gases de efeito estufa, sendo poucos os que são integrados ao processo de produção de etanol. Assim, para determinar a região de viabilidade ambiental, optou-se pela utilização do indicador GWP100.

Para a análise, o valor do GWP100 pode ser especificado de acordo com os valores presentes na Tabela 31. Outra fonte de dados, é a planilha utilizada para o AICV no programa RenovaBio, que também possui o valor do impacto da enzima celulase, 1,31 kg CO₂ eq/kg de enzima. Entretanto, para utilizar os dados provenientes de uma única

fonte, foi utilizado o GWP100 da enzima presente no banco de dados do SimaPro 9, 4,0894 kg CO₂ eq/kg de enzima. Foi assumido que a enzima é comprada e possui atividade igual a 500 FPU/g de proteína (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2012). A carga enzimática foi de 5,6 FPU/g de celulose, a mesma utilizada no caso base. Nesta configuração a biorrefinaria 1G-2G do caso base (ELIAS et al., 2018b, 2019; LONGATI et al., 2018) emite 22,0678 g CO₂ eq/MJ de etanol anidro (após alocação energética). Este valor foi especificado na métrica para definir o espaço viável. A Figura 26 apresenta a análise reversa da biorrefinaria de etanol 1G-2G, com base nas variáveis identificadas de acordo com a prioridade na Tabela 37.

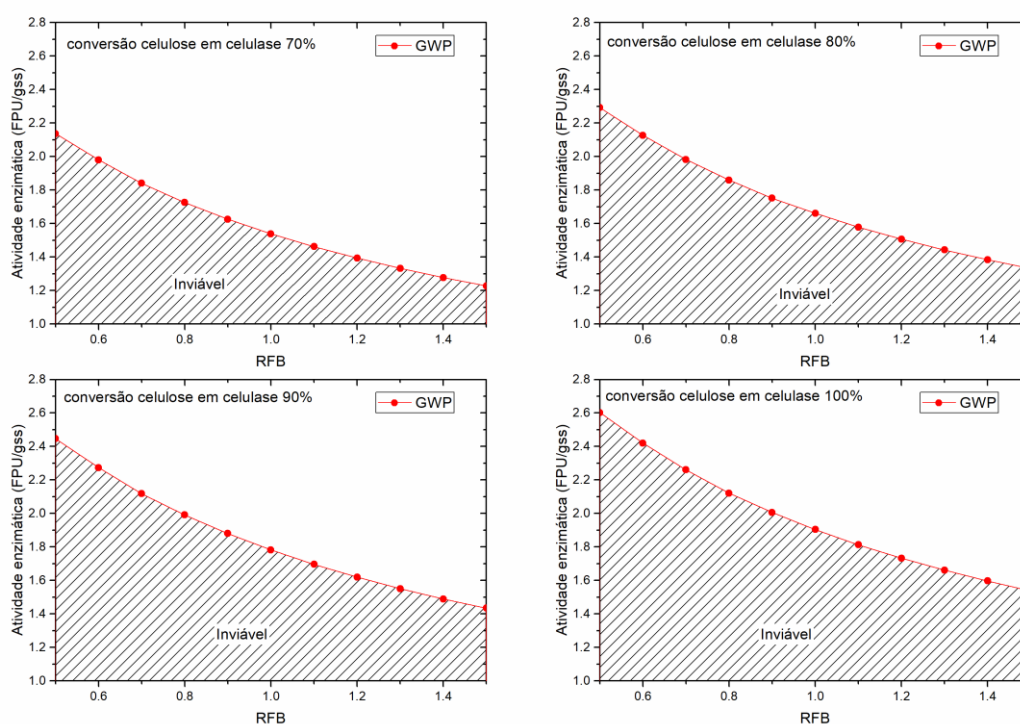


Figura 26 – Atividade enzimática, razão entre farelo de trigo/bagaço pré-tratado para várias conversões de celulose em celulase. A isoambiental representa a região onde o GWP100 da biorrefinaria 1G-2G é igual à 22,0678 g CO₂ eq/MJ de etanol anidro (após alocação energética). A região abaixo da curva é infactível.

A análise ambiental reversa apresentou um resultado pouco óbvio. Para uma razão idêntica de bagaço pré-tratado e farelo de trigo, quanto maior a conversão de celulose em celulase, maior deve ser a quantidade produzida de enzimas por substrato seco. Com anteriormente mencionado, este resultado é contra intuitivo. Quanto menor a CCC, maior a quantidade de substrato seco necessário para produção de enzima. Lembremos que o limite de viabilidade é o GWP100/MJ etanol 1G2G produzido comprando-se a enzima,

sem produzi-la *in situ*. A planta produz bagaço pré-tratado a partir do tratamento hidrotérmico com água a 468,15 K e 15,1 bar. O vapor de alta pressão utilizado é produzido na etapa de cogeração a partir da queima de combustíveis (palha, bagaço e material lignocelulósico não hidrolisado). A fração de bagaço que é desviada para a cogeração é calculada de modo a atender a demanda energética da planta, ou seja, a prioridade é a produção de etanol 2G. Com o aumento da demanda por bagaço pré-tratado, aumenta o consumo de vapor de alta, refletindo em uma maior quantidade de bagaço desviado para a caldeira para atender a demanda de vapor pelo processo. O aumento na quantidade de vapor produzido gera um excedente de energia elétrica, um coproduto da biorrefinaria. Ou seja, quanto menor a conversão de celulose em celulase, maior a fração da energia elétrica produzida, à qual se aloca parte da pegada de carbono.

A análise reversa para identificar a região de viabilidade econômica também foi realizada, conforme Figura 27. Para limitar a região factível, foram construídas duas curvas isoeconômicas, no limite inferior e superior das variáveis que ficaram foram da análise reversa. Ou seja, na determinação da região de viabilidade do NPV através da análise reversa, além das três principais variáveis selecionadas (AEC, RFB e VRF), a curva inferior foi construída impondo $CCC = 0,8$ enquanto a curva superior, com $CCC = 0,95$ (limites estudados, presentes na Tabela 32).

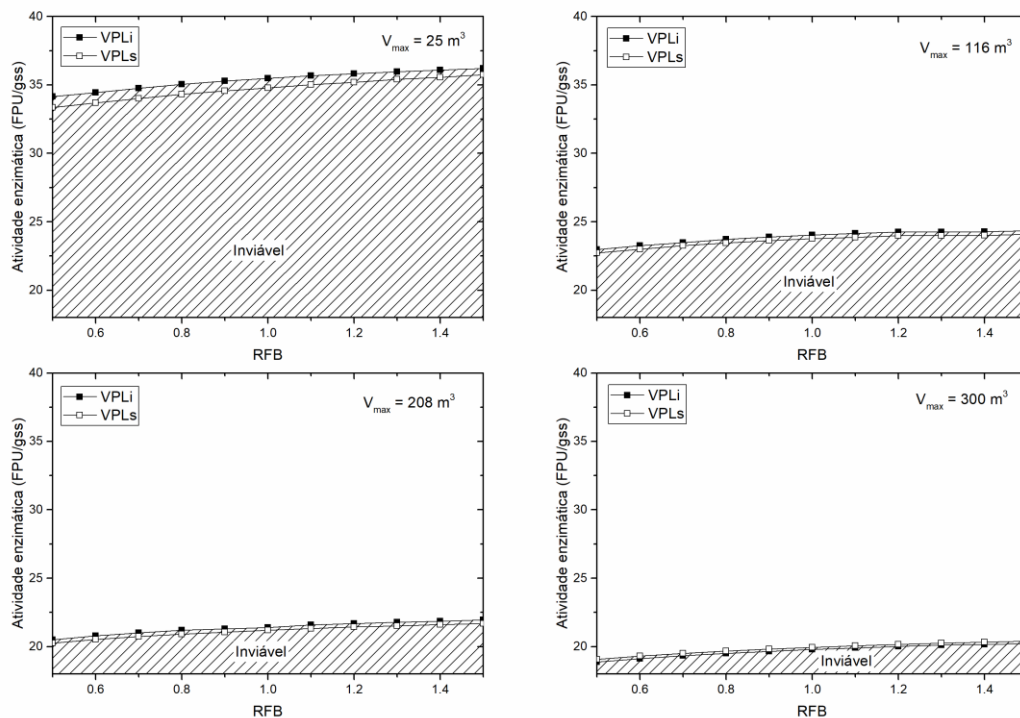


Figura 27 – Atividade enzimática em função da razão farelo de trigo/bagaço de cana. As curvas isoeconômicas representam o NPV da biorrefinaria igual a zero. A área abaixo da curva é inviável. As curvas foram construídas para valores máximos dos reatores de cofermentação de 25, 116, 208 e 300 m³.

Nota-se através da Figura 27 que, o efeito do tamanho máximo do reator é grande, mas diminui rapidamente. O volume máximo do reator reflete no número de reatores utilizados para atender o volume requerido para produzir enzima. Sobrepondo a Figura 27 na Figura 26, deriva-se que, ao atender a viabilidade econômica do processo, o sistema emitirá menos gases de efeito estufa que o caso base.

É evidente que, ao escolher o NPV da biorrefinaria igual a zero, o que está sendo contabilizado não é somente a viabilidade da produção da enzima, mas de todo o processo de produção de etanol 2G. Analisar somente o processo de fermentação para produção de celulasas não contabiliza as variações econômicas e ambientais que ocorrem no processo global, como anteriormente comentado. Entretanto, como visto no capítulo anterior, para as condições analisadas, a maior parte da variância incondicional do valor presente líquido da planta é atribuído a enzima.

Fica evidente que a questão econômica é o maior entrave na viabilidade da produção de enzima *on-site*. No cálculo do mínimo preço de venda das enzimas, apesar de contabilizar a etapa de cogeração e de pré-tratamento, os cálculos são feitos para um

consumo fixo de enzimas. Este procedimento não leva em consideração a sinergia que ocorre entre a etapa de hidrólise e a utilização do meio de cultivo da cofermentação. Como já comentado, a carga enzimática no reator de hidrólise é a principal variável econômica do processo de produção de etanol 2G. Funciona como um elo entre a etapa de produção de enzimas e a etapa de hidrólise pois determina a quantidade de celulase que precisa ser inserida com base na vazão de celulose do reator.

Desta forma, ao invés de fixar a carga enzimática nas condições experimentais (5,6 FPU/ grama de celulose), avaliou-se através da análise reversa qual a carga enzimática necessária para alcançar a viabilidade econômica, para uma conversão fixa do reator. Uma vez que o efeito das variáveis CCC e RFB não é tão expressivo, frente à AEC e VRF, optou-se por fixar os valores (0,95 e 1, respectivamente). A Figura 28 apresenta a análise econômica reversa impondo o valor presente líquido igual a zero.

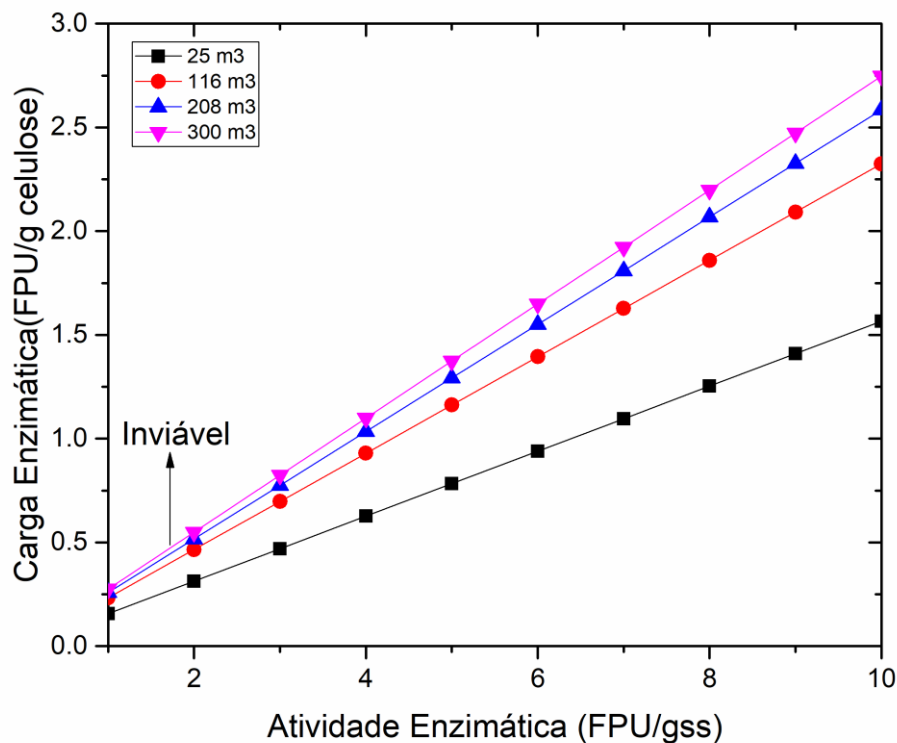


Figura 28 – Carga enzimática no reator de hidrólise em função da atividade enzimática. As curvas isoeconômicas representam o NPV da biorrefinaria igual a zero. A área acima da curva é inviável. As curvas foram construídas para valores máximos dos reatores de cofermentação de 25, 116, 208 e 300 m³.

Como pode ser observado na Figura 28, a relação entre a atividade enzima e a carga enzimática é linear. A atividade enzimática, em FPU/grama de substrato seco, é a quantidade de enzimas presente em um grama de substrato seco. Aumentar a atividade se traduz em uma maior quantidade de enzimas disponíveis para catalisar a hidrólise, o que é responsável pelo comportamento uma vez que a conversão no reator de hidrólise é fixa (75,6%). Nota-se que com baixa quantidade de enzima no reator, o volume máximo do reator tem pouca influência na carga enzimática necessária para atingir a viabilidade econômica. Entretanto, à medida que a atividade enzimática aumenta, isto é a quantidade de enzimas, maior a influência do volume máximo do reator.

O objetivo do processo de hidrólise é aumentar a quantidade de glicose disponível para produção de etanol. Outros trabalhos da literatura (LONGATI et al., 2018) apontam que a hidrólise enzimática é um dos gargalos operacionais do processo de produção do etanol 2G. Como visto anteriormente, o processo integrado de produção de enzimas possui uma sinergia com outras etapas do processo, uma vez que há um aumento no consumo de vapor bem como um desvio de parte do bagaço pré-tratado para a produção de enzimas. Uma maneira interessante de avaliar economicamente a junção da produção *on-site*, é avaliar a massa de glicose que precisa ser liberada por massa de substrato (em base seca) para que o processo seja viável. Esta informação está presente na Tabela 38.

Tabela 38 – Massa de glicose liberada após a hidrólise enzimática em função da massa de substrato (bagaço pré-tratado e farelo de trigo, em base seca) utilizada para produzir celulasas.

Volume máximo do reator (m ³)	Glicose/substrato seco (m/m)
25	5,32
116	3,60
208	3,21
300	3,02

A Tabela 38 foi construída utilizando o mesmo procedimento descrito na construção da Figura 28. Adicionalmente à carga enzimática necessária para alcançar a viabilidade, determinou-se a razão entre massa de glicose produzida e massa de substrato utilizada na seção de produção de enzimas. A relação entre substrato em base seca e glicose liberada é constante para toda faixa de atividade enzimática estudada. A análise econômica reversa impôs um valor presente líquido nulo e como variável resposta, a carga

enzimática (o sistema deve ser bem posto, ou seja, grau de liberdade igual a zero). Nesta configuração, as correntes mássicas são ajustadas para atender a especificação. A quantidade de glicose liberada é fixa, uma vez que a conversão no reator de hidrólise é constante. Desta forma, como o custo do setor de produção de enzimas é calculado em função da vazão processada, independente da atividade enzimática especificada, a quantidade de substrato será sempre a mesma para cada faixa de volume máximo de reator utilizado.

5.4 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

Neste trabalho, a análise tecno-econômica e ambiental do processo de produção de enzima celulase por cofermentação em estado sólido foi realizada. O caso base modelado apresentou um custo mínimo de venda da enzima no valor de US\$ 55,28, superior a outros trabalhos encontrados na literatura. O baixo rendimento de substrato (farelo de trigo e bagaço de cana pré-tratado) em celulase é um dos principais motivos para este resultado. A análise tecno-econômica-ambiental reversa foi então aplicada. Para identificação das principais variáveis de processo para posterior utilização da ATEAR, dois métodos de análise de sensibilidade global foram aplicados, o método de Morris padronizado responsável pela triagem de variáveis e o método de Sobol, responsável pela classificação das variáveis de acordo com o impacto na variância incondicional das métricas ambientais e econômicas. As análises demonstraram que a atividade enzimática é a variável que mais afeta as métricas. Além disso, a análise mostrou que sendo atendida a viabilidade econômica do processo, a restrição ambiental também será.

6 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

O presente trabalho apresentou inicialmente uma metodologia para promover a integração energética em simuladores orientados a equações. Devido a problemas de convergência causadas por mudanças estruturais nos trocadores de calor utilizados na biorrefinaria, foi desenvolvida uma ferramenta que, a cada *loop* de convergência, realiza a integração energética através da metodologia *pinch*. Uma das características da tecnologia *pinch* é de trabalhar com metas sem a necessidade da modelagem de um trocador de calor, que pode operar como aquecedor ou resfriador. Tal característica originou, o que foi denominado aqui como uma “rede de trocares de calor virtuais”. Ou seja, sem a necessidade de projetar nenhum trocador, determina-se o consumo das utilidades mínimas após a integração das correntes de processo. Tal característica aumenta a robustez da simulação, uma vez que erros de convergência causados por mudanças estruturais dos trocadores de calor são eliminados. Adicionalmente, a ferramenta permitiu a determinação do custo da integração energética, apresentando um desvio baixo em relação a técnicas de otimização mais complexas.

A análise que se seguiu permitiu fundamentar a expansão da análise tecno-econômica reversa incorporando indicadores ambientais. A principal base do trabalho foi desenvolver uma metodologia para a utilização sistemática da análise de sensibilidade global no processo. Após adicionar a análise de ciclo de vida à simulação, a análise de sensibilidade foi dividida em duas etapas. Na primeira, de triagem, um conjunto de variáveis foi selecionado de maneira qualitativa. As variáveis selecionadas então, foram ordenadas de acordo com o impacto quantitativo nos indicadores através do método de Sobol. As etapas posteriores envolveram delimitar uma região factível que atendesse questões econômicas e ambientais. A expansão da ferramenta ajudou a fundamentar a metodologia, deixando-a mais completa. A análise tecno-econômica-ambiental reversa pode ser utilizada, entre outros fatores, para guiar equipes de pesquisa e desenvolvimento. Por exemplo, dadas as premissas utilizadas na análise, concluiu-se que a janela factível para implementação do processo 2G é controlada pelo índice econômico. Em outras palavras, sempre que o processo for economicamente viável, todos critérios de impacto ambiental (pegada ambiental menor ou igual à do processo 1G) são automaticamente atendidos.

E, por fim, aplicou-se a análise reversa ao processo de produção da enzima celulase por cofermentação semi-sólida *in situ* (dentro da própria biorrefinaria). Os estudos anteriores nesta Tese (CUNHA et al., 2017; FERREIRA; AZZONI; FREITAS, 2018; KLEIN-MARCUSCHAMER; SIMMONS; BLANCH, 2011) indicaram que a produção e uso das enzimas são etapas que não só afetam significativamente os indicadores de impacto ambiental, mas têm também grande influência na viabilidade econômica do sistema de produção de etanol 2G por rota bioquímica. Dentre os diversos sistemas de produção, foi escolhida a cofermentação. A análise tecno-econômica tradicional do processo demonstrou que, nas condições experimentais do caso base, o rendimento em massa de enzima/massa substrato em base seca é muito baixo o que acarreta o alto custo da enzima no processo modelado. A análise de sensibilidade identificou que a atividade enzimática é a variável com maior impacto na variância incondicional da métrica econômica (NPV) e da métrica ambiental (GWP100). Utilizando a metodologia da análise reversa desenvolvida neste trabalho, foi observado que sendo atendida a viabilidade econômica do processo, a restrição ambiental também será.

6.2 Sugestões de trabalhos futuros

O desenvolvimento desta Tese levantou algumas possibilidades de extensão das metodologias apresentadas.

O *pinch* mássico, dentro do contexto de integração, é uma possibilidade. A redução do uso da água no processo teria efeitos sobre a viabilidade econômica e, sem dúvidas, na redução dos impactos ambientais.

No campo da análise de sensibilidade, a utilização de metamodelos pode ser uma ótima alternativa. Além de identificar quais variáveis do processo analisado são as mais importantes, o metamodelo fornece concomitantemente uma equação que pode representar uma etapa, ou até mesmo, um processo inteiro. Esta equação facilitaria a integração entre os diversos modelos no contexto da biorrefinaria, além de permitir incorporar interações fenomenológicas que modelos mais simples (por exemplo, estequiométricos para reatores) não conseguem capturar.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADEN, A.; FOUST, T. Technoeconomic analysis of the dilute sulfuric acid and enzymatic hydrolysis process for the conversion of corn stover to ethanol. **Cellulose**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 535–545, 2009.

AGOSTINHO, F.; BERTAGLIA, A. B. B.; ALMEIDA, C. M. V. B.; GIANNETTI, B. F. Influence of cellulase enzyme production on the energetic-environmental performance of lignocellulosic ethanol. **Ecological Modelling**, [s. l.], v. 315, p. 46–56, 2015.

AHMAD, S.; LINNHOFF, B.; SMITH, R. Cost optimum heat exchanger networks-2. targets and design for detailed capital cost models. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 7, p. 751–767, 1990.

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**, [s. l.], v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>>

ANNE RENOUF, M.; PAGAN, R. J.; WEGENER, M.K. Life cycle assessment of Australian sugarcane products with a focus on cane processing. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 125–137, 2011.

ATHERTON, R. W.; SCHAIKNER, R. B.; DUCOT, E. R. On the statistical sensitivity analysis of models for chemical kinetics. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 441–448, 1975. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690210304>>. Acesso em: 2 dez. 2019.

AYRES, R. U. Life cycle analysis: A critique. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 14, n. 3–4, p. 199–223, 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092134499500017D>>

BADER, J.; MAST-GERLACH, E.; POPOVIĆ, M. K.; BAJPAI, R.; STAHL, U. Relevance of microbial coculture fermentations in biotechnology. **Journal of Applied Microbiology**, [s. l.], v. 109, n. 2, p. 371–387, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2672.2009.04659.x>>

BEHERA, S. S.; RAY, R. C. Solid state fermentation for production of microbial cellulases: Recent advances and improvement strategies. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 86, p. 656–669, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.090>>

BIEGLER, A. L. T.; GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. **Systematic Methods of Chemical Process Design**. [s.l.] : Prentice Hall PTR, 1997. a. Disponível em: <<https://www.pearsonhighered.com/program/Biegler-Systematic-Methods-of-Chemical-Process-Design/PGM81780.html>>

BIEGLER, L.; GROSSMANN, I.; WESTERBERG, A. **Systematic Methods of Chemical Process Design**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997. b. Disponível em: <<http://www.gbv.de/dms/bowker/toc/9780134924229.pdf>>

BISCHOF, R. H.; RAMONI, J.; SEIBOTH, B. Cellulases and beyond: The first 70 years of the enzyme producer *Trichoderma reesei*. **Microbial Cell Factories**, [s. l.], v. 15, n. 1,

p. 1–13, 2016.

BJÖRK, K.-M.; NORDMAN, R. Solving large-scale retrofit heat exchanger network synthesis problems with mathematical optimization methods. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 869–876, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270104002624>>

BONOMI, A.; CAVALETT, O.; PEREIRA, M.; CUNHA, D.; LIMA EDITORS, M. A. P. **Virtual Biorefinery**. Cham: Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-319-26045-7.pdf>>

BORGONOVO, E.; APOSTOLAKIS, G. E. A new importance measure for risk-informed decision making. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 193–212, 2001.

BORGONOVO, E.; CASTAINGS, W.; TARANTOLA, S. Model emulation and moment-independent sensitivity analysis: An application to environmental modelling. **Environmental Modelling and Software**, [s. l.], v. 34, p. 105–115, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.06.006>>

BORGONOVO, E.; PLISCHKE, E. Sensitivity analysis: A review of recent advances. **European Journal of Operational Research**, [s. l.], v. 248, n. 3, p. 869–887, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejor.2015.06.032>>

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.

BRIJWANI, K.; OBEROI, H. S.; VADLANI, P. V. Production of a cellulolytic enzyme system in mixed-culture solid-state fermentation of soybean hulls supplemented with wheat bran. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 120–128, 2010.

BRUSCA, S.; COSENTINO, S. L.; FAMOSO, F.; LANZAFAME, R.; MAURO, S.; MESSINA, M.; SCANDURA, P. F. Second generation bioethanol production from *Arundo donax* biomass: an optimization method. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 148, n. Ati, p. 728–735, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.141>>

BRYANT, B. P.; LEMPERT, R. J. Thinking inside the box: A participatory, computer-assisted approach to scenario discovery. **Technological Forecasting and Social Change**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 34–49, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.techfore.2009.08.002>>

CAFFREY, K. R.; VEAL, M. W.; CHINN, M. S. The farm to biorefinery continuum: A techno-economic and LCA analysis of ethanol production from sweet sorghum juice. **Agricultural Systems**, [s. l.], v. 130, p. 55–66, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agsy.2014.05.016>>

CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; SALTELLI, A. An effective screening design for sensitivity analysis of large models. **Environmental Modelling and Software**, [s. l.], v. 22, n. 10, p. 1509–1518, 2007.

CAVALETT, O.; CHAGAS, M. F.; JUNQUEIRA, T. L.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 106, p. 31–39, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.025>>

- CAVALETT, O.; CHAGAS, M. F.; SEABRA, J. E. A.; BONOMI, A. Comparative LCA of ethanol versus gasoline in Brazil using different LCIA methods. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 647–658, 2013.
- CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T. L.; DIAS, M. O. S.; JESUS, C. D. F.; MANTELATTO, P. E.; CUNHA, M. P.; FRANCO, H. C. J.; CARDOSO, T. F.; FILHO, R. M.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 399–410, 2012.
- CERDA, J.; WESTERBERG, A. W.; MASON, D.; LINNHOFF, B. Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis A transportation problem. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 373–387, 1983.
- CHEALI, P.; GERNAEY, K. V.; SIN, G. Toward a Computer-Aided Synthesis and Design of Biorefinery Networks: Data Collection and Management Using a Generic Modeling Approach. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 19–29, 2014. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84891793675&partnerID=40&md5=708ee5b7bdd2b64307476006247c3783>>
- CHERRY, J. R.; FIDANTSEF, A. L. Directed evolution of industrial enzymes: An update. **Current Opinion in Biotechnology**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 438–443, 2003.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>>
- CHINNAWORNRUNGSEE, R.; MALAKUL, P.; MUNGCHAROEN, T. Life cycle energy and environmental analysis study of a model biorefinery in Thailand. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 32, p. 439–444, 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84879226443&partnerID=40&md5=9a96819771ebc2d67d955d8c8e2651fa>>
- CIRIC, A. R.; FLOUDAS, C. A. Heat Exchanger Network Synthesis Without Decomposition. **Computers & Engng**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 385–396, 1991.
- CORREÂ, L. J.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Mixing design for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse: Methodology for selection of impeller configuration. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 285–294, 2016.
- CRISTÓBAL, J.; CALDEIRA, C.; CORRADO, S.; SALA, S. Techno-economic and profitability analysis of food waste biorefineries at European level. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 259, p. 244–252, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.016>>
- CUKIER, R. I.; FORTUIN, C. M.; SHULER, K. E.; PETSCHKE, A. G.; SCHAIBLY, J. H. Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. I Theory. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 59, n. 8, p. 3873–3878, 1973.
- CUNHA, F. M.; VASCONCELLOS, V. M.; FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S. On-Site Production of Enzymatic Cocktails Using a Non-conventional Fermentation Method with Agro-Industrial Residues as Renewable Feedstocks. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 517–526, 2017.
- CURRAN, M. A. Life Cycle Assessment: A review of the methodology and its

application to sustainability. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 273–277, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2013.02.002>>

DÁVILA, J. A.; ROSENBERG, M.; CARDONA, C. A. A biorefinery for efficient processing and utilization of spent pulp of Colombian Andes Berry (*Rubus glaucus* Benth.): Experimental, techno-economic and environmental assessment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 223, p. 227–236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.050>>

DE ROCQUIGNY, E.; DEVICTOR, N.; TARANTOLA, S. **Uncertainty in Industrial Practice: A guide to Quantitative Uncertainty Management**, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470770733>>

DELLINO, G.; MELONI, C. **Uncertainty Management in Simulation-Optimization of Complex Systems**. Boston, MA: Springer US, 2015. v. 59 Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4899-7547-8>>

DIAS, M. O. S.; DA CUNHA, M. P.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 955–966, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10295-010-0867-6>>

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. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.120>>

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; PAVANELLO, L. G.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **Applied Energy**, [s. l.], v. 109, p. 72–78, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.081>>

DUNN, J. B.; MUELLER, S.; WANG, M.; HAN, J. Energy consumption and greenhouse gas emissions from enzyme and yeast manufacture for corn and cellulosic ethanol production. **Biotechnology Letters**, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 2259–2263, 2012.

EFRON, B.; STEIN, C. The Jackknife Estimate of Variance. **Annals of Statistics**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 586–596, 1981.

EKVALL, T.; FINNVEDEN, G. Allocation in ISO 14041—a critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 197–208, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652600000524>>

ELIAS, A. M.; FURLAN, F. F.; RIBEIRO, M. P. A.; GIORDANO, R. C. **Retro-Techno-Economic-Environmental Analysis (RTEEA) from the cradle: a new approach for process development**. [s.l.: s.n.]. v. 43

ELIAS, A. M.; FURLAN, F. F.; RIBEIRO, M. P. A.; GIORDANO, R. C. Retro-Techno-Economic-Environmental Analysis (RTEEA) from the cradle: a new approach for process development. In: **Computer Aided Chemical Engineering**. [s.l.] : Elsevier Masson SAS, 2018. b. v. 43p. 1541–1546.

- ELIAS, A. M.; GIORDANO, R. de C.; SECCHI, A. R.; FURLAN, F. F. Integrating pinch analysis and process simulation within equation-oriented simulators. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 130, p. 106555, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135418311542>>
- FALANO, T.; JESWANI, H. K.; AZAPAGIC, A. Assessing the environmental sustainability of ethanol from integrated biorefineries. **Biotechnology Journal**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 753–765, 2014.
- FERREIRA, R. D. G.; AZZONI, A. R.; FREITAS, S. Techno-economic analysis of the industrial production of a low-cost enzyme using *E. coli*: The case of recombinant β -glucosidase. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–13, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-018-1077-0>>
- FIEG, G.; LUO, X.; JEZOWSKI, J. A monogenetic algorithm for optimal design of large-scale heat exchanger networks. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 48, n. 11–12, p. 1506–1516, 2009.
- FILHO, E. X. F.; MOREIRA, L. R. de S.; XIMENES, E. de A.; FARINAS, C. S. **Recent Advances in Bioconversion of Lignocellulose to Biofuels and Value Added Chemicals within the Biorefinery Concept**. first ed. [s.l.] : Elsevier, 2020.
- FINKBEINER, M.; INABA, A.; TAN, R.; CHRISTIANSEN, K.; KLÜPPEL, H.-J. **Background and Future Prospects in Life Cycle Assessment**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 11 Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25246403>>
- FRAUSTO-HERNÁNDEZ, S.; RICO-RAMÍREZ, V.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; HERNÁNDEZ-CASTRO, S. MINLP synthesis of heat exchanger networks considering pressure drop effects. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 27, n. 8–9, p. 1143–1152, 2003.
- 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**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, [s. l.], 2016.
- 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**, [s. l.], v. 43, p. 1–9, 2012.
- FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; SECCHI, A. R.; WOODLEY, J. M.; GIORDANO, R. C. Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools To Attain Process Target Values. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 37, p. 9865–9872, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b01757>>
- FURLAN, F. F.; FILHO, R.; PINTO, F. H.; COSTA, C. B.; CRUZ, A. J.; GIORDANO, R. L.; GIORDANO, R. C. Bioelectricity versus bioethanol from sugarcane bagasse: is it worth being flexible? **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 142, 2013. Disponível em:

<<http://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-6-142>>

FURMAN, K. C.; SAHINIDIS, N. V. A Critical Review and Annotated Bibliography for Heat Exchanger Network Synthesis in the 20th Century. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 2335–2370, 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010389e>>

GATELLI, D.; KUCHERENKO, S.; RATTO, M.; TARANTOLA, S. Calculating first-order sensitivity measures: A benchmark of some recent methodologies. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 94, n. 7, p. 1212–1219, 2009.

GERBRANDT, K.; CHU, P. L.; SIMMONDS, A.; MULLINS, K. A.; MACLEAN, H. L.; GRIFFIN, W. M.; SAVILLE, B. A. Life cycle assessment of lignocellulosic ethanol: A review of key factors and methods affecting calculated GHG emissions and energy use. **Current Opinion in Biotechnology**, [s. l.], v. 38, p. 63–70, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.021>>

GHANEM, R.; OWHADI, H.; HIGDON, D. **Handbook of Uncertainty Quantification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-12385-1>>

GHAYUR, A.; VERHEYEN, T. V.; MEULEMAN, E. Techno-economic analysis of a succinic acid biorefinery coproducing acetic acid and dimethyl ether. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 230, p. 1165–1175, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619317081>>

GILPIN, G. S.; ANDRAE, A. S. G. Comparative attributional life cycle assessment of European cellulase enzyme production for use in second-generation lignocellulosic bioethanol production. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 1034–1053, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1208-4>>

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A.; VILLEGAS, J.; PANICHELLI, L. Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 21, p. 4919–4930, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.067>>

GNANSOUNOU, E.; VASKAN, P.; PACHÓN, E. R. Comparative techno-economic assessment and LCA of selected integrated sugarcane-based biorefineries. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 196, p. 364–375, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415010342>>

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. Eighth ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

GRISI, E. F.; YUSTA, J. M.; KHODR, H. M. A short-term scheduling for the optimal operation of biorefineries. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 447–456, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.020>>

GUINEE, J. B. Handbook on life cycle assessment: Operational Guide to the ISO Standards. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 311–313, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02978897>>

GUNDEPSEN, T.; NAESS, L. The synthesis of cost optimal heat exchanger networks:

An industrial review of the state of the art. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 503–530, 1988.

HALL, S. G.; AHMAD, S.; SMITH, R. Capital cost targets for heat exchanger networks comprising mixed materials of construction, pressure ratings and exchanger types. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 319–335, 1990.

HEIJUNGS, R.; GUINEE, J. B.; HUPPES, G.; LANKREIJER, R. M.; UDO, D. H.; SLEESWIJK, A. W.; ANSEMS, A. M. M.; EGGELS, P. G.; DUIT, R.; GOEDE, H. P. **Environmental Life Cycle Assessment of Products - Vol 2: Backgrounds**. [s.l: s.n.].

HERMAN, J.; USHER, W. SALib: An open-source Python library for Sensitivity Analysis. **The Journal of Open Source Software**, [s. l.], v. 2, n. 9, p. 97, 2017.

HERNÁNDEZ, V.; ROMERO-GARCÍA, J. M.; DÁVILA, J. A.; CASTRO, E.; CARDONA, C. A. Techno-economic and environmental assessment of an olive stone based biorefinery. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 92, p. 145–150, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.008>>

HÖLKER, U.; LENZ, J. Solid-state fermentation - Are there any biotechnological advantages? **Current Opinion in Microbiology**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 301–306, 2005.

HOMMA, T.; SALTELLI, A. Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. **Reliability Engineering & System Safety**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 1–17, 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0951832096000026>>. Acesso em: 27 fev. 2019.

HONG, Y.; NIZAMI, A.-S.; POUR BAFRANI, M.; SAVILLE, B. A.; MACLEAN, H. L. Impact of cellulase production on environmental and financial metrics for lignocellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 303–313, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1393>>

HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 1–21, 2008.

HUMBIRD, D.; DAVIS, R.; TAO, L.; KINCHIN, C.; HSU, D.; ADEN, A.; SCHOEN, P.; LUKAS, J.; OLTHOF, B.; WORLEY, M.; SEXTON, D.; DUDGEON, D. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol, national renewable energy laboratory. **National Renewable Energy Laboratory-NREL**, [s. l.], n. May, 2011.

IOOSS, B.; LEMAÎTRE, P. A Review on Global Sensitivity Analysis Methods. In: [s.l: s.n.]. p. 101–122.

IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. [s.l: s.n.].

ISO 14044. **Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11367-011-0297-3>>.

J. ZHUANG; M. A. MARCHANT; S. E. NOKES; H. J. STROBEL. Economic Analysis of Cellulase Production Methods for Bio-Ethanol. **Applied Engineering in Agriculture**,

[s. l.], v. 23, n. 5, p. 679–687, 2007. Disponível em: <<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp??JID=3&AID=23659&CID=aeaj2007&v=23&i=5&T=1>>

JANSEN, M. J. W. Analysis of variance designs for model output. **Computer Physics Communications**, [s. l.], v. 117, n. 1–2, p. 35–43, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465598001544>>

JAXA-ROZEN, M.; KWAKKEL, J. Tree-based ensemble methods for sensitivity analysis of environmental models: A performance comparison with Sobol and Morris techniques. **Environmental Modelling and Software**, [s. l.], v. 107, p. 245–266, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.06.011>>

JOHNSON, E. Integrated enzyme production lowers the cost of cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 164–174, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1634>>

JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; BONOMI, A. The Virtual Sugarcane Biorefinery—A Simulation Tool to Support Public Policies Formulation in Bioenergy. **Industrial Biotechnology**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 62–67, 2016.

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. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 50, 2017. Disponível em: <<http://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13068-017-0722-3>>

KARLSSON, H.; BÖRJESSON, P.; HANSSON, P. A.; AHLGREN, S. Ethanol production in biorefineries using lignocellulosic feedstock - GHG performance, energy balance and implications of life cycle calculation methodology. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 83, p. 420–427, 2014.

KAZI, F. K.; FORTMAN, J. A.; ANEX, R. P.; HSU, D. D.; ADEN, A.; DUTTA, A.; KOTHANDARAMAN, G. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. **Fuel**, [s. l.], v. 89, n. SUPPL. 1, p. S20–S28, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.001>>

KEMP, I. C. **Pinch Analysis and Process Integration**. [s.l.] : Elsevier, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750682602500031>>

KHATIWADA, D.; LEDUC, S.; SILVEIRA, S.; MCCALLUM, I. Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 85, p. 371–386, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.009>>

KIM, S.; DALE, B. E. Allocation procedure in ethanol production system from corn grain i. system expansion. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 237–243, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02978879>>

KIPARISSIDES, A.; KUCHERENKO, S. S.; MANTALARIS, A.; PISTIKOPOULOS, E. N. Global sensitivity analysis challenges in biological systems modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 15, p. 7168–7180, 2009.

KLEIN-MARCUSCHAMER, D.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.; SIMMONS, B. A.; BLANCH, H. W. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 109, n. 4, p. 1083–1087, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bit.24370>>

KLEIN-MARCUSCHAMER, D.; SIMMONS, B. A.; BLANCH, H. W. Techno-economic analysis of a lignocellulosic ethanol biorefinery with ionic liquid pre-treatment. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 562–569, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.303>>

KLEMEŠ, J. J.; KRAVANJA, Z. Forty years of Heat Integration: Pinch Analysis (PA) and Mathematical Programming (MP). **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 461–474, 2013.

KODA, M.; DOGRU, A. H.; SEINFELD, J. H. Sensitivity analysis of partial differential equations with application to reaction and diffusion processes. **Journal of Computational Physics**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 259–282, 1979.

KOLASA, M.; AHRING, B. K.; LÜBECK, P. S.; LÜBECK, M. Co-cultivation of *Trichoderma reesei* RutC30 with three black *Aspergillus* strains facilitates efficient hydrolysis of pretreated wheat straw and shows promises for on-site enzyme production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 169, p. 143–148, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.082>>

KOVÁCS, K.; SZAKÁCS, G.; ZACCHI, G. Enzymatic hydrolysis and simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated spruce using crude *Trichoderma reesei* and *Trichoderma atroviride* enzymes. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 1323–1329, 2009.

KWAKKEL, J. H.; JAXA-ROZEN, M. Improving scenario discovery for handling heterogeneous uncertainties and multinomial classified outcomes. **Environmental Modelling & Software**, [s. l.], v. 79, p. 311–321, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2015.11.020>>

LAMBONI, M.; IOOSS, B.; POPELIN, A. L.; GAMBOA, F. Derivative-based global sensitivity measures: General links with Sobol' indices and numerical tests. **Mathematics and Computers in Simulation**, [s. l.], v. 87, p. 45–54, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matcom.2013.02.002>>

LAMERS, P.; TAN, E. C. D.; SEARCY, E. M.; SCARLATA, C. J.; CAFFERTY, K. G.; JACOBSON, J. J. Strategic supply system design - a holistic evaluation of operational and production cost for a biorefinery supply chain. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 648–660, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1575>>

LAU, M. W.; BALS, B. D.; CHUNDAWAT, S. P. S.; JIN, M.; GUNAWAN, C.; BALAN, V.; JONES, A. D.; DALE, B. E. An integrated paradigm for cellulosic biorefineries: Utilization of lignocellulosic biomass as self-sufficient feedstocks for fuel, food precursors and saccharolytic enzyme production. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 7100–7110, 2012.

LEVASSEUR, A.; BAHN, O.; BELOIN-SAINT-PIERRE, D.; MARINOVA, M.; VAILLANCOURT, K. Assessing butanol from integrated forest biorefinery: A combined techno-economic and life cycle approach. **Applied Energy**, [s. l.], v. 198, p. 440–452,

2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.040>>

LEVASSEUR, A.; CAVALETT, O.; FUGLESTVEDT, J. S.; GASSER, T.; JOHANSSON, D. J. A.; JØRGENSEN, S. V.; RAUGEI, M.; REISINGER, A.; SCHIVLEY, G.; STRØMMAN, A.; TANAKA, K.; CHERUBINI, F. Enhancing life cycle impact assessment from climate science: Review of recent findings and recommendations for application to LCA. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 71, p. 163–174, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.06.049>>

LEWIN, D. R. A generalized method for HEN synthesis using stochastic optimization — II. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 10, p. 1387–1405, 1998.

LIN, B.; MILLER, D. C. Solving heat exchanger network synthesis problems with Tabu Search. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 1451–1464, 2004.

LINNHOFF, B.; AHMAD, S. Cost optimum heat exchanger networks—1. Minimum energy and capital using simple models for capital cost. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 7, p. 729–750, 1990. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0098135490870832>>

LINNHOFF, B.; FLOWER, J. R. Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 633–642, 1978. a.

LINNHOFF, B.; FLOWER, J. R. Synthesis of heat exchanger networks: II. Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 642–654, 1978. b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690240412>>

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch design method for heat exchanger networks. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 745–763, 1983.

LONGATI, A. A.; LINO, A. R. A.; GIORDANO, R. C.; FURLAN, F. F.; CRUZ, A. J. G. Defining research & development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**, Cham, v. 263, n. February, p. 1–9, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-56457-9_7>

LUO, L.; VAN DER VOET, E.; HUPPES, G. Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 13, n. 6–7, p. 1613–1619, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032108001627>>

LYND, L. R.; LASER, M. S.; BRANSBY, D.; DALE, B. E.; DAVISON, B.; HAMILTON, R.; HIMMEL, M.; KELLER, M.; MCMILLAN, J. D.; SHEEHAN, J.; WYMAN, C. E. How biotech can transform biofuels. **Nature Biotechnology**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 169–172, 2008.

MACLEAN, H. L.; SPATARI, S. The contribution of enzymes and process chemicals to the life cycle of ethanol. **Environmental Research Letters**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2009.

MAEHARA, L.; PEREIRA, S. C.; SILVA, A. J.; FARINAS, C. S. One-pot strategy for on-site enzyme production, biomass hydrolysis, and ethanol production using the whole solid-state fermentation medium of mixed filamentous fungi. **Biotechnology Progress**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 671–680, 2018.

MAGA, D.; THONEMANN, N.; HIEBEL, M.; SEBASTIÃO, D.; LOPES, T. F.;

FONSECA, C.; GÍRIO, F. Comparative life cycle assessment of first- and second-generation ethanol from sugarcane in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 266–280, 2019.

MANDEGARI, M.; FARZAD, S.; GÖRGENS, J. F. A new insight into sugarcane biorefineries with fossil fuel co-combustion: Techno-economic analysis and life cycle assessment. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 165, n. October 2017, p. 76–91, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.057>>

MARIANO, A. P.; DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CUNHA, M. P.; BONOMI, A.; FILHO, R. M. Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: Technical aspects and economics of greenfield projects. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 135, p. 316–323, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.109>>

MARMANN, A.; ALY, A.; LIN, W.; WANG, B.; PROKSCH, P. Co-Cultivation—A Powerful Emerging Tool for Enhancing the Chemical Diversity of Microorganisms. **Marine Drugs**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 1043–1065, 2014. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1660-3397/12/2/1043>>

MATSUURA, M. I. S. F.; SCACHETTI, M. T.; CHAGAS, M. F.; SEABRA, J. E. A.; MOREIRA, M. M. R.; BONOMI, A. M.; BAYMA, G.; PICOLI, J. F.; MORANDI, M. A. B.; RAMOS, N. P.; CAVALETT, O.; NOVAES, R. M. L. **Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio** Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio. [s.l: s.n.].

MENDES, F. B.; IBRAIM PIRES ATALA, D.; THOMÉO, J. C. Is cellulase production by solid-state fermentation economically attractive for the second generation ethanol production? **Renewable Energy**, [s. l.], v. 114, p. 525–533, 2017.

MONCADA, J.; TAMAYO, J.; CARDONA, C. A. Evolution from biofuels to integrated biorefineries: techno-economic and environmental assessment of oil palm in Colombia. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 81, p. 51–59, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.021>>

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**, [s. l.], v. 113, p. 825–835, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.018>>

MORAR, M.; AGACHI, P. S. Review: Important contributions in development and improvement of the heat integration techniques. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 1171–1179, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.02.038>>

MORISAWA, S.; INOUE, Y. On the selection of a ground disposal site for radioactive wastes by means of a computer. **Health Physics**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 447–457, 1974.

MORRIS, M. D. Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments. **Technometrics**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 161–174, 1991. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1991.10484804>>

MUSSATTO, S. I.; MONCADA, J.; ROBERTO, I. C.; CARDONA, C. A. Techno-

economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 148, p. 302–310, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.046>>

NIEDERL-SCHMIDINGER, A.; NARODOSLAWSKY, M. Life Cycle Assessment as an engineer's tool? **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 245–252, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652606003350>>

NITZSCHE, R.; BUDZINSKI, M.; GRÖNGRÖFT, A. Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 200, p. 928–939, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.008>>

OAKLEY, J. E.; O'HAGAN, A. Probabilistic sensitivity analysis of complex models: A Bayesian approach. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B: Statistical Methodology**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 751–769, 2004.

OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 274–279, 2011.

OLIVEIRA, C. M.; PAVÃO, L. V.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; CRUZ, A. J. G.; COSTA, C. B. B. Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. **Applied Energy**, [s. l.], v. 213, n. November, p. 520–539, 2018.

OLOFSSON, J.; BARTA, Z.; BÖRJESSON, P.; WALLBERG, O. Integrating enzyme fermentation in lignocellulosic ethanol production: Life-cycle assessment and techno-economic analysis. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–14, 2017.

OLOFSSON, J.; BARTA, Z.; WALLBERG, O.; BORJESSON, P. **Life Cycle Assessment and Techno-Economical Analysis of on-Site Enzyme Production in 2nd Generation Bioethanol**. [s.l: s.n.].

OSIPI, S. R.; SECCHI, A. R.; BORGES, C. P. Cost assessment and retro-techno-economic analysis of desalination technologies in onshore produced water treatment. **Desalination**, [s. l.], v. 430, n. November 2017, p. 107–119, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.015>>

PAPOULIAS, S. A.; GROSSMANN, I. E. A structural optimization approach in process synthesis—II: Heat recovery networks. **Computers & Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 707–721, 1983.

PARIYANI, A.; GUPTA, A.; GHOSH, P. Design of heat exchanger networks using randomized algorithm. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 6–7, p. 1046–1053, 2006.

PEREIRA, B. M. P.; ALVAREZ, T. M.; DA SILVA DELABONA, P.; DILLON, A. J. P.; SQUINA, F. M.; DA CRUZ PRADELLA, J. G. Cellulase On-Site Production from Sugar Cane Bagasse Using *Penicillium echinulatum*. **Bioenergy Research**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 1052–1062, 2013.

PEREIRA, L. G.; DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CHAGAS, M. F.; CAVALETT, O.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part II: Integration to a second

generation sugarcane distillery. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 1452–1462, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876214002081>>

PEREIRA, L. G.; DIAS, M. O. S.; MARIANO, A. P.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Economic and environmental assessment of n-butanol production in an integrated first and second generation sugarcane biorefinery: Fermentative versus catalytic routes. **Applied Energy**, [s. l.], v. 160, n. 2015, p. 120–131, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.063>>

PETERS, M.; TIMMERHAUS, K.; WEST, R. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5. ed. New York NY: McGraw-Hill Education, 2002.

PETERSEN, S.; KRISTENSEN, M. H.; KNUDSEN, M. D. Prerequisites for reliable sensitivity analysis of a high fidelity building energy model. **Energy and Buildings**, [s. l.], v. 183, p. 1–16, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.10.035>>

PIROTA, R. D. P. B.; DELABONA, P. S.; FARINAS, C. S. Simplification of the Biomass to Ethanol Conversion Process by Using the Whole Medium of Filamentous Fungi Cultivated Under Solid-State Fermentation. **Bioenergy Research**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 744–752, 2014.

PLISCHKE, E.; BORGONOVO, E.; SMITH, C. L. Global sensitivity measures from given data. **European Journal of Operational Research**, [s. l.], v. 226, n. 3, p. 536–550, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejor.2012.11.047>>

RABELLO, G. C.; PIROTA, R. D. P. B.; BARROS, G. O. F.; FARINAS, C. S. Simultaneous biosynthesis of biomass-degrading enzymes using co-cultivation of *Aspergillus niger* and *Trichoderma reesei*. **Biocatalysis and Biotransformation**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 236–243, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/10242422.2014.934362>>

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 199, n. August, p. 83–91, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.029>>

RAVAGNANI, M. A. S. S.; SILVA, A. P.; ARROYO, P. A.; CONSTANTINO, A. A. Heat exchanger network synthesis and optimisation using genetic algorithm. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 7 SPEC. ISS., p. 1003–1017, 2005.

RENÓ, M. L. G.; LORA, E. E. S.; PALACIO, J. C. E.; VENTURINI, O. J.; BUCHGEISTER, J.; ALMAZAN, O. A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse. **Energy**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 3716–3726, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.010>>

RENÓ, M. L. G.; OLMO, O. A. Del; PALACIO, J. C. E.; LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. Sugarcane biorefineries: Case studies applied to the Brazilian sugar–alcohol industry. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 86, p. 981–991, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414005561>>

ROCHA, M. H.; CAPAZ, R. S.; LORA, E. E. S.; NOGUEIRA, L. A. H.; LEME, M. M. V.; RENÓ, M. L. G.; OLMO, O. A. Del. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: A meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 37, p. 435–459, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.036>>

RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F.; COURI, S.; NETO, V. B.; CRESTANA, S.; FARINAS, C. S. Integrated Strategies to Enhance Cellulolytic Enzyme Production Using an Instrumented Bioreactor for Solid-State Fermentation of Sugarcane Bagasse. **Bioenergy Research**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 142–152, 2013.

ROY, P.; TOKUYASU, K.; ORIKASA, T.; NAKAMURA, N.; SHIINA, T. A Review of Life Cycle Assessment (LCA) of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. **Japan Agricultural Research Quarterly**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 41–57, 2012.

RUANO, M. V.; RIBES, J.; SECO, A.; FERRER, J. An improved sampling strategy based on trajectory design for application of the Morris method to systems with many input factors. **Environmental Modelling and Software**, [s. l.], v. 37, p. 103–109, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.03.008>>

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

SALTELLI, A.; ANNONI, P.; AZZINI, I.; CAMPOLONGO, F.; RATTO, M.; TARANTOLA, S. Variance based sensitivity analysis of model output. Design and estimator for the total sensitivity index. **Computer Physics Communications**, [s. l.], v. 181, n. 2, p. 259–270, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2009.09.018>>

SALTELLI, A.; RATTO, M.; ANDRES, T.; CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; GATELLI, D.; SAISANA, M.; TARANTOLA, S. **Global Sensitivity Analysis. The Primer**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

SALTELLI, A.; RATTO, M.; TARANTOLA, S.; CAMPOLONGO, F. Sensitivity Analysis for Chemical Models. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 105, n. 7, p. 2811–2828, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr040659d>>

SALTELLI, A.; TARANTOLA, S. On the Relative Importance of Input Factors in Mathematical Models. **Journal of the American Statistical Association**, [s. l.], v. 97, n. 459, p. 702–709, 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1198/016214502388618447>>

SALTELLI, A.; TARANTOLA, S.; CAMPOLONGO, F. Sensitivity analysis as an ingredient of modeling. **Statistical Science**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 377–395, 2000.

SALTELLI, A.; TARANTOLA, S.; CAMPOLONGO, F.; RATTO, M. **Sensitivity Analysis in Practice**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=NsAVmohPNpQC&pgis=1>>

SALTELLI, A.; TARANTOLA, S.; CHAN, K. P. S. A Quantitative Model-Independent Method for Global Sensitivity Analysis of Model Output. **Technometrics**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 39–56, 1999. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1999.10485594>>

SARRAZIN, F.; PIANOSI, F.; WAGENER, T. Global Sensitivity Analysis of environmental models: Convergence and validation. **Environmental Modelling & Software**, [s. l.], v. 79, p. 135–152, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.005>>

- SAUR, K. **Life Cycle Impact Assessment**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015. v. 2
Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9744-3>>
- SAYAR, N. A.; KAZAN, D.; PINAR, O.; AKBULUT, B. S.; SAYAR, A. A. Retro-techno-economic evaluation of acetic acid production using cotton stalk as feedstock. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 2077–2088, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10163-018-0762-1>>
- SCHUBERT, C. Can biofuels finally take center stage? **Nature Biotechnology**, [s. l.], v. 24, n. 7, p. 777–784, 2006.
- SEABRA, J. E. A.; MACEDO, I. C.; CHUM, H. L.; FARONI, C. E.; SARTO, C. A. Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 519–532, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.289>>
- SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S. **PRODUCT DESIGN PRINCIPLES AND PROCESS Synthesis, Analysis, and Evaluation**. Third Edit ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.
- SILALERTRUKSA, T.; GHEEWALA, S. H.; PONGPAT, P. Sustainability assessment of sugarcane biorefinery and molasses ethanol production in Thailand using eco-efficiency indicator. **Applied Energy**, [s. l.], v. 160, p. 603–609, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.087>>
- SILVA, C. M.; FERREIRA, A. F.; DIAS, A. P.; COSTA, M. A comparison between microalgae virtual biorefinery arrangements for bio-oil production based on lab-scale results. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 130, p. 58–67, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.053>>
- SIN, G.; GERNAEY, K. V. Improving the Morris method for sensitivity analysis by scaling the elementary effects. **Computer Aided Chemical Engineering**, [s. l.], v. 26, p. 925–930, 2009.
- SLADE, R.; BAUEN, A.; SHAH, N. The greenhouse gas emissions performance of cellulosic ethanol supply chains in Europe. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–19, 2009.
- SMITH, R. (Chemical engineer). **Chemical process design and integration**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
- SOARES, R. de P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, [s. l.], v. 14, n. C, p. 947–952, 2003.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Modifications, simplifications, and efficiency tests for the CAPE-OPEN numerical open interfaces. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 1611–1621, 2004.
- SOBOL', I. M. Global sensitivity indices for the investigation of nonlinear mathematical models. **Matem. Mod.**, [s. l.], v. 19, n. 11, p. 23–24, 2007.
- SOBOL', I. M.; KUCHERENKO, S. Derivative based global sensitivity measures and their link with global sensitivity indices. **Mathematics and Computers in Simulation**, [s. l.], v. 79, n. 10, p. 3009–3017, 2009.

SOBOL', I. . Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. **Mathematics and Computers in Simulation**, [s. l.], v. 55, n. 1–3, p. 271–280, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378475400002706>>

SOBOL, I. M. Sensitivity analysis for nonlinear mathematical models. **Math. Model. Computer.Exp**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 407–414, 1993.

STORLIE, C. B.; SWILER, L. P.; HELTON, J. C.; SALLABERRY, C. J. Implementation and evaluation of nonparametric regression procedures for sensitivity analysis of computationally demanding models. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 94, n. 11, p. 1735–1763, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ress.2009.05.007>>

SUDRET, B. Global sensitivity analysis using polynomial chaos expansions. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 93, n. 7, p. 964–979, 2008.

SUDRET, B.; MAI, C. V. Computing derivative-based global sensitivity measures using polynomial chaos expansions. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 134, p. 241–250, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ress.2014.07.009>>

SUKUMARA, S.; AMUNDSON, J.; BADURDEEN, F.; SEAY, J. A comprehensive techno-economic analysis tool to validate long-term viability of emerging biorefining processes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 1793–1806, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10098-015-0945-6>>

TARANTOLA, S.; GATELLI, D.; MARA, T. A. Random balance designs for the estimation of first order global sensitivity indices. **Reliability Engineering & System Safety**, [s. l.], v. 91, n. 6, p. 717–727, 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0951832005001444>>

THE INTERNATIONAL STANDARDS ORGANISATION. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. **Iso 14040**, [s. l.], v. 2006, p. 1–28, 2006.

THE ROYAL SOCIETY. **Sustainable biofuels: prospects and challenges**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://royalsociety.org/uploadedFiles/Royal_Society_Content/policy/publications/2008/7980.pdf>

TISSOT, J. Y.; PRIEUR, C. Bias correction for the estimation of sensitivity indices based on random balance designs. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 107, p. 205–213, 2012.

TOFFOLO, A. The synthesis of cost optimal heat exchanger networks with unconstrained topology. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 29, n. 17–18, p. 3518–3528, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.06.009>>

TSIROPOULOS, I.; FAAIJ, A. P. C.; SEABRA, J. E. A.; LUNDQUIST, L.; SCHENKER, U.; BRIOIS, J. F.; PATEL, M. K. Life cycle assessment of sugarcane ethanol production in India in comparison to Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1049–1067, 2014.

TUFVESSON, P.; LIMA-RAMOS, J.; HAQUE, N. AI; GERNAEY, K. V.; WOODLEY, J. M. Advances in the Process Development of Biocatalytic Processes. **Organic Process**

Research & Development, [s. l.], v. 17, n. 10, p. 1233–1238, 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/op4001675>>

TUFVESSON, P.; LIMA-RAMOS, J.; NORDBLAD, M.; WOODLEY, J. M. Guidelines and Cost Analysis for Catalyst Production in Biocatalytic Processes. **Organic Process Research & Development**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 266–274, 2011. Disponível em: <<http://gateway.webofknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=mekentosj&SrcApp=Papers&DestLinkType=FullRecord&DestApp=WOS&KeyUT=000286306100031>>

TURTON, R.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D.; WHITING, W. B. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. fifth ed. Boston: Prentice Hall, 2018.

UMEDA, T.; NIIDA, K.; SHIROKO, K. A thermodynamic approach to heat integration in distillation systems. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 423–429, 1979.

VASKAN, P.; PACHÓN, E. R.; GNANSOUNOU, E. Techno-economic and life-cycle assessments of biorefineries based on palm empty fruit bunches in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 3655–3668, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.218>>

VILLARES, A.; MOREAU, C.; BENNATI-GRANIER, C.; GARAJOVA, S.; FOUCAT, L.; FALOURD, X.; SAAKE, B.; BERRIN, J. G.; CATHALA, B. Lytic polysaccharide monooxygenases disrupt the cellulose fibers structure. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. September 2016, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep40262>>

VINIEGRA-GONZÁLEZ, G.; FAVELA-TORRES, E.; AGUILAR, C. N.; RÓMERO-GOMEZ, S. de J.; DÍAZ-GODÍNEZ, G.; AUGUR, C. Advantages of fungal enzyme production in solid state over liquid fermentation systems. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 13, n. 2–3, p. 157–167, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X02001286>>

VLYSIDIS, A.; BINNS, M.; WEBB, C.; THEODOROPOULOS, C. A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals. **Energy**, [s. l.], v. 36, n. 8, p. 4671–4683, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.04.046>>

WANG, K.; OU, L.; BROWN, T.; BROWN, R. C. Beyond ethanol: a techno-economic analysis of an integrated corn biorefinery for the production of hydrocarbon fuels and chemicals. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 190–200, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.1529>>

WANG, L.; QUICENO, R.; PRICE, C.; MALPAS, R.; WOODS, J. Economic and GHG emissions analyses for sugarcane ethanol in Brazil: Looking forward. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 40, p. 571–582, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.212>>

WANG, W. Techno-economic analysis of a bio-refinery process for producing Hydro-processed Renewable Jet fuel from Jatropha. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 95, p. 63–73, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.107>>

WEBER, J. M.; LIÓ, P.; LAPKIN, A. A. Identification of strategic molecules for future circular supply chains using large reaction networks. **Reaction Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 1969–1981, 2019.

WERNET, G.; BAUER, C.; STEUBING, B.; REINHARD, J.; MORENO-RUIZ, E.; WEIDEMA, B. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 21, n. 9, p. 1218–1230, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>>

XIE, X.; SCHENKENDORF, R.; KREWER, U. Efficient sensitivity analysis and interpretation of parameter correlations in chemical engineering. **Reliability Engineering and System Safety**, [s. l.], v. 187, n. June 2018, p. 159–173, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ress.2018.06.010>>

XIMENES, E. A.; DIEN, B. S.; LADISCH, M. R.; MOSIER, N.; COTTA, M. A.; LI, X. L. Enzyme production by industrially relevant fungi cultured on coproduct from corn dry grind ethanol plants. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 137–140, n. 1–12, p. 171–183, 2007.

XIMENES, E.; FARINAS, C. S.; KIM, Y.; LADISCH, M. R. Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. In: RUIZ, H. A.; HEDEGAARD THOMSEN, M.; TRAJANO, H. L. (Eds.). **Hydrothermal Processing in Biorefineries**. Cham: Springer International Publishing, 2017. v. 60 Suppl 1p. 181–205.

YEE, T. F.; GROSSMANN, I. E. Simultaneous optimization models for heat integration - II. Heat exchanger network synthesis. **Comput. Chem. Eng.**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 1165–1184, 1990. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0098135490850108>>

YERRAMSETTY, K. M.; MURTY, C. V. S. Synthesis of cost-optimal heat exchanger networks using differential evolution. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1861–1876, 2008.

ZHANG, W. V. N. Design of flexible heat exchanger network for multi-period operation. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 61, n. 23, p. 7754–7765, 2006.

APÊNDICES

A. ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA TRADICIONAL

A.1. Estimativa dos custos capitais.

Antes de uma planta entrar em operação, uma enorme quantidade de dinheiro deve ser investida em maquinário, instalações, terrenos etc. Além disso, um fundo adicional deve ser reservado para cobrir as despesas provenientes da operação, antes dos primeiros rendimentos das vendas ficarem disponíveis.

O capital necessário para cobrir os custos com manufatura e as utilidades da planta é denominado capital fixo (CF), enquanto o necessário para a operação é denominado de capital de giro (CG). A soma do capital fixo com o capital de giro é denominada capital total (CT) (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

O capital fixo é dividido em custos diretos e indiretos. Custo direto é o capital necessário para a instalação dos equipamentos e todos os acessórios necessários para funcionamento da planta. Despesas com tubulação, instrumentos, fundações, preparação do local são exemplos de custo direto. Custo indireto é o requerido para as despesas gerais de construção e de todos os componentes da planta que não são diretamente relacionadas com a operação do processo. Estes componentes podem ser o terreno, prédios administrativos, laboratórios, gerenciamento de resíduos, ou seja, qualquer parte permanente da planta. As despesas gerais de construção incluem escritórios de campo, despesas com engenharia, contingências, supervisão etc. (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

O capital de giro para uma planta industrial consiste na quantidade de dinheiro investida em matéria-prima e suprimentos transportados a planta, produtos finalizados na planta ou em processo de finalização, contas a receber e a pagar, pagamento de taxas e dinheiro para pagamento mensal com despesas de operação, como salários, compra de matéria-prima. Os custos com matérias-primas inclusos no capital de giro normalmente são referentes a um mês de fornecimento já levando em consideração taxas com entrega (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.1.1. Tipos de custo capital

O custo capital normalmente é dividido em cinco classes, de acordo com o nível de definição do processo e/ou propósito da estimação (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002; TURTON et al., 2018). PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2002) dividem as estimativas em:

- Ordem de magnitude, baseado em dados de custo similares. A precisão da estimativa é superior a $\pm 30\%$. Nível de definição de 0% a 2%;
- Estudo, baseado no conhecimento dos principais equipamentos do processo. A precisão estimada é de $\pm 30\%$. Nível de definição de 1% a 15%;
- Preliminar, baseada em dados suficientes para aferir o orçamento da planta. Precisão estimada é de $\pm 20\%$. Nível de definição de 10% a 40%;
- Definitiva, baseada nas especificações preliminares de todos os equipamentos, utilidades etc. Precisão estimada é de $\pm 10\%$. Nível de definição de 30% a 70%;
- Detalhada, baseada nas plantas de engenharia, especificações e custos locais. A precisão estimada é de $\pm 5\%$. Nível de definição de 50% a 100%;

A.1.2. Índices de custo

A maior parte dos dados de custo disponíveis para uma estimativa preliminar é válida somente na época em que foram realizados. Os preços podem mudar consideravelmente com o tempo em decorrência de mudanças nas condições econômicas. Os índices de custo são utilizados para atualizar os dados de custo no tempo, sendo utilizados para dar uma estimativa geral (apresentado na Equação a.1). Entretanto, não levam em consideração todos os fatores, como avanços tecnológicos ou condições locais (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

$$\text{Custo presente} = \text{custo original} \left(\frac{\text{valor do índice no presente}}{\text{valor do índice na data do custo original}} \right) \quad (\text{a.1})$$

Dentre os diversos índices de custo disponíveis na literatura, os de *Marshall and Swift* e *Chemical Engineering plant cost index* (CEPCI) são os recomendados para estimativa de equipamentos de processo e plantas químicas (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.1.3. Equipamento comprado

O custo do equipamento comprado é a base de diversos métodos para a estimativa do capital de investimento fixo. O tamanho e especificação de um equipamento necessário para um processo químico é determinado por parâmetros fixos ou calculado de acordo com o balanço de massa e energia (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

O método mais preciso para determinação do custo do equipamento de processo é através de projetos de fabricantes ou fornecedores. A segunda melhor forma, é através de custos de equipamentos adquiridos anteriormente corrigidos pelos índices de custo. Entretanto, os dados mencionados anteriormente nem sempre estão disponíveis, principalmente em relação ao tamanho ou capacidade (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Neste caso, predições podem ser feitas através de uma relação de potência, conhecida como regra do fator de seis décimos, como pode ser visto na Equação a.2.

$$\text{Custo do equipamento a} = \text{custo do equipamento b} \left(\frac{\text{capac. equipamento a}}{\text{capac. equipamento b}} \right)^{0,6} \quad (\text{a.2})$$

A equação anterior indica que em um diagrama log-log da capacidade *versus* o custo para um dado equipamento, deve possuir inclinação da reta igual a 0,6. Todavia, este valor é uma super simplificação, uma vez que os valores do expoente da capacidade de custo podem variar de valores menores que 0,3 até maiores que 1,0. Valores típicos dos expoentes para determinação do custo do equipamento com base na capacidade são encontrados na literatura (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A instalação do equipamento envolve custos de trabalho, expansão da construção, suporte e todos os outros fatores que são diretamente relacionados com a elevação do custo do equipamento comprado. De uma maneira geral, o custo de instalação pode ser aproximado por uma porcentagem do custo do equipamento comprado, variando de 20% até 90% conforme tipo e tamanho. Conquanto, estas estimativas podem ser ainda maiores dependendo da complexidade do equipamento (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.1.4. Estimativa do custo direto e indireto

Além da compra e instalação dos equipamentos, o custo direto é composto por (1) Tubulação; (2) Instrumentação e controle; (3) Sistemas elétricos; (4) Construções (incluído serviço); (5) Melhorias no terreno; (6) Instalações de serviço e;(7) Terreno.

O custo com tubulação envolve trabalho, válvulas, tubos, suportes e todas os outros itens utilizados diretamente na construção do processo. O valor da tubulação varia de acordo com o material que se trabalha, podendo representar até 20% do capital fixo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

O custo com construção inclui despesas com trabalho, material e fornecedores envolvidos na elevação de todas as construções envolvidas com a planta. Custos com aquecimento, iluminação, ventilação, encanamento e todas as construções similares fazem parte deste grupo(PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Instrumentação e controle engloba todo o trabalho de instalação e despesas com materiais e equipamentos auxiliares requeridos com a instrumentação. Sistema elétrico é composto por: (1) cabos elétricos; (2) iluminação; (3) transformação e serviço e; (4) cabos para controle e instrumentação. Custo com estradas, passarelas, terraplanagem e itens similares são parte das melhorias no terreno. O custo com o terreno e taxas dependem da localidade (distritos rurais a áreas industrializadas). Por lei (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002), o custo com o terreno não sofre depreciação, não sendo incluído no capital fixo.

As instalações de serviço são compostas de utilidades para fornecimento de vapor, água, potência, ar comprimido e combustível. Disposição de resíduos, proteção contra fogo e itens diversos (cafeteria, primeiros socorros etc.) requerem investimentos capital, estão inclusas no mesmo escopo das instalações de serviço. Esta etapa possui grande variação, de 30% a 80% dos custos com equipamentos comprados. Além de questões de instalação (novas plantas, extensão etc.), as instalações de serviço dependem do balanço de energia do processo. Diante disso, tabelas com estimativas mais detalhadas dos componentes podem ser encontradas nas literatura (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Os custos indiretos são compostos por: (1) engenharia e supervisão; (2) despesas legais; (3) despesas com construção; (4) taxas dos empreiteiros e; (5) contingências.

Os custos com engenharia e design da construção, incluindo licenças com software, viagens, comunicações, *home office* entre outras, fazem parte do capital investido. Custo com despesas legais são provenientes da compra de terrenos, equipamentos, contratos de construção além da regulamentação com governo, meio ambiente e segurança. Contingência reserva uma quantidade do investimento para lidar com ocorrências inesperadas, como acidentes, tempestades, mudanças de preço, pequenas mudanças no design, erros de estimação etc. Despesas com construção inclui operações e construções temporárias, construção de ferramentas e aluguéis etc. (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A Tabela 39 apresenta um resumo das variações típicas nos custos dos componentes como porcentagem do capital fixo instalação de plantas multipropósito.

Tabela 39 - Porcentagens típicas do capital fixo para custo direto e indiretos para instalação de plantas multipropósito (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Componente	Intervalo do CF (%)
Custos diretos	
Equipamento comprado	15-40
Instalação do equipamento	6-14
Instrumentação e controle	2-12
Tubulação	4-17
Sistemas elétricos	2-10
Construções	2-18
Melhorias no terreno	2-5
Serviços com utilidades	8-30
Terreno	1-2
Custos indiretos	
Engenharia e supervisão	4-20
Despesas com construção	4-17
Despesas legais	1-3
Contrato com os empreiteiros	2-6
Contingência	5-15

A.1.5. Métodos para estimativa do custo capital

Vários métodos podem ser empregados para estimativa do investimento em capital fixo. A escolha do método depende da quantidade de informações detalhadas disponíveis bem como a precisão desejada (vide tópico dos tipos de custo capital). PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2002) apresentam sete métodos para estimativa, dos mais precisos até aqueles utilizados para estimativa de custo

- a. Estimativa por itens detalhados:** Requer estimativas detalhadas e cuidadosas para a determinação de cada item que compõe o custo fixo. Um erro de $\pm 5\%$ é esperado. Devido a quantidade de informação requerida e a enorme quantidade de horas de engenharia necessárias, este tipo de estimativa é quase sempre preparada em fase finais do projeto, utilizada para elaboração de licitações.
- b. Estimativa por custo de unidade:** Este tipo de estimativa apresenta uma boa acurácia para o capital fixo, principalmente por experiências em custos passados. Este método também requer informações detalhadas de equipamentos, obtidas por cotações ou índices de correção de dados da literatura. O trabalho com instalação é determinado em frações do custo do equipamento comprado. Custo com concreto, aço, tubulações, sistemas elétricos, instrumentação etc., são obtidos a partir dos desenhos, sendo aplicados aos custos unitários às necessidades materiais e de mão-de-obra.
- c. Estimativa por porcentagem do equipamento entregue:** Este método requer a estimativa dos custos dos equipamentos entregues. Os outros itens que compõe o capital fixo são obtidos como porcentagem do equipamento. Cada fator (porcentagem) depende do tipo do processo envolvido, complexidade, tipos de materiais utilizados, local da planta etc. A Tabela 40 apresenta os valores médios para plantas químicas. Este tipo de estimativa possui um erro de $\pm 20\%$ até 30% . Para comparar plantas com capacidades diferentes, este método pode ter erro de $\pm 10\%$.
- d. Fator de Lang:** Esta técnica é utilizada frequentemente para se obter a ordem de magnitude dos custos. O capital fixo ou total aproximado de uma planta pode ser obtido através da multiplicação dos custos dos equipamentos por um fator.

Tabela 40 - Porcentagens típicas do capital fixo para custo direto e indiretos para instalação de plantas multipropósito. Valores aplicáveis para extensão de uma planta (adaptado de PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Componente	% do equipamento entregue		
	Sólido	Sólido-fluido	Fluido
Custos diretos			
Instalação do equipamento	45	39	47
Instrumentação e controle	18	26	36
Tubulação	16	31	68
Sistemas elétricos	10	10	11
Construções	25	29	18
Melhorias no terreno	15	12	10
Serviços com utilidades	40	55	70
Custos indiretos			
Engenharia e supervisão	33	32	33
Despesas com construção	39	34	41
Despesas legais	4	4	4
Contrato com os empreiteiros	17	19	22
Contingência	35	37	44

- e. **Regra da potência aplicada à razão planta/capacidade:** Este método utilizado na determinação da ordem de magnitude do capital fixo utiliza plantas químicas anteriores para estimar o valor de novas plantas. Este procedimento é similar ao método para estimar o custo do equipamento comprado, discutido anteriormente. Assim como na estimativa de equipamentos, um índice de correção deve ser utilizado.
- f. **Custo de investimento por unidade de capacidade:** O valor do custo capital pode ser obtido com base na média dos investimentos de uma planta química. A estimativa da ordem de magnitude é determinada multiplicando o custo por unidade de capacidade pela produção anual da planta proposta.
- g. **Taxa de rotatividade:** Uma rápida estimativa da ordem de magnitude pode ser obtida pela razão entre a vendas anuais brutas e o capital fixo. Esta razão, conhecida como taxa de rotatividade, pode ser denominada de razão de capital ou razão de investimento. Para plantas químicas, esta razão pode ser aproximada de 0,5.

A.2. Estimativa da receita

Além do custo capital, a determinação da receita é, claramente, uma parte importante na obtenção do custo total da planta. A receita anual total vem da venda do produto(s) da planta, sendo a soma das unidades de preço multiplicado por sua respectiva taxa de venda (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Uma planta é construída para operar com uma taxa de produção específica para um produto prioritário. Taxas de produção de outros subprodutos podem ser obtidas por balanço de massa e características químicas e operacionais do processo.

De uma forma geral, ao se conduzir uma análise econômica do processo, o engenheiro deve estabelecer a taxa de produção como uma fração da capacidade projetada. É comum no primeiro ano de operação da planta (*start-up*), estudos econômicos preliminares utilizarem 50% da capacidade total. Após o primeiro ano, é comum utilizar a capacidade projetada e as vendas subsequentes de cada ano (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A produção anual real da planta está relacionada com o tempo de inatividade. Normalmente, a inatividade está de 10% a 20% do ano (24 horas/dia, 7 dias/semana, 54 semanas/ano), o que retorna aproximadamente de 300 a 330 dias operacionais (com 85% a 90% de aproveitamento). Este valor é parte do design da planta, baseado na experiência (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.3. Estimativa do custo total do produto

O terceiro maior componente da análise econômica é o custo total de todos os custos operacionais da planta, venda dos produtos, recuperação do capital investido e contribuições com funções corporativas (administração, pesquisa e desenvolvimento etc.). Estes custos normalmente são combinados no chamado custo total do produto. Este, é subdividido em custos operacionais e despesas gerais (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Assim como na estimativa do custo capital, precisão é extremamente importante. A maior contribuição da precisão é incluir todos os custos associados com a produção e

venda dos produtos. Os custos totais do produto são comumente calculados em base diária, unidade de base de produto ou base anual (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

As melhores fontes para estimativa dos custos totais dos produtos advêm de processo idênticos ou similares. A maior parte das companhias possuem dados extensivos das operações. Ajustes no acréscimo dos custos decorrente à inflação devem ser feitas bem como as diferenças da localização geográfica da planta (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.3.1. Custos operacionais

Todas as despesas diretamente conectadas com a manufatura ou com os equipamentos físicos do processo são inclusas no custo operacional. PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2002) divide o custo operacional em custos de produção variáveis, encargos fixos e custos indiretos da planta.

A.3.1.1. Custo de produção variável

Inclui despesas diretamente associadas ao processo de produção. Este tipo de despesa envolve custos com matéria-prima (transporte, descarga etc.), mão de obra direta, supervisão diretamente relacionada ao processo de operação, utilidades, reparos etc. Estes custos ocorrem somente quando a planta opera, ou seja, custos de produção variável. Alguns componentes do custo de produção variável possuem elementos de custo fixo. Manutenção e reparos tendem a ser diretamente proporcional à produção, mas alguns reparos podem ocorrer com a planta parada (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Na indústria (bio)química, um dos maiores custos no processo de produção é com as matérias-primas utilizadas no processo. A categoria matéria-prima é uma forma geral de definir todos os materiais que são consumidos diretamente na produção do produto. A quantidade de matéria-prima é calculada por unidade de tempo ou por unidade de produto através do balanço de massa do processo. A razão do custo com matéria-prima com o custo total do produto varia significativamente de acordo com o tipo da planta, normalmente de 10 a 60 por cento do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Em geral, o trabalho operacional (mão de obra) é dividido em qualificado e não qualificado. E corresponde de 10 a 20 por cento do custo total do produto nos processos químicos. A quantidade de mão de obra pode ser estimada através da experiência de processo similares. Normalmente se utiliza uma potência de 0,20 a 0,25 para fazer o aumento ou redução de escala, com base na razão das capacidades (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Supervisão operacional e assistência administrativa são intimamente relacionadas com a quantidade de mão de obra necessária, complexidade da operação e padronização da qualidade do produto. Normalmente, equivale a 15 por cento dos custos com mão de obra (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Custos com utilidades (vapor, água de resfriamento, eletricidade etc.) depende de muitos fatores como localização da planta, fonte e quantidade necessária. Frequentemente, as demandas das utilidades são determinadas através dos balanços de massa e energia do processo. De uma forma geral, custos com utilidades representam em torno de 10 a 20 por cento do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Custos anuais com manutenção e reparo de equipamentos podem variar de 2 a 20 por cento do custo do equipamento. Em indústrias de processo, o custo anual varia de 2 a 10 por cento do capital fixo sendo 7 por cento o valor mais utilizado. Ao se operar a planta a uma taxa menor que a projetada, o custo com manutenção será menor. Para uma operação em 75% da capacidade, o custo com manutenção será de 85% do custo total com manutenção operada a 100% da capacidade (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Itens consumíveis como lubrificantes, produtos químicos para teste, suprimentos similares que não podem ser considerados matérias-primas nem materiais de manutenção e reparo, são classificados como suprimentos operacionais. Correspondem a 15% do custo anual com manutenção e reparo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Os encargos laboratoriais abrangem os custos com ensaios laboratoriais para controle das operações e para o controle de qualidade do produto. Para estimativas rápidas, o custo pode ser de 10 a 20% do trabalho operacional (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

As patentes cobrem muitos produtos e processos de fabricação. Para usar patentes pertencentes a terceiros, é necessário pagar por direitos de patente ou royalties, com base na quantidade de material produzido. Uma estimativa do custo com patentes e royalties para processos é de cerca de 0 a 6% do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.3.1.2. Encargos fixos

São as despesas que são praticamente independentes da taxa de produção. Gastos com depreciação, taxas de propriedade, seguros, financiamentos e aluguéis normalmente são classificados como encargos fixos. Exceto a depreciação, estes custos tendem a mudar de acordo com a inflação. Despesas deste tipo são funções diretas do capital fixo. Como aproximação, estes custos representam cerca de 10 a 20% do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Os equipamentos, edifícios e outros objetos que compõem uma planta exigem um investimento inicial que deve ser reembolsado, e isso é feito através da cobrança da depreciação como uma despesa de fabricação. A depreciação, apesar de ser um encargo fixo, é calculada separadamente, pois muda de ano para ano e depende do método utilizado. No entanto, a depreciação pode ser cobrada a uma taxa constante por um número fixo de anos, como por exemplo 10% ao ano por 10 anos. Em estudos econômicos nos quais o valor temporal do dinheiro não deve ser considerado, é aceitável usar uma taxa de depreciação anual constante por um período fixo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.3.1.3. Custos indiretos da planta

As despesas necessárias para os serviços rotineiros da planta estão incluídas nos custos indiretos da planta. Máquinas, equipamentos e edifícios administrativos são necessários para muitos dos serviços gerais da fábrica, e os encargos fixos e os custos diretos desses itens fazem parte dos custos gerais da fábrica. Custos com hospital e serviços médicos, serviços de segurança, planos de saúde etc., estão inclusos nos custos indiretos. São similares aos encargos fixos, uma vez que não tem grande variação com mudanças na taxa de produção. O custo indireto da planta para as indústrias químicas é

de cerca de 50 a 70% do total de despesas com mão de obra operacional, supervisão e manutenção (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.3.2. Despesas gerais

Além dos custos operacionais, outras despesas gerais são envolvidas na operação da planta. Estas despesas podem ser classificadas em (1) administrativas, (2) distribuição e marketing e (3) pesquisa e desenvolvimento.

As despesas com atividades executivas e administrativas não podem ser incluídas diretamente no custo operacional. Os salários de administradores, secretárias, contadores, equipe de suporte de informática, engenharia e pessoal jurídico fazem parte das despesas administrativas, juntamente com os custos de suprimentos e equipamentos de escritório, comunicações externas, prédios administrativos e outros itens indiretos relacionados a atividades administrativas. Para uma estimativa preliminar, os custos administrativos podem ser aproximados de 15 a 25% do trabalho operacional (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Custos com distribuição e marketing são incididos no processo de venda e distribuição dos produtos. Estão incluídos nessa categoria salários, comissões, suprimentos e outras despesas de escritórios de vendas, custo de contêineres, despesas de publicidade, serviço técnico de vendas etc. Esses custos para a maioria das plantas químicas estão na faixa de 2 a 20% do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Novos métodos e produtos estão constantemente sendo desenvolvidos nas indústrias químicas como resultado da pesquisa e desenvolvimento. Os custos de pesquisa e desenvolvimento incluem ordenados e salários de todo o pessoal diretamente conectado a esse tipo de trabalho, despesas fixas e operacionais de todas as máquinas e equipamentos envolvidos, custos de materiais e suprimentos e honorários de consultores. Na indústria química, esses custos representam cerca de 5% do custo total do produto (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.4. Dinheiro no tempo

Muitos são os parâmetros que compõe a análise tecno-econômica de uma planta química, além dos relacionadas às despesas fixas e operacionais. Estes parâmetros podem influenciar na decisão de investir ou não em um projeto, sobretudo se o capital for proveniente de um empréstimo. Na tomada de decisões, uma cuidadosa análise do dinheiro no tempo ajudará a estabelecer uma relação entre ganhos e investimentos (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A análise também deve considerar o efeito das taxas na receita bruta do projeto proposto. Por exemplo, as taxas sobre a receita normalmente variam de 15 a 39 por cento, o que pode ter um impacto significativo no lucro líquido. Além das taxas sobre a receita bruta, ainda existem outras taxas fixas que incidem sobre o projeto, como depreciação, seguros, taxas proprietárias etc. (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A.4.1. Juros

Juros é o custo ou o ganho do dinheiro emprestado (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002). A taxa de juros é definida como a quantidade de dinheiro ganho ou pago (unidade de dinheiro/unidade de tempo), expressa como uma fração ou porcentagem por ano.

Os juros são comumente classificados em simples ou compostos. Os juros simples requerem pagamento de uma compensação a uma taxa de juros constante, com base apenas no valor original emprestado. Os juros compostos são quase que universalmente utilizados em transações financeiras (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Juros compostos são os juros recebidos por juros acumulados e reinvestidos, bem como a quantia original emprestada. Isso se aplica a pagamentos de empréstimos ou juros de investimentos. O valor composto F obtido após um número de períodos N com juros i pode ser determinado através da Equação a.3, para um valor original P (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

$$F = P(1 + i)^N \quad (a.3)$$

A.4.2. Valor do dinheiro no tempo

Dinheiro pode ser usado para ganhar dinheiro através de investimentos, ou seja, uma quantia inicial investida aumenta em valor com o tempo. Este efeito é conhecido como o valor temporal do dinheiro (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Esse poder aquisitivo do dinheiro pode ser incluído na análise da viabilidade econômica da planta química. Os métodos para calcular o valor do dinheiro no tempo são semelhantes aos utilizados nos juros compostos.

O valor do dinheiro no tempo geralmente é uma consideração muito importante quando são comparados investimentos que exigem ou geram diferentes quantidades de fundos em épocas distintas (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002). Ou seja, a forma mais apropriada de comparar economicamente investimentos é fazer fluxos de caixa equivalentes. Para isso, é necessário ter condições de determinar o valor do dinheiro em um tempo específico.

Da mesma forma ao que acontece com os juros, a taxa de desconto é a quantia em termos presentes descontada em um valor futuro. Assim podemos, de uma maneira mais simples, calcular o fluxo de caixa em períodos do tempo. Neste caso, considerando apenas juros e descontos.

A.4.2.1. Fluxo de caixa

Fluxo de caixa é a quantidade de fundos disponíveis para uma empresa para atender às despesas operacionais atuais. O fluxo de caixa pode ser expresso antes ou depois dos impostos. O fluxo de caixa após impostos é definido como o lucro líquido (receita) após impostos mais depreciação. É parte integrante do valor presente líquido e cálculos de rentabilidade do fluxo de caixa descontado (GREEN; PERRY, 2008; PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A receita é gerada a partir da venda de um produto fabricado. O capital de giro é reabastecido pelas vendas e pode ser considerado em equilíbrio dinâmico com as operações. Deixar a caixa de operações é um fluxo, que inclui todas as despesas de caixa incorridas na operação, mas não inclui a depreciação de itens (GREEN; PERRY, 2008).

A depreciação é uma despesa interna e essa provisão é retida na empresa. Se as despesas operacionais de caixa forem subtraídas da receita, o resultado será a receita operacional. Se a depreciação for subtraída da receita operacional, o lucro líquido antes

dos impostos é o resultado. O imposto de renda federal é então deduzido do lucro líquido, fornecendo o lucro líquido após os impostos. Quando a depreciação e o lucro líquido são somados após os impostos, o resultado é o fluxo de caixa (GREEN; PERRY, 2008). A Equação a.4 é utilizada para se determinar o fluxo de caixa após as taxações.

$$CF = (R - C - D)(1 - t) + D \quad (\text{a.4})$$

Onde CF é o fluxo de caixa após as taxações, R as receitas, C as despesas operacionais, D a depreciação, t a taxa de juros.

O fluxo de caixa pode ser representado em um gráfico com relação aos acumulados em função do tempo. Este procedimento da origem ao gráfico acumulado da posição de caixa. Todas as despesas de capital e as receitas de vendas são plotadas em função do tempo (GREEN; PERRY, 2008).

A.4.3. Despesas fixas: Depreciação

O conceito de depreciação é baseado no fato de que as instalações físicas se deterioram e diminuem em utilidade com o tempo; assim, o valor de uma instalação diminui. Depreciação física é o termo dado à medida da redução no valor de uma instalação devido a mudanças nos aspectos físicos de uma propriedade. Com esse tipo de depreciação, a capacidade de manutenção de uma propriedade é reduzida (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A depreciação devida a todas as outras causas, é conhecida como depreciação funcional. Um tipo comum de depreciação funcional é a obsolescência. É causada por avanços tecnológicos que tornam obsoleta uma propriedade existente. Outras causas de depreciação funcional podem ser (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002):

- Diminuição da demanda pelo serviço prestado pela propriedade;
- Mudanças na população;
- Mudanças nas exigências da autoridade pública;
- Inadequação ou capacidade insuficiente;
- Abandono da empresa.

A depreciação é uma taxa para a receita, resultante de um investimento em imóveis. A depreciação é cobrada como despesa e depois paga à empresa. Uma definição

de depreciação é a seguinte: "Uma dedução para depreciação pode ser reivindicada a cada ano para propriedades com vida útil limitada usada em comércio ou negócio ou mantida para a produção de renda. Essa dedução permite que os contribuintes recuperem seus custos para a propriedade durante um período de anos" (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

A depreciação resulta em uma redução no imposto de renda a pagar nos exercícios em que é cobrado. O valor total da depreciação que pode ser cobrada é fixo e igual ao investimento em bens depreciáveis. Assim, durante qualquer período de recuperação, a mesma quantia total é depreciada; portanto, o mesmo valor total de imposto é pago - supondo que a taxa de imposto incremental seja a mesma em todos esses anos. No entanto, como o dinheiro tem um valor temporal, é economicamente preferível receber benefícios. Portanto, geralmente é do interesse do contribuinte depreciar a propriedade o mais rápido possível. Da perspectiva do governo federal, no entanto, pelo mesmo motivo, é preferível receber receitas fiscais mais cedo possível. Por esses motivos, a taxa e o período durante o qual a depreciação pode ser cobrada são uma questão de política do governo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

Dentre as formas mais comuns de calcular a depreciação, está o método linear. No método linear, presume-se que o valor da propriedade diminua linearmente com o tempo durante o período de recuperação. Nenhum valor residual ou de refugo pode ser obtido. Assim, o valor da depreciação em cada ano do período de recuperação é obtido pela Equação a.5 (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

$$D = v/n \tag{a.5}$$

Onde D é a depreciação anual em unidades monetárias por ano, v o investimento original na propriedade no início do período de recuperação e n a duração do período de recuperação linear.

A.5. Método para avaliar a viabilidade: Valor Presente Líquido (NPV)

Quando uma empresa investe em um empreendimento, o investimento deve ganhar mais do que o custo de capital para que valha a pena. Uma estimativa de rentabilidade é uma tentativa de quantificar a conveniência de assumir um risco em um empreendimento (GREEN; PERRY, 2008). Neste texto vamos abordar somente o valor

presente líquido. Para mais informações sobre os outros métodos de avaliação viabilidade econômica levando ou não em consideração o valor temporal do dinheiro, pode ser encontrado na literatura (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002; TURTON et al., 2018).

No método do valor presente líquido, um período arbitrário é selecionado como base de cálculo. Este método é a medida que muitas empresas usam, pois reflete adequadamente o valor temporal do dinheiro e seu efeito na lucratividade (GREEN; PERRY, 2008). O valor presente líquido é igual ao valor presente de todas as entradas de caixa menos o valor presente de todos os itens de investimento, conforme Equação a.6 (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

$$VPL(X_1, X_2, \dots, X_i) = \sum_{i=1}^N \frac{FC(X_1, X_2, \dots, X_i)}{(1+r)^i} - CAPEX(X_1, X_2, \dots, X_i) \quad (a.6)$$

Onde r é a taxa mínima de atratividade (TMA), FC fluxo de caixa e N o tempo de projeto.

Note que tanto o fluxo de caixa quanto o custo de capital são funções das variáveis do processo. Ou seja, a partir destas se calcula a dimensão e custos dos equipamentos, bem como os fluxos e custos das matérias-primas e insumos. A taxa mínima de atratividade costuma ser baseada em outro processo, normalmente, na taxa de juros de um investimento concorrente e, quando possível, de risco equivalente. Quando o resultado do NPV calculado for positivo, o empreendimento ganhará mais do que a taxa de juros utilizada; por outro lado, se o NPV for negativo, o empreendimento ganha menos que essa taxa. Para os casos onde o valor presente líquido é igual a zero, o investimento é economicamente indiferente. O NPV também pode ser utilizado para comparar diferentes processos. Nesse caso, escolhe-se o investimento que retorne o maior capital, independentemente do valor investido (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002; TURTON et al., 2018).

O valor presente líquido pode ser utilizado para se determinar a taxa interna de retorno (TIR). 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, ou seja, com NPV igual a zero. Serve para identificar qual a taxa mínima de atratividade que o processo deve ter para que seja economicamente viável. Quando a TIR calculada é maior

que a TMA, o investimento deve ser considerado economicamente atrativo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002).

B. REDE DE TROCADORES DE CALOR: TECNOLOGIA PINCH

O projeto da rede de trocadores de calor pode ser avaliado sem a necessidade de estar concluído. É possível definir metas para a rede de modo a estimar o desempenho de todo o projeto (SMITH, 2005). Essas metas permitem a determinação do consumo de energia bem como, do custo da rede.

Utilizar metas ao invés de design da rede de trocadores de calor permite que muitas opções de design para o processo geral sejam rastreadas de maneira rápida e conveniente (SMITH, 2005). Este é o fundamento principal da rede de trocadores virtuais discutidas no capítulo 3, apresentada na Figura 29. Os primeiros tópicos a seguir tratarão de como determinar os objetivos energéticos do projeto. Posteriormente, como determinar a área total, para a estimativa do custo da rede.

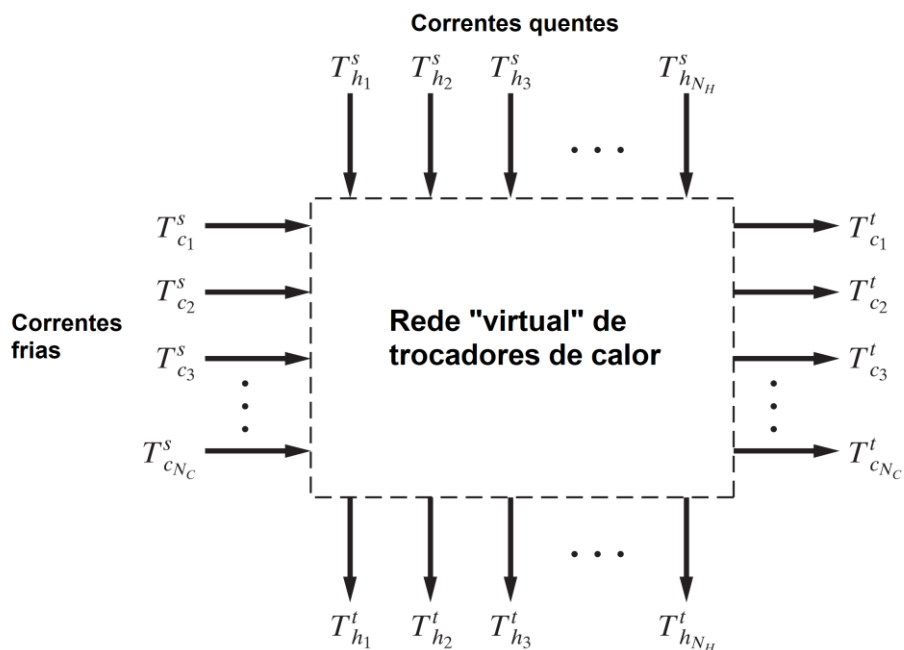


Figura 29 – Representação de uma rede de trocadores de calor virtual (adaptado de SEIDER et al., 2009).

B.1. O algoritmo de tabela

Consiste em um algoritmo para definir os objetivos energéticos através da divisão do problema de integração energética em intervalos de temperatura. Posteriormente,

realiza-se a determinação das utilidades necessárias para atender o balanço de energia (LINNHOFF; FLOWER, 1978a).

O primeiro passo é assegurar que as correntes atendam a diferença de temperatura mínima de aproximação (ΔT_{\min}). Para isso, utiliza-se o artifício de subtrair o valor de $\Delta T_{\min}/2$ das correntes quentes e adicionar $\Delta T_{\min}/2$ às correntes frias. Este procedimento faz com que as correntes se encontrem no ponto de *pinch* (SEIDER et al., 2009; SMITH, 2005). Em seguida, as temperaturas ajustadas são ordenadas, começando com T_0 , a temperatura mais alta. Elas são utilizadas para criar uma cascata de intervalos de temperatura dentro dos quais os balanços de energia são realizados (SEIDER et al., 2009).

O balanço de entalpia ΔH_i em cada intervalo pode ser realizado de acordo com a Equação b.1. O método pressupõe que as capacidades térmica das correntes (CP_H para quentes e CP_C para frias) são constantes em todo o intervalo S_i de temperatura (SMITH, 2005). Esta diferença de entalpia, representa a energia a ser removida das correntes quentes e a energia a ser absorvida pelas correntes frias em cada intervalo S_i .

$$\Delta H_i = (S_i - S_{i+1})(\sum CP_H - \sum CP_C)_i \quad (\text{b.1})$$

Se as correntes frias dominam as correntes quentes em um intervalo de temperatura, então o intervalo tem um déficit líquido de calor e ΔH_i é positivo. Se correntes quentes dominam correntes frias, o intervalo tem um excesso líquido de calor e ΔH_i é negativo. Isso é consistente com a convenção termodinâmica padrão, por exemplo, para uma reação exotérmica, ΔH_i é negativo (SMITH, 2005).

Após construção de uma tabela com os intervalos de entalpia, deve-se transferir a energia do intervalo anterior ao posterior (região de maior temperatura para a de menor). Após o procedimento, o ponto de maior déficit deve ser escolhido. Esta energia é adicionada ao intervalo de maior temperatura. Este procedimento é realizado para que o sistema não viole a segunda lei da termodinâmica (SMITH, 2005). O ponto de maior déficit é exatamente o *pinch*. O balanço energético deve ser refeito para se determinar o valor da utilidade fria. O procedimento está resumidamente apresentado na Figura 30.

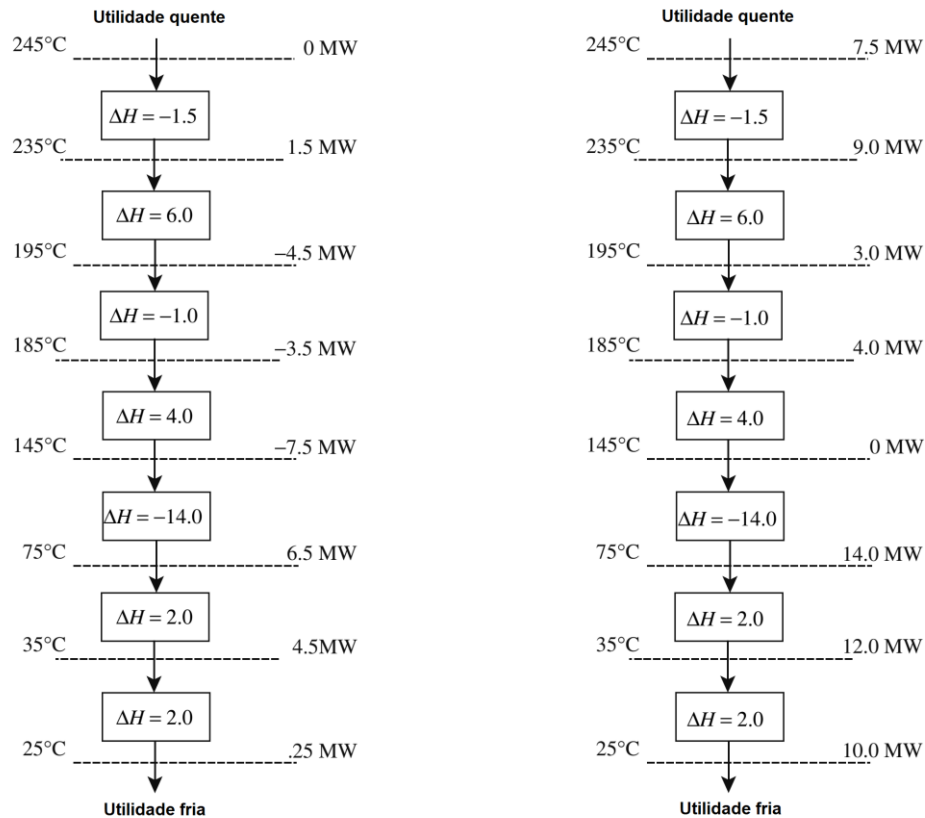


Figura 30 – Exemplo do algoritmo de tabela ou cascata energética (adaptado de SMITH, 2005).

B.2. Seleção de utilidades

Após realizar o procedimento de integração energética das correntes, as demandas quentes e frias do processo devem ser atendidas por utilidade externas. A utilidade quente mais comum é o vapor, geralmente disponível em vários níveis (pressões). Utilidades frias podem ser sistemas de refrigeração, água de resfriamento, etc. (SMITH, 2005).

As curvas compostas (Figura 1) podem ser utilizadas para determinar a demanda mínima de utilidades. Entretanto, para a escolha dos níveis das utilidades não é adequada. A grande curva composta é uma ferramenta mais apropriada para entender a interface entre o processo e o sistema de utilidades, obtida através da plotagem da cascata energética, conforme Figura 31 (SMITH, 2005).

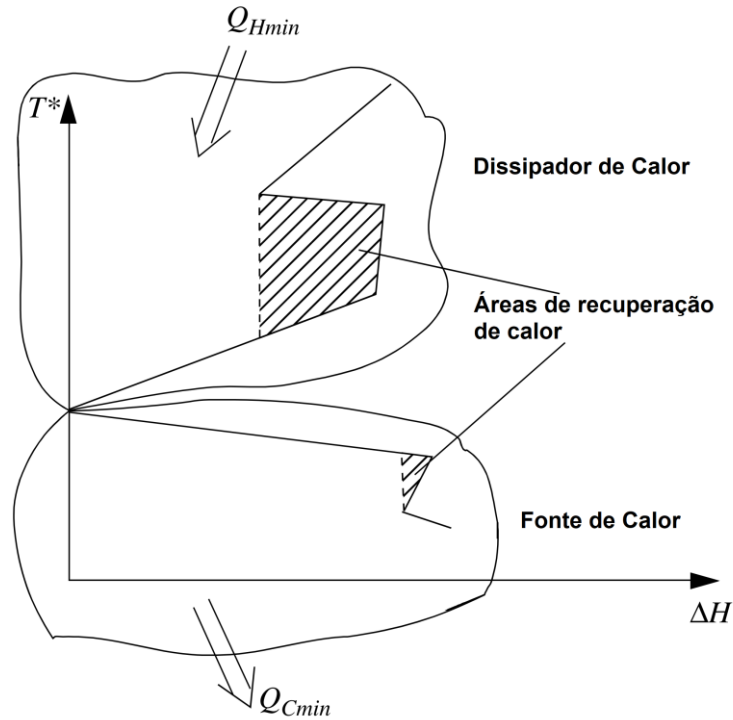


Figura 31 – Grande curva composta (adaptado de SMITH, 2005).

O ponto de fluxo de calor igual a zero na grande curva composta da Figura 31 é o ponto de *pinch*. As áreas sombreadas representam regiões onde a transferência de calor ocorre entre as correntes de processo. Nestas regiões, um excesso local de calor na corrente de processo é utilizada, com diferenças de temperatura superiores a ΔT_{\min} , para satisfazer os déficits locais (SMITH, 2005).

A Figura 32 mostra a mesma grande curva composta da Figura 31 com dois níveis de vapor usados como utilidade quente e uma utilidade fria. Numericamente, para se obter a carga de vapor em cada nível, deve-se interpolar o fluxo de calor da cascata energética utilizando as temperaturas deslocadas das utilidades, apresentada na Equação b.2.

$$Q_{utilidade} = \left(T_{utilidade}^* - T_{i+1}^* / T_i^* - T_{i+1}^* \right) * (Q_i - Q_{i+1}) + Q_{i+1} \quad (b.2)$$

Onde $T_{utilidade}^*$ a temperatura deslocada da utilidade, T_i^* a temperatura da deslocada no ponto de *pinch*, Q_i a carga térmica no intervalo i . Note que esse procedimento começa acima do ponto de *pinch*, seguindo as premissas do método (nenhuma utilidade quente abaixo do ponto de *pinch*).

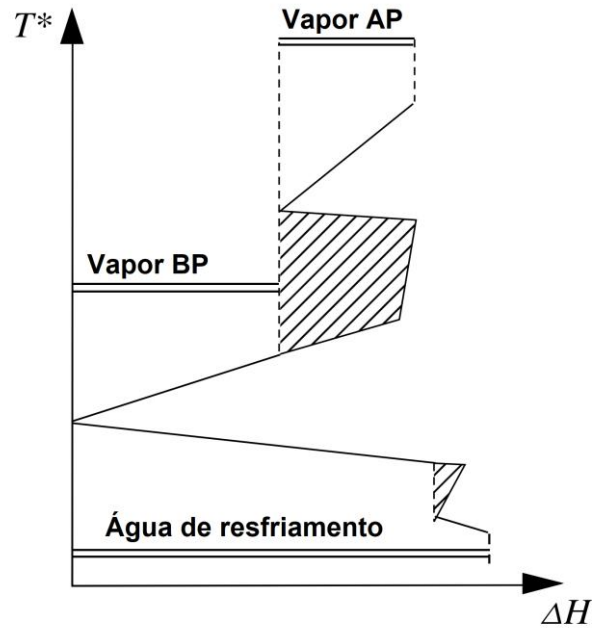


Figura 32 – A grande curva composta permite avaliar a utilização de múltiplas utilidades (adaptado de SMITH, 2005).

B.3. Área da rede de trocadores de calor

A área de rede pode ser calculada a partir das curvas compostas. Para isto, os fluxos das utilidades devem ser incluídos como fluxos de processo nas curvas compostas, de modo a se obter as curvas compostas balanceadas. As curvas compostas resultantes não devem ter demanda residual por utilidades, onde são divididas em intervalos verticais de entalpia, conforme Figura 33 (SMITH, 2005).

Para análise mais simples, pode-se supor que o coeficiente geral de transferência de calor U seja constante durante todo o processo. Assumindo verdadeira a transferência de calor em contracorrente, o requisito de área para o intervalo de entalpia ΔH_k para essa transferência de calor vertical é obtida pela Equação b.3.

$$A_{rede} = \sum \frac{\Delta H_k}{U \Delta T_{LMk}} \quad (b.3)$$

Onde ΔT_{LMk} é a diferença de temperatura logarítmica média no intervalo k.

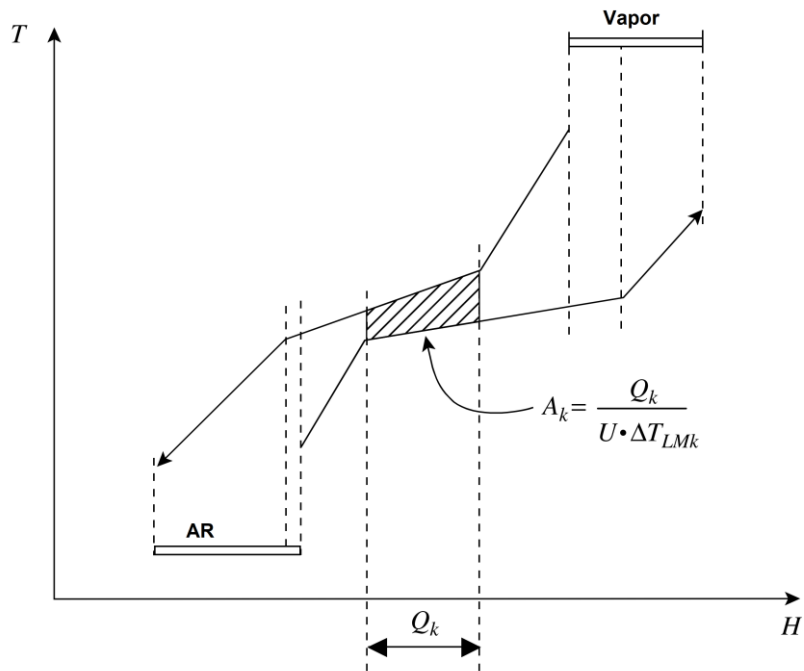


Figura 33 – Curvas compostas balanceadas (adaptado de SMITH, 2005).

Entretanto, de uma maneira geral, o coeficiente global de transferência de calor não é constante ao longo do processo. Conforme já foi apresentado, pode-se utilizar coeficientes de transferência de calor individuais, como apresentado novamente na Equação 3.3 (apresentada novamente como b.4).

$$A_{rede} = \sum_k^{Intervalos} \frac{1}{\Delta T_{LMk}} \left[\sum_i^{correntes\ quentes} \frac{q_{i,k}}{h_i} + \sum_j^{correntes\ frias} \frac{q_{j,k}}{h_j} \right] \quad (b.4)$$

Essa equação permite que a área da rede seja calculada, com base em um modelo vertical de troca de calor. No entanto, se houver grandes variações nos coeficientes de transferência de filme, a Equação b.4 não prevê a verdadeira área mínima da rede. Se os coeficientes de transferência de filme variarem significativamente, será necessária uma correspondência não-vertical para atingir a área mínima (SMITH, 2005). Nestes casos, modelos mais complexos devem ser utilizados juntamente com programação linear para encontrar a área mínima (LINNHOFF; AHMAD, 1990).

Entretanto, a Equação b.4 é uma ótima alternativa para calcular o custo de capital da área da rede, visto que:

- Em sistemas onde os coeficientes do filme variam em menos de uma ordem de grandeza, a área da rede calculada prevê que esteja dentro de um erro de $\pm 10\%$ do mínimo real (SMITH, 2005).
- Os projetos de rede tendem a não se aproximar do mínimo real na prática, pois um projeto de área mínima é geralmente muito complexo para ser prático (SMITH, 2005).

C. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE GLOBAL

C.1. Análise de sensibilidade global: métodos baseados na variância

O objetivo da ASG é identificar os maiores contribuidores da dispersão das respostas do modelo. Consequentemente, a variância da resposta é a quantidade a ser estudada.

A análise de decomposição da variância (ANOVA, do inglês *Analysis of variance*) foi introduzida por EFRON e STEIN (1981). Para avaliar a contribuição da variável X_i na variância da resposta do modelo Y , vamos estudar como a variância de Y decresce se o valor de X_i for conhecido. A variância reduzida de Y quando X_i é fixo no valor de x_i^* é dado pelo Equação c.1.

$$V[Y|X_i = x_i^*] \quad (c.1)$$

Como essa quantidade depende do valor de x_i^* , é necessário calcular o valor da esperança da variância $E_{x_i}[V[Y|X_i]]$, de modo a determinar todos os valores possíveis contabilizando X_i . Quanto maior a contribuição de X_i , menor a variância esperada de $Y|X_i$. O teorema total da variância é apresentado na Equação c.2.

$$V[Y] = V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]] + E_{x_i}[V_{\sim i}[Y|X_i]] \quad (c.2)$$

Segundo o teorema, a variância de Y pode ser decomposta em dois termos. A parcela da variância de Y dado o valor de X_i é a quantidade $V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]]$, também conhecida como V_i . $E_{x_i}[V_{\sim i}[Y|X_i]]$ representa o que resta de $V[Y]$ quando X_i é conhecido. O índice de sensibilidade de Y dado X_i é apresentado na Equação c.3.

$$S_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]]}{V[Y]} \quad (c.3)$$

Como a variância condicional é normalizada pela variância total, o índice de sensibilidade S_i só pode assumir valores no intervalo de $[0,1]$. S_i é conhecido com índice de primeira ordem ou primeiro efeito.

HOMMA e SALTELLI (1996) propuseram outro índice para avaliar a contribuição de X_i na variância de Y , o índice de sensibilidade total S_{Ti} . Este índice, também conhecido como efeito total, contabiliza não só o primeiro efeito como todas as

interações de X_i com as outras variáveis. O efeito total é apresentado na Equação c.4 (SALTELLI et al., 2010).

$$S_{Ti} = \frac{E_{x_{\sim i}}[V_{x_i}[Y|X_{\sim i}]]}{V[Y]} = 1 - \frac{V_{x_{\sim i}}[E_{x_i}[Y|X_{\sim i}]]}{V[Y]} \quad (c.4)$$

Onde $E_{x_{\sim i}}[V_{x_i}[Y|X_{\sim i}]]$ é a esperança da variância onde todas as variáveis de entrada do modelo são conhecidas com exceção de X_i . De acordo com a Equação c.4, o S_{Ti} também pode ser expresso usando $V_{x_{\sim i}}[E_{x_i}[Y|X_{\sim i}]]$ que seria a redução esperada da variância da esperança de Y se todos os termos contendo X_i fossem conhecidos.

C.1.1. Decomposição de Sobol

Os índices S_i e S_{Ti} frequentemente são referenciados como índices de primeira ordem de Sobol e índices totais de Sobol. SOBOL (1993) apresentou o índice S_i pela decomposição de um modelo Y em uma soma de funções de dimensões crescentes.

Considere que as variáveis de entrada X_i são independentes e uniformes sobre o intervalo $[0,1]$. Sendo Y uma função quadrado integrável em $[0,1]^n$, o modelo admite uma decomposição única, conforme a Equação c.5 a seguir.

$$Y(x) = Y_0 + \sum_{i=1}^n Y_i(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} Y_{i,j}(x_i, x_j) + \dots + Y_{i,\dots,n}(x_i, \dots, x_n) \quad (c.5)$$

SOBOL (1993) demonstrou que a Equação c.5 pode ser decomposta, e representada em termos de análise de variância de Y , conforme Equação c.6. Para mais detalhes do teorema, recomenda-se a leitura de SOBOL (1993) e SOBOL' (2001).

$$V[Y] = \sum_{i=1}^n V_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} V_{i,j} + \dots + V_{i,\dots,n} \quad (c.6)$$

Onde:

$$V_i = V[E[Y|X_i]]$$

$$V_{ij} = V[E[Y|X_i, X_j]] - V_i - V_j$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ V_{1,\dots,n} &= V[Y] - \sum_{i=1}^n V_i - \sum_{1 \leq i < j \leq n} V_{i,j} - \dots - \sum_{1 \leq i_1, \dots, i_{n-1} \leq n} V_{i_1, \dots, i_{n-1}} \end{aligned}$$

Os componentes da decomposição finita da variância de Y são as variâncias dos componentes da decomposição finita apresentada na Equação c.6.

C.1.2. Aspectos computacionais

A determinação dos índices de sensibilidade envolve um número muito alto de chamadas do modelo matemático Y , normalmente na ordem de 10^4 a 10^6 . Modelos complexos, comuns a aplicações de engenharia, necessitam de técnicas mais eficientes para os cálculos dos índices de sensibilidade.

O método mais intuitivo para calcular os índices de Sobol consiste na aproximação de Monte Carlo. Entretanto, para cada índice S_i da Equação c.3, calcula-se inúmeras esperanças condicionais $E[Y|X_i]$, necessárias para o cálculo da sua variância. Conseqüentemente, esta técnica oferece uma “convergência” extremamente lenta.

Formas mais otimizadas para a estimação dos índices de sensibilidade foram propostas por diversos autores. De uma forma geral, as mais estabelecidas partem de uma mesma forma de cálculo. Vamos analisar duas matrizes independentes, A e B com componentes a_{ji} e b_{ji} , respectivamente, onde $i = 1, \dots, n$ e $j = 1, \dots, N$. A matriz A_B^i representa a operação onde a coluna i da matriz A é substituída pela coluna i da matriz B , como apresentado a seguir.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{1i} & a_{1n} \\ a_{j1} & a_{ji} & a_{jn} \\ a_{N1} & a_{Ni} & a_{Nn} \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{1i} & b_{1n} \\ b_{j1} & b_{ji} & b_{jn} \\ b_{N1} & b_{Ni} & b_{Nn} \end{pmatrix}$$

$$A_B^i = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{1i-1} & b_{1i} & a_{1i+1} & a_{1n} \\ a_{j1} & a_{ji-1} & b_{ji} & a_{ji+1} & a_{jn} \\ a_{N1} & a_{Ni-1} & b_{Ni} & a_{Ni+1} & a_{Nn} \end{pmatrix}$$

O vetor $f(A)_j$ denota a saída da amostra A_j referente a linha j da matriz A . Assim, o índice de primeira ordem pode ser computado a partir das matrizes A e B_A^i como apresentado na Equação c.7. Este estimador foi proposto por SOBOL (1993).

$$V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]] = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(A)_j f(B_A^i)_j - f_0^2 \quad (c.7)$$

O estimador do índice total S_{Ti} , proposto por HOMMA; SALTELLI (1996) pode ser realizado através da Equação c.8 a seguir.

$$E_{x_{\sim i}}[V_{x_i}[Y|X_{\sim i}]] = V[Y] - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(A)_j f(A_B^i)_j + f_0^2 \quad (c.8)$$

Onde f_0 é a esperança do valor de Y , conforme Equação c.9.

$$f_0 = E[Y] \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(X_j) \quad (c.9)$$

SALTELLI et al. (2010) propôs outra forma de estimação do índice de primeira ordem, apresentada pela Equação c.10.

$$V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]] = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(B)_j (f(A_B^i)_j - f(A)_j) \quad (c.10)$$

SOBOL' (2007) propôs um estimador para o índice total, conforme apresentado na Equação c.11.

$$E_{x_{\sim i}}[V_{x_i}[Y|X_{\sim i}]] = \sum_{j=1}^N f(A)_j (f(A)_j - f(A_B^i)_j) \quad (c.11)$$

Os estimadores propostos por JANSEN (1999) para o índice de primeira ordem e total, podem ser vistos nas Equações c.12 e c.13, respectivamente.

$$V_{x_i}[E_{\sim i}[Y|X_i]] = V[Y] - \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N (f(B)_j - f(A_B^i)_j)^2 \quad (c.12)$$

$$E_{x_{\sim i}}[V_{x_i}[Y|X_{\sim i}]] = \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N (f(A)_j - f(A_B^i)_j)^2 \quad (c.13)$$

Testes realizados por SALTELLI et al. (2010) demonstram que os estimadores propostos por JANSEN (1999) apresentam uma melhor eficiência computacional, sendo os indicados para a determinação dos índices de primeira ordem e índice total.

C.2. Método de triagem: Efeitos elementares

Como observamos na seção anterior, métodos baseados na variância (especialmente em problemas de engenharia) são computacionalmente custosos. Assim, métodos de fixação de fatores são indicados como etapa preliminar.

Nesta seção vamos abordar um método simples e fácil de implementar. O método dos efeitos elementares, assim como a análise de sensibilidade local, também é baseado no conceito de variação local em torno de um ponto. Entretanto, este método tenta superar as limitações da abordagem baseada em derivadas, introduzindo faixas mais amplas de variações para as entradas dos modelos e calculando a média de várias medidas locais para remover a dependência de uma única amostra, como ocorre no ASL (SALTELLI et al., 2007).

C.2.1. Teoria do método

O método de efeitos elementares (EE) é uma maneira simples, mas eficaz, de realizar a triagem de variáveis de entrada do modelo entre as muitas que podem estar contidas. MORRIS (1991) propôs a construção de duas medidas de sensibilidade com o objetivo de determinar quais efeitos dos fatores de entrada poderiam ser considerados (a) desprezíveis (b) linear e aditivo, ou (c) não linear ou envolvido em interações com outros fatores.

Considere um modelo com k entradas independentes ($X_i, i = 1, \dots, k$) na qual varia em k -dimensões de um cubo unitário através de p níveis selecionados. Ou seja, o espaço de entrada é discretizado em uma malha Ω de p -níveis. Para um dado valor de X , o efeito elementar do fator de entrada i é dado pela Equação c.14 a seguir (SALTELLI et al., 2007).

$$EE_i = \frac{[Y(X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_i + \Delta, \dots, X_k) - Y(X_1, X_2, \dots, X_k)]}{\Delta} \quad (c.14)$$

Onde Δ é um valor em $\Omega = \{0, 1/p - 1, 2/p - 1, \dots, 1\}$, $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ é qualquer valor selecionado de Ω que, transformado no ponto $(X + e_i \Delta)$ ainda permanece no espaço Ω para cada índice $i = 1, \dots, k$ e e_i é um vetor de zeros mas com uma unidade no componente i .

A distribuição dos efeitos elementares associados com o fator de entrada do modelo i que é obtida através de uma amostragem randômica de diferentes X provenientes da malha Ω é denotada por F_i . O número de elementos dessa distribuição é $p^{k-1} [p - \Delta(p - 1)]$. Normalmente, define-se p em um número par e $\Delta = p/2(p - 1)$ (SALTELLI et al., 2007).

MORRIS (1991) propôs dois indicadores de sensibilidade μ e σ que são, respectivamente, as estimativas da média e do desvio padrão da distribuição F_i . A média avalia a influência geral do fator na variância da saída do modelo. O desvio padrão estima o conjunto dos efeitos do fator de entrada, devido a não linearidade e/ou a interações com outros fatores.

CAMPOLONGO; CARIBONI e SALTELLI (2007) sugerem a substituição de μ por μ^* , que é definido como a estimativa da média da distribuição dos valores absolutos dos efeitos elementares, representado por G_i .

O uso de μ^* é conveniente, pois resolve o problema de erros do tipo II (quando há falhas em se identificar um fator como influente na variância da saída do modelo), ao qual a medida original é vulnerável (SALTELLI et al., 2007). Erros do tipo II podem ocorrer quando a distribuição F_i contém elementos positivos e negativos, ou seja, quando o modelo é não monotônico ou tem efeitos de interação. MORRIS (1991) recomenda a utilização dos dois índices, μ e σ , para evitar erros do tipo II. Baixo valor de μ e um valor considerável de σ , são características de fatores de entrada com efeitos elementares de diferentes sinais. A representação gráfica de (μ, σ) em um plano permite uma melhor interpretação dos resultados. Entretanto, quando se lida com diversas saídas do modelo, este tipo de avaliação torna-se complicada (CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI, 2007). Por outro lado, μ^* é uma medida prática e concisa a ser usada, especialmente quando existem várias variáveis de saída. O trabalho de CAMPOLONGO, CARIBONI e SALTELLI (2007) faz uma análise mais profunda do assunto.

A estimativa de μ não tem custo computacional extra (é necessário o mesmo número de execuções de modelos). Desta forma, o cálculo dos três índices, μ , σ e μ^* são recomendados para extrair a quantidade máxima de informações de sensibilidade.

C.2.2. Estratégia de amostragem

Para a estimativa das medidas de sensibilidade (i.e., a estatística da distribuição de F_i e G_i), o design enfoca o problema de amostragem de r efeitos elementares para cada F_i (SALTELLI et al., 2007). A amostragem de MORRIS (1991) sugere o uso de r diferentes trajetórias de $k + 1$ pontos no espaço amostral da variável, havendo k efeitos elementares. A quantidade total de observações para o modelo, i.e., o tamanho da amostra, é de $r(k + 1)$. O design é gerado com o procedimento descrito a seguir.

Um valor base x^* para o vetor X é selecionado aleatoriamente na malha Ω de p -níveis. x^* não faz parte da trajetória, mas é usado para gerar todos os pontos de trajetória r , obtidos a partir de x^* aumentando um ou mais de seus k componentes em Δ (SALTELLI et al., 2007).

O primeiro ponto da trajetória, $x^{(1)}$, é obtido aumentando um ou mais de seus k componentes de x^* em Δ , de forma a $x^{(1)}$ ainda pertencer a Ω . O segundo ponto da trajetória, $x^{(2)}$, é gerado de x^* com a exigência de que difere de $x^{(1)}$ no i ésimo componente, que foi aumentado ou diminuído em Δ , ou seja, $x^{(2)} = x^{(1)} + e_i\Delta$ ou $x^{(2)} = x^{(1)} - e_i\Delta$. O índice i é randômica selecionado no espaço $\{1, 2, \dots, k\}$. O terceiro ponto da trajetória, $x^{(3)}$, é gerado de x^* com a exigência de que difere de $x^{(2)}$ apenas no componente j , para qualquer $j \neq i$. Ou seja, $x^{(3)} = x^{(2)} + e_j\Delta$ ou $x^{(3)} = x^{(2)} - e_j\Delta$. Este procedimento continua até $x^{(k+1)}$, o que encerra a trajetória. O planejamento produz uma trajetória de $(k + 1)$ pontos de amostragem $x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(k+1)}$ com a propriedade de que dois pontos consecutivos diferem apenas em um componente e que qualquer valor do vetor base x^* foi selecionado pelo menos uma vez para ser acrescido de Δ . A Figura 34 é um exemplo de trajetória para $k = 3$ (SALTELLI et al., 2007).

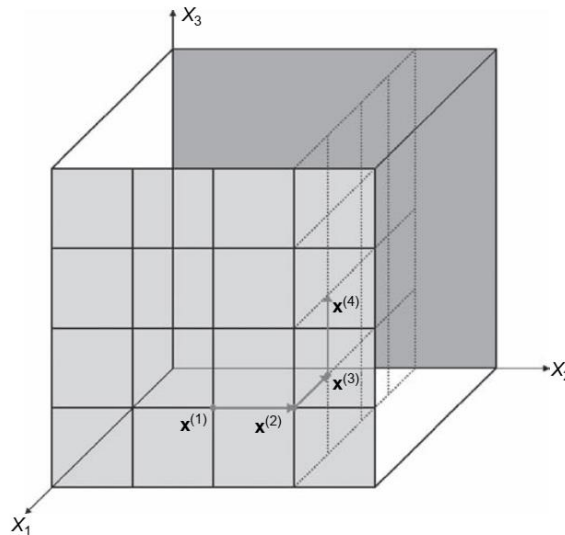


Figura 34 – Um exemplo de uma trajetória em um espaço de entrada quando $k=3$ (adaptado de SALTELLI et al., 2007).

CAMPOLONGO, CARIBONI e SALTELLI (2007) propuseram um aprimoramento da estratégia de amostragem, melhorando a busca no domínio de entrada das variáveis sem aumentar o número de avaliações dos modelos necessárias. A ideia é selecionar r trajetórias de forma a maximizar sua propagação no espaço de entrada.

O design se inicia através da criação de um número alto de diferentes trajetórias, de $M \sim 500 - 1000$. A seguir, seleciona-se um subgrupo r (10-20 trajetórias) com a maior projeção. O conceito de projeção, definido pela Equação c.15, é distância d_{ml} entre o par de trajetórias m e l (CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI, 2007; SALTELLI et al., 2007)

$$d_{ml} = \begin{cases} \sum_{i=1}^{k+1} \sum_{j=1}^{k+1} \sqrt{\sum_{z=1}^k [x_z^{(i)}(m) - x_z^{(j)}(l)]^2} & , m \neq l \\ 0 & , \text{se outro caso} \end{cases} \quad (c.15)$$

Onde k é o número de fatores de entrada e $x_z^{(i)}(m)$ indica a z -ésima coordenada do i -ésimo ponto da m -ésima trajetória.

Em outras palavras, d_{ml} é a soma das distâncias geométricas entre todos os pares de pontos das duas trajetórias analisadas. As melhores r trajetórias de M são selecionados maximizando a distância d_{ml} (CAMPOLONGO; CARIBONI; SALTELLI, 2007; SALTELLI et al., 2007).

C.2.3. Cálculo dos indicadores de sensibilidade

A planeamento descrito na seção anterior demonstra a criação de r trajetórias no espaço Ω . Cada trajetória corresponde a $(k + 1)$ avaliações do modelo para o cálculo dos efeitos elementares de cada fator de entrada i . Se $x^{(l)}$ e $x^{(l+1)}$, com l no intervalo $\{1, \dots, k\}$, são duas amostras de pontos da j -ésima trajetória onde apenas o componente i seja diferente, o efeito elementar associado com o fator i é expresso pela Equação c.16 se o componente i for acrescido de Δ ou pela Equação c.17 se o componente i for decrescido de Δ (SALTELLI et al., 2007).

$$EE_i^j(x^{(l)}) = \frac{[y(x^{(l+1)}) - y(x^{(l)})]}{\Delta} \quad (c.16)$$

$$EE_i^j(x^{(l+1)}) = \frac{[y(x^{(l)}) - y(x^{(l+1)})]}{\Delta} \quad (c.17)$$

Após a determinação dos r efeitos elementares por entrada do modelo, os índices estatísticos μ_i , σ_i^2 e μ_i^* relativos as distribuições F_i e G_i (Equações c.18, c.19 e c.20, respectivamente) podem ser computados para cada fator usando os mesmos estimadores que seriam utilizados com amostras aleatórias independentes, pois os efeitos elementares r pertencem a trajetórias diferentes e, portanto, são independentes.

$$\mu_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r EE_i^j \quad (c.18)$$

$$\mu_i^* = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r |EE_i^j| \quad (c.19)$$

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{r-1} \sum_{j=1}^r (EE_i^j - \mu)^2 \quad (c.20)$$

Para mais detalhes sobre método, recomenda-se a leitura de MORRIS (1991).

D. USO DA RENOVACALC COMO EXEMPLO DA APLICAÇÃO DE UM ESTUDO DE ACV

Este apêndice tem como objetivo ilustrar uma aplicação da metodologia de ACV em um caso concreto utilizando a calculadora RenovaCalc do programa RenovaBio. A primeira etapa do estudo de ACV é definir o objetivo e escopo do estudo. O objetivo do RenovaBio através da RenovaCalc é contabilizar as emissões de intensidade de carbono do biocombustível através da técnica de avaliação de ciclo de vida, regulamentadas pelas normas NBR ISO 14040:2014, NBR ISO 14044:2014 e ISO/TS 14067:2015 (MATSUURA et al., 2018).

O objetivo do trabalho define qual método de ACV será escolhido, antes de iniciar o procedimento. No que diz respeito à metodologia, há dois tipos principais de análises de ciclo de vida, atribucional e consequential (WEIDEMA, 2003). Em linhas gerais, a distinção mais importante entre as avaliações é que o ACV atribucional, retrospectivo, tem como objetivo final aperfeiçoar o sistema estudado, sendo normalmente aplicado para identificação de *hot spots* (pontos de maiores impactos ambientais) (WEIDEMA, 2003). O ACV consequential, prospectivo, avalia as consequências ambientais de possíveis (futuras) mudanças entre sistemas de produtos alternativos (WEIDEMA, 2003). O RenovaBio realiza um ACV atribucional, pois tem como escopo atribuir a um produto, fabricado em um dado momento, uma parcela das emissões totais de poluentes e do consumo de recursos na economia (MATSUURA et al., 2018).

Para o ACV, deve-se determinar qual a abrangência da análise, ou seja, as fronteiras que delimitam o sistema estudado. Para o RenovaBio, foi assumida a abordagem “do poço à roda”. Este procedimento é adequado pois são contabilizados todos os fluxos (massa e energia) consumidos pelos processos produtivos e emitidos para o meio ambiente, desde a extração das matérias-primas, aquisição ou produção e tratamento da biomassa, sua conversão em biocombustível, até sua combustão em motores, incluindo todas as fases de transporte (MATSUURA et al., 2018).

A unidade funcional define o que está sendo estudado e cria uma unidade de referência para o produto. Além disso, permite que produtos ou serviços alternativos possam ser comparados e analisados (GUINEE, 2002). O RenovaBio utiliza MJ de combustível como unidade funcional (MATSUURA et al., 2018).

As biorrefinarias são sistemas multifuncionais, conforme será discutido posteriormente. Desta forma, deve-se escolher um método para atribuir aos coprodutos a parcela correspondente dos impactos ambientais totais. O RenovaBio utiliza a alocação energética para tratamento dos coprodutos. Neste procedimento, determina-se o total de energia gerada pelo sistema. Em um processo de produção de etanol 1G e energia elétrica, por exemplo, deve-se calcular a energia produzida pelo etanol (com base no poder calorífico inferior) além da energia elétrica excedente produzida. Assim, atribui-se a cada coproduto uma parcela dos impactos ambientais totais com base na fração a ele correspondente da energia total produzida pelo processo.

Outra etapa importante do procedimento é determinar quais são os resíduos do processo. Resíduos, por definição, são isentos de carga ambiental. Na ACV, são consideradas apenas as emissões ocorridas após a geração do resíduo, a partir das etapas de recolhimento e transporte (MATSUURA et al., 2018). No RenovaBio são considerados resíduos (MATSUURA et al., 2018):

- Resíduos de culturas agrícolas e florestais - Palha de cana-de-açúcar, de milho, de sorgo e de trigo etc.; Cascas, tocos, ramos, folhas, agulhas etc.;
- Resíduos de processamento - Vinhaça e outros efluentes agroindustriais; Bagaço de cana-de-açúcar e sorgo; Torta de filtro, cinzas e fuligem etc.;
- Outros - Dejetos animais; Lodo de estação de tratamento de efluentes; Biogás de Aterro Sanitário.

O indicador de impacto deve ser escolhido para atender o escopo do trabalho. A determinação da intensidade de carbono equivalente dos biocombustíveis no RenovaBio é realizada conforme o IPCC (IPCC, 2014), em GPW100 (do inglês, global warming potential), traduzido em gases de efeito estufa (GEE) para o horizonte de 100 anos. O IPCC determina, conforme o AR5, os fatores de caracterização de cada um dos compostos considerados: $\text{CO}_2 = 1$; CH_4 fóssil = 30; CH_4 biogênico = 28 e $\text{N}_2\text{O} = 265$; estes foram utilizados no RenovaBio (IPCC, 2014; MATSUURA et al., 2018). O horizonte de tempo escolhido (normalmente 20, 100 ou 500 anos) afeta diretamente o valor numérico da emissão de carbono equivalente, pois esta depende do tempo de vida do composto. Por exemplo, para uma mudança no horizonte de tempo de 20 para 100 anos, o GWP do metano diminui em um fator de aproximadamente 2,5 (IPCC, 2014).

Após a etapa de objetivo e escopo, deve-se realizar o ICV. De acordo com o escopo, “do poço à roda”, para o cálculo da intensidade de carbono dos biocombustíveis o processo é dividido em: fase agrícola, fase industrial de produção e fase de distribuição (MATSUURA et al., 2018). Os fluxos de massa e energia são traduzidos na unidade funcional através dos bancos de dados que contêm os parâmetros associados à emissão ambiental. O RenovaBio adota como fonte, os seguintes itens:

- Para processos a montante do processo agroindustrial, dados provenientes do banco de dados EcoInvent (MATSUURA et al., 2018; WERNET et al., 2016);
- Para processos de distribuição de biocombustíveis, dados de estatísticas oficiais e dados setoriais (MATSUURA et al., 2018);
- Para utilização do biocombustível, dados provenientes da ferramenta de estimativa de GEE para fontes intersetoriais (FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2017; MATSUURA et al., 2018).

No RenovaBio, os fluxos de massa e energia do processo de produção são fornecidos pelas unidades agroindustriais produtoras, inseridos na RenovaCalc. Para a fase agrícola, existem dois “perfis”, específico e padrão. No “perfil de produção específico” são fornecidos os dados primários do processo agrícola das áreas de produção da usina e fornecedores. Quando não se dispõe destas informações, pode-se utilizar o “perfil de produção padrão”, que corresponde ao nível tecnológico médio nacional, ao qual foram aplicados fatores de penalização. Esta penalização visa a incentivar o fornecimento de informações sobre o perfil de produção específico (MATSUURA et al., 2018). De acordo com MATSUURA et al. (2018), a fase agrícola contribui significativamente com as emissões de GEE dos biocombustíveis, relacionadas principalmente à produção e uso e insumos.

A fase industrial de produção não possui perfil, ou seja, os dados primários de produção dos biocombustíveis são sempre solicitados (MATSUURA et al., 2018). De acordo com MATSUURA et al. (2018), a contribuição da fase industrial é majoritariamente relacionada ao rendimento de produto(s) e coproduto(s) e ao consumo de combustíveis e energia elétrica. Entretanto, para o etanol de milho, etanol 2G e o biodiesel, alguns insumos industriais podem contribuir significativamente para sua intensidade de carbono (MATSUURA et al., 2018).

Para a fase de distribuição do biocombustível a informação solicitada pelo RenovaCalc será sempre a mesma para todas as rotas, referente ao sistema logístico de distribuição (MATSUURA et al., 2018). Para cada biocombustível, uma distância média de distribuição da usina até o consumidor final foi determinada, sendo esta distância igual para todos os sistemas logísticos (MATSUURA et al., 2018). Caso o produtor não tenha informações sobre a etapa de distribuição, a RenovaCalc adotará o sistema rodoviário como padrão, exceto para a rota do etanol de milho importado (MATSUURA et al., 2018). Os sistemas logísticos disponíveis na calculadora são:

- Rodoviário;
- Dutoviário;
- Ferroviário;
- Marítimo (apenas para o etanol de milho importado).

Após a realização do ICV, a próxima etapa é a realização do AICV, ou seja, calcular a intensidade de carbono do biocombustível, gerando o índice em $\text{gCO}_2\text{eq./MJ}$ através da RenovaCalc. Os fluxos de entrada devem ser associados aos dados de emissões de GEE de acordo com o escopo utilizado (fase agrícola, industrial e distribuição). Como exemplo, será determinada aqui a emissão de um insumo correspondente à fase agrícola, o calcário.

De acordo com o Ecoinvent V.3.1 (WERNET et al., 2016), a produção de 1 kg de calcário emite 0,034 kg CO_2 , $1,45\text{E-}06$ kg de N_2O , $1,79\text{E-}06$ kg de CH_4 biogênico e $8,00\text{E-}05$ kg de CH_4 . Utilizando os fatores de conversão fornecidos pelo AR5 do IPCC segundo o GWP100 (IPCC, 2014), se obtém $36,8 \text{ gCO}_2\text{eq./kg}$ de calcário. Em seguida, deve-se associar o insumo ao fluxo de referência, por exemplo, tonelada de cana-de-açúcar produzida. Ou seja, o quanto de calcário é necessário para produzir uma tonelada de cana-de-açúcar. Por exemplo, no “perfil padrão” da fase agrícola, considera-se que anualmente são utilizados 8,11 kg de calcário/tonelada de cana-de-açúcar, o que corresponde à $298,45 \text{ gCO}_2\text{eq./tonelada}$ de cana-de-açúcar.

Assim, deve-se realizar o procedimento para todas as entradas de modo a se obter o valor total da emissão. Em seguida, deve-se adequar a saída à unidade funcional, MJ de biocombustível. A intensidade de carbono de cada biocombustível, em $\text{gCO}_2\text{eq./MJ}$, assim calculada, é subtraída daquela do seu combustível fóssil equivalente. Este valor

gera a Nota de Eficiência Energético-Ambiental que, combinada ao volume de biocombustível produzido, é convertida em CBIO (MATSUURA et al., 2018).