



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ARIANE SILVEIRA SBRICE PINTO

***MITIGAÇÃO DOS INIBIDORES GERADOS NO
PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA VEGETAL:
impacto técnico-econômico-ambiental de diferentes
rotas de processo na biorrefinaria***

SÃO CARLOS – SP
2021



ARIANE SILVEIRA SBRICE PINTO

***MITIGAÇÃO DOS INIBIDORES GERADOS NO
PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA VEGETAL:
impacto técnico-econômico-ambiental de diferentes
rotas de processo na biorrefinaria***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de doutora em Engenharia Química.

Orientadora:

Dr.^a Cristiane Sanchez Farinas

SÃO CARLOS – SP
2021

Silveira Sbrice Pinto, Ariane

**Mitigação dos inibidores gerados no pré-tratamento da biomassa vegetal: impacto técnico-econômico-ambiental de diferentes rotas de processo na biorrefinaria / Ariane Silveira Sbrice Pinto – 2021.
277f.**

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Dr.^a Cristiane Sanchez Farinas

Banca Examinadora: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, Dr. Felipe Fernando Furlan, Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, Dr. Otavio Cavalett, Dr. Roberto de Campos Giordano

Bibliografia

1. Biocombustíveis a partir da cana-de-açúcar. 2. Mitigação do impacto negativo de contaminantes gerados no pré-tratamento do bagaço. 3. Análise técnico-econômica-ambiental da produção de etanol em biorrefinarias 1G2G. I. Silveira Sbrice Pinto, Ariane. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Arlane Silveira Sobice Pinto, realizada em 27/04/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Cristiane Sanchez Farinas (EMBRAPA)

Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano (UFSCar)

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)

Prof. Dr. Otávio Cavalett (NTNU)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
amigos e colegas de trabalho
pelo apoio e incentivo
durante os anos de
dedicação.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, agradeço pelas bênçãos concedidas nesses anos de dedicação ao trabalho do doutorado e em toda a minha vida;

À minha persistência, gostaria de agradecer por nunca ter me deixado desistir de trabalhar com pesquisa, que eu não durmo um dia sequer sem querer acordar já fazendo;

Sou grata à minha família, que todos os dias me faz entender o sentido verdadeiro da palavra amor. Em especial, agradeço aos meus pais Cinira e Rene, que sempre me incentivaram, apoiaram e acreditaram em meu sucesso;

Aos meus orientadores, Dra. Cristiane, Prof. Dr. Marcelo e Prof. Dr. Roberto, gostaria de agradecer pela dedicação, orientação e paciência demonstrados durante a elaboração desta tese;

Agradeço também aos professores que me proporcionaram ao longo desses quatro anos todo o conhecimento e contribuíram, de maneira indireta, para que este trabalho fosse desenvolvido;

Aos colegas de trabalho e amigos queridos, sou grata pela paciência e companheirismo. Especialmente à Mariana, Juliana e ao Andrew, agradeço por contribuírem para a realização tanto dos experimentos quanto das simulações necessárias neste trabalho. Eles serão para sempre lembrados com muita estima e carinho;

À UFSCar, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à Embrapa Instrumentação, agradeço pela contribuição à minha formação como engenheira química e pesquisadora. Sou grata ainda pelas estruturas física e técnica oferecidas por estas instituições, as quais foram primordiais para o desenvolvimento deste doutorado;

Aos órgãos de fomento FAPESP, CNPq e CAPES, agradeço pelo apoio financeiro, sem os quais a realização desta pesquisa não seria possível;

Enfim, a todos que contribuíram para a concretização desta etapa em minha vida...

Muito obrigada!

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvoir

*“A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas
paisagens, mas em ter novos olhos.”*

Marcel Proust

RESUMO

A presença de inibidores ainda é um gargalo econômico que precisa ser resolvido para viabilizar as biorrefinarias de etanol 1G2G, exigindo o desenvolvimento de tecnologias capazes de melhorar sua competitividade no mercado de biocombustíveis. As ligninas solúvel e insolúvel podem prejudicar o processo de hidrólise enzimática por inibição, desativação e adsorção improdutivo de enzimas. Lavar a biomassa pré-tratada ou usar aditivos bloqueadores de lignina durante a sacarificação pode mitigar esses efeitos negativos em futuras biorrefinarias. Neste trabalho, investigou-se a viabilidade técnica, econômica e ambiental de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G2G que integra ambos processos de mitigação, integrados concomitantemente ou não. Avaliaram-se os impactos nos rendimentos de glicose na hidrólise na presença de altas (licor) e baixas (tampão) concentrações de inibidores/desativadores solúveis. A combinação de lavagem e adição de proteína de soja proporcionou os maiores rendimentos de glicose, com um aumento de até 50%. O efeito dos processos de mitigação pode ser explicado por uma combinação de mecanismos catalíticos atuando tanto na lignina solúvel quanto na insolúvel. Em um contexto industrial, a lavagem de biomassa (90 °C, 15% (m:m) de sólidos, 3 etapas) seguida pela adição de proteína de soja (12% (m:m) de sólidos) forneceu uma metodologia de custo competitivo para a produção de etanol, com um valor presente líquido estimado em US\$ $9,16 \times 10^7$, otimizando o processo de hidrólise na biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G2G. Além disso, a integração das unidades de lavagem de biomassa e de adição de proteína de soja se mostrou como uma estratégia potencial para alcançar uma biorrefinaria lucrativa e ecologicamente correta. A análise do ciclo de vida da produção de etanol mostrou que as categorias de mudanças climáticas e potenciais de oxidação fotoquímica foram reduzidas quando a unidade de processo de lavagem foi integrada na biorrefinaria 1G2G, sendo que a biorrefinaria mais sustentável foi aquela que integrou exclusivamente a adição de proteína de soja como processo de mitigação.

Palavras-chave: Etanol 1G2G. Bagaço da cana-de-açúcar. Pré-tratamento. Inibição enzimática. Desativação enzimática. Processo de lavagem. Adsorção improdutivo. Impedimento estérico. Proteína de soja. Análise técnico-econômica. Pegada de carbono. Análise do ciclo de vida.

ABSTRACT

The presence of inhibitors is still an economic bottleneck that needs to be resolved in order to make 1G2G ethanol biorefineries feasible, requiring the development of technologies capable of improving their competitiveness in the biofuels marketplace. Soluble and insoluble lignin can impair the enzymatic hydrolysis process by inhibition, deactivation, and unproductive adsorption of enzymes. Washing the pretreated biomass or using lignin-blocking additives during saccharification could mitigate these negative effects in future biorefineries. Here, an investigation was performed of the combined mitigation processes, in terms of their technical and economic feasibility in a 1G2G sugarcane biorefinery. Evaluation was made of the impacts of biomass washing and soybean protein addition, separately or in combination, on glucose yields for hydrolysis in the presence of high (liquor) and low (buffer) concentrations of soluble inhibitors/deactivators. Combining washing and soybean protein addition provided the highest glucose yields, with an increase of up to 50%. The effect of the mitigation processes could be explained by a combination of catalytic mechanisms acting on both soluble and insoluble lignin. In an industrial context, biomass washing (90 °C, 15% (w/w) solids, 3 steps) followed by soybean protein addition (12% (w/v) solids) provided a cost-competitive methodology for bioethanol production, with an estimated net present value of US\$ 9.16×10^7 , optimizing hydrolysis process in the 1G2G sugarcane biorefinery. Moreover, integrating both biomass washing and soybean protein addition units was a potential strategy for achieving a profitable and an eco-friendly biorefinery. The life cycle analysis of ethanol production showed that the categories of climate change and photochemical oxidation potentials were reduced if the washing process unit was considered in 1G2G biorefinery plant, with the most sustainable biorefinery achieved if only the soybean protein addition was included.

Keywords: 1G2G Ethanol. Sugarcane Bagasse. Pretreatment. Lignocellulose-derived Inhibitors. Enzymes Inhibition. Enzymes Deactivation. Washing Process. Unproductive Adsorption. Steric impediment. Soybean Protein. Techno-economic Assessment. Carbon Footprint. Life Cycle assessment.

PREFÁCIO

Primeiramente nesta tese, são apresentados a introdução e os objetivos, nas primeira e segunda seções, respectivamente. A terceira parte da tese traz a revisão bibliográfica atualizada dos conceitos técnicos, econômicos e ambientais que pertenceram ao tema deste doutorado. A 4ª seção refere-se às metodologias estabelecidas para os experimentos e simulações, bem como as premissas econômicas-ambientais. Na 5ª parte os resultados finais são apresentados, subdividindo-se nas seções de resultados de 5.1. Impacto Técnico, 5.2. Impacto Tecno-econômico e 5.3 Impacto Tecno-econômico-ambiental. O capítulo 5.1 traz informações experimentais e uma discussão detalhada do efeito dos processos de mitigação nos perfis temporais de hidrólise, discutindo a eficiência e os gargalos dos processos de lavagem e adição de proteína de soja. O capítulo 5.2 traz principalmente os resultados das simulações das biorrefinarias 1G2G. A sinergia dos processos no impacto econômico após integrar as unidades de lavagem e adição de proteína no setor 2G foram analisados minuciosamente nesta seção. Na última subseção de resultados (5.3), apresentou-se a análise do ciclo de vida da produção de etanol (ACV) no contexto das biorrefinarias 1G2G e seu impacto em parâmetros técnicos e econômicos dos projetos de investimento avaliados. Na última análise de investimento, a venda de créditos de carbono, proposta pela política nacional de produção de biocombustíveis (RenovaBio), foi contabilizada no cálculo do valor presente líquido (VPL) para avaliar o impacto econômico e ambiental das configurações de processos estudadas. Seguida da seção de resultados, apresentaram-se as conclusões e direcionamentos para pesquisas futuras. No penúltimo item foram apresentadas as referências consultadas. Por fim, nos anexos e apêndices, as considerações técnicas dos processos na biorrefinaria, bem como os dados adicionais de experimentos ou simulações foram detalhados.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS QUÍMICOS LIBERADOS NO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	7
FIGURA 2- DIAGRAMA DE BLOCOS SUGERIDO PARA A PRODUÇÃO DO BIOETANOL NO CONTEXTO DA BIORREFINARIA INTEGRADA 1G2G.....	30
FIGURA 3- IDENTIFICAÇÃO PRELIMINAR DOS PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DE INIBIDORES A SEREM ADICIONADOS NA BIORREFINARIA 1G2G, ASPECTOS DE INTERAÇÃO COM O MEIO AMBIENTE, BEM COMO A PREVISÃO DO RESPECTIVO IMPACTO AMBIENTAL ATRIBUÍDO.	35
FIGURA 4- ESQUEMA DAS FRONTEIRAS DE PROCESSO DA BIORREFINARIA 1G2G APLICADA AO INVENTÁRIO DE ENTRADAS E SAÍDAS RELEVANTES AOS BALANÇOS ENERGÉTICO E MATERIAL (ICV).....	39
FIGURA 5— ESQUEMA PARA REPRESENTAR OS INDICADORES DE POTENCIAIS PROBLEMAS AMBIENTAIS (REFERÊNCIA NO PONTO MÉDIO) OU DANOS (REFERÊNCIA NO PONTO FINAL, OU SEJA, ONDE O DANO REALMENTE OCORRE).	42
FIGURA 6- DIAGRAMA DE PROCESSOS DA PRODUÇÃO DO BIOETANOL NO CONTEXTO DA BIORREFINARIA INTEGRADA 1G2G. OS PROCESSOS CONECTADOS POR CORRENTES TRACEJADAS INDICAM AS ETAPAS DE MITIGAÇÃO DE INIBIDORES.	57
FIGURA 7- FLUXOGRAMA COM ICV, CATEGORIAS E POTENCIAS DE IMPACTO AMBIENTAL AVALIADAS NA ACV PARA A ABORDAGEM ORIENTADA A PROBLEMAS AMBIENTAIS (“PONTO MÉDIO”).....	69
FIGURA 8- CONCENTRAÇÃO DE CELOBIOSE (CLO), GLICOSE (GLI), XILOSE (XLO), ARABINOSE (ARB), AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS (ART), HIDROXIMETILFURFURAL (HMF), FURFURAL (FUR), VANILINA (VAN), ÁCIDO FERÚLICO (FER), ÁCIDO P-CUMÁRICO (PCO) E LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO (LSA) PARA O TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (195°C, 10 MIN. E 200 RPM) COM DIFERENTES CARGAS DE SÓLIDOS (10 E 15%, M:M).....	80
FIGURA 9- CURVAS DE LAVAGEM E MORFOLOGIA DA BIOMASSA LAVADA. CURVAS DE LAVAGEM PARA CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SEVERAS (A) E BRANDAS (B) (EVENTUALMENTE, OS DESVIOS PADRÃO DAS TRIPLICATAS FORAM OMITIDOS POR SÍMBOLOS). MORFOLOGIA DA BIOMASSA NÃO LAVADA (BAG LHW) (C),	

BEM COMO LAVADA, CONSIDERANDO CONDIÇÕES SEVERAS (BAG LS) (D) E CONDIÇÕES BRANDAS (E) (BAG LB) (268,92 E 9,67 M ³ POR TONELADA DE BAGAÇO, RESPECTIVAMENTE).....	86
FIGURA 10- IMPACTO DA LAVAGEM NAS REAÇÕES BIOQUÍMICAS DA PRODUÇÃO DE ETOH 2G A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR. (A) TEMPO DE HIDRÓLISE PARA O BAGAÇO HIDROTÉRMICO (BAGLHW) E LAVADO EM CONDIÇÕES BRANDAS (BAGLB) COM 10 FPU / G DE BIOMASSA SECA. (B) PERFIL TEMPORAL DA GLICOSE E ETOH DURANTE A FERMENTAÇÃO APÓS HIDRÓLISE DE DIFERENTES FONTES DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO COM 10 FPU / G DE BIOMASSA SECA. GANHO E RENDIMENTO DE GLI PARA CELULOSE EM GLICOSE EM HIDRÓLISE ENZIMÁTICA APÓS 24 H COM UMA CARGA ENZIMÁTICA DE (D) 10 E (C) 5 FPU / G DE BIOMASSA SECA.	89
FIGURA 11- EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DO BAGAÇO IN NATURA, HIDROTÉRMICOS LAVADOS E NÃO LAVADOS A QUENTE COM ÁGUA DESTILADA (IMAGENS MCVL). (A) BAGIN, (B) BAGLHW, (C) LS(W~60) (235,31 M ³ H ₂ O / TONELADA DE BAGAÇO), (D) LB(W~11) (29,02 M ³ H ₂ O / TONELADA DE BAGAÇO). (E) ESPECTROS DE EMISSÃO NORMALIZADOS PELO VALOR MÉDIO MÁXIMO.	93
FIGURA 12- PERFIL TEMPORAL PARA A CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE DURANTE A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: A PRIMEIRA (A) COM CONCENTRAÇÃO DE INIBIDORES BAIXAS (TAMPÃO, T) E A SEGUNDA (B) COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE INIBIDORES SOLÚVEIS (LICOR, L).	95
FIGURA 13- AÇÚCARES E COMPOSTOS FENÓLICOS DURANTE A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA. A CELOBIOSE, XILOSE, GLICOSE E ARABINOSE PRODUZEM APÓS 48 H DE HIDRÓLISE (A). CONCENTRAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS MONOMÉRICOS (CONCENTRAÇÃO MÉDIA EM 12, 24 E 48H) (B). GLICOSE E FENÓLICOS TOTAIS DURANTE A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA REALIZADA COM TAMPÃO (C) E LICOR (D). O TESTE DE TUKEY APLICADO NOS DADOS DE (C) E (D) MOSTROU, PARA 95% DE NÍVEL DE CONFIANÇA, QUE AS CONCENTRAÇÕES DE FENÓLICOS TOTAIS SÃO CONSTANTES DURANTE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE.	98
FIGURA 14 - ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA (A), CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS 2G NO OPÉX TOTAL (B) E COMPARAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA DOS	

CENÁRIO COM A CONFIGURAÇÃO 1G0 (C). FORAM AVALIADOS QUATRO CENÁRIOS: PRODUÇÃO DE ETOH DE PRIMEIRA GERAÇÃO (1G0); BIORREFINARIAS SEM PROCESSO DE LAVAGEM, CONSIDERANDO 80 E 50% DE CONVERSÃO NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA (1G2G1 E 1G2G2, RESPECTIVAMENTE); E, FINALMENTE, BIORREFINARIAS COM UNIDADES DE LAVAGEM OPERANDO EM CONDIÇÕES BRANDAS COM RAZÕES DE LAVAGEM DE 3 (LB1) E 34 (LB2). ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS RELEVANTES: FRAÇÃO DE SÓLIDOS NO REATOR DE PRÉ-TRATAMENTO IGUAL A 15%, LAVAGEM A QUENTE REALIZADA A 90 ° C, HIDRÓLISE ENZIMÁTICA COM 20 FPU /G DE BAGAÇO COM 24H DE REAÇÃO (15% DOS SÓLIDOS TOTAIS). APÓS EVAPORAÇÃO DA MISTURA DE LICOR E FILTRADO, A MISTURA ENTRA NA FERMENTAÇÃO C5 COM A CONCENTRAÇÃO FICA DE 60 G /L DE XLO (75% DA CONVERSÃO TEÓRICA FOI CONSIDERADA). 107

FIGURA 15- ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DE INIBIDORES SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS COMBINADOS. INDICADORES ECONÔMICOS (A) E ASPECTOS TÉCNICOS PARA O COMPLEXO INDUSTRIAL (B). ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS RELEVANTES: FRAÇÃO DE SÓLIDOS NO REATOR DE PRÉ-TRATAMENTO IGUAL A 15%, LAVAGEM A QUENTE REALIZADA A 90 ° C, HIDRÓLISE ENZIMÁTICA COM 20 FPU /G DE BAGAÇO COM 24H DE REAÇÃO (15% DOS SÓLIDOS TOTAIS). APÓS EVAPORAÇÃO DA MISTURA DE LICOR E FILTRADO, O MEIO DE FERMENTAÇÃO ENTRA NA FERMENTAÇÃO C5 COM 60 G /L DE XLO (75% DA CONVERSÃO TEÓRICA FOI CONSIDERADA). 111

FIGURA 16 - IMPACTO AMBIENTAL COM BASE NA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) DA PRODUÇÃO DE ETOH PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DAS BIORREFINARIAS 1G2G (A). INDICADORES TÉCNICOS DOS PROCESSOS INDUSTRIAS (B) 115

FIGURA 17 - CONTRIBUIÇÃO DOS INVENTÁRIOS DE BIORREFINARIAS NA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE ETANOL 1G2G..... 118

FIGURA 18 - COMPARAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS 125

FIGURA 19- ANÁLISE ECONÔMICA E AMBIENTAL. 128

FIGURA 20 - TAXA INTERNA DE RETORNO (TIR) E PERSPECTIVA ECONÔMICA DE ALTERAÇÃO DO PREÇO DE VENDA DOS PRODUTOS (VPL = 0). A TIR VARIOU

DE ACORDO COM O PREÇO DE VENDA DO ETANOL (E _{TOH}) OU ENERGIA ELÉTRICA (E _E) PARA PREÇOS DISTINTOS DE CBIO.	132
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PRÉ-TRATAMENTO PARA A PRODUÇÃO DE ETOH 2G: CLASSIFICAÇÃO, CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO, VANTAGENS /DESVANTAGENS, FORMAÇÃO DE COPRODUTOS E CUSTOS ESTIMADOS.....	9
TABELA 2 –CONJUNTO DE PRINCIPAIS REAÇÕES E CONVERSÕES MÁSSICAS PARA O PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (195°C POR 10 MINUTOS A 200 RPM) DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	12
TABELA 3 - RESUMO DO EFEITO DE INIBIÇÃO E DESATIVAÇÃO NAS ENZIMAS CELULOLÍTICAS DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DURANTE A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	16
TABELA 4 - IMPACTO NA PRODUÇÃO DE ETOH NA FERMENTAÇÃO COM LEVEDURA S. CEREVISIAE DE ACORDO COM A PRESENÇA DE DIFERENTES INIBIDORES. ...	18
TABELA 5 – IMPACTO DO PROCESSO DE LAVAGEM NA PRODUÇÃO DO ETOH-2G.	21
TABELA 6 – IMPACTO DA UTILIZAÇÃO DA PROTEÍNA DE SOJA NO PROCESSO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DURANTE A PRODUÇÃO DO ETOH 2G COM O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. AS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE FORAM 50°C; PH 4,8; 30 RPM; 24 H.	23
TABELA 7 – ANÁLISE ECONÔMICA PARA ALGUMAS BIORREFINARIAS.	28
TABELA 8 - PARÂMETROS UTILIZADOS COMO REFERÊNCIA NOS BALANÇOS DE MASSA.	54
TABELA 9 -PRINCIPAIS PARÂMETROS DE PROCESSO ADOTADOS NAS SIMULAÇÕES [11, 16].....	58
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E DA ESTRUTURA LIGNOCELULÓSICA DA PALHA.....	63
TABELA 11 - PREMISSAS ECONÔMICAS ATUALIZADAS, FUNDAMENTADAS EM LONGATTI ET AL. (2018) E BRONDI ET AL. (2020) [16, 25].....	65
TABELA 12- RESUMO DAS CONDIÇÕES CONSIDERADAS PARA CADA UM DOS CENÁRIOS ESTUDADOS. O X ASSINALADO INDICA QUE A ETAPA DE PROCESSO OU ANÁLISE (TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL) FOI CONSIDERADA NA RESPECTIVA CONFIGURAÇÃO DA BIORREFINARIA (DE ACORDO COM O DIAGRAMA APRESENTADO NA FIGURA 6).....	72
TABELA 13– PREÇOS DOS CRÉDITOS DE CARBONO COMERCIALIZADOS EM DIFERENTES REGIÕES/ PAÍSES.	75

TABELA 15 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DAS VARIÁVEIS – CHAVE FRENTE AO VALOR PRESENTE LÍQUIDO DA BIORREFINARIA.....	77
TABELA 16 – MASSA E DESVIO PADRÃO DOS COMPONENTES QUANTIFICADOS NO LICOR DE PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO PARA 10 E 15% DE SÓLIDOS, 195°C 10 MIN. E 200 RPM. O BALANÇO DE MASSA REFERE-SE À MASSA DO COMPONENTE EM GRAMAS POR 100 G DE BAGIN PRÉ-TRATADO, CONSIDEROU-SE A PERDA DE 13,16% NO VOLUME DA FRAÇÃO LÍQUIDA AO FINAL DOS PRÉ-TRATAMENTOS.	79
TABELA 17- PARÂMETROS, CONDIÇÕES OPERACIONAIS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	82
TABELA 18 –CONJUNTO DE PRINCIPAIS REAÇÕES E CONVERSÕES MÁSSICAS PARA O PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (195°C POR 10 MINUTOS A 200 RPM E 15% DE SÓLIDOS) DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	84
TABELA 19- VOLUME DE ÁGUA APLICADO PARA REMOÇÃO MÁXIMA DE INIBIDORES E COMPOSIÇÃO DE BIOMASSA APÓS CADA PROCESSO DE LAVAGEM QUE ANTECEDEU A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.	87
TABELA 20- RENDIMENTO (YE_{tOH}/GLI), PRODUTIVIDADE (PS) E EFICIÊNCIA (h_{EtOH}) DO PROCESSO FERMENTATIVO DO HIDROLISADO ORIUNDO DE CELULOSE COMERCIAL (SF), BAGAÇO LAVADO (BAGLB(W~34)) E NÃO LAVADO (BAGLHW).....	90
TABELA 21– VELOCIDADES INICIAIS (V_0) E FINAIS (V_f) DURANTE A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G2G	PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO;
ACV	ANÁLISE DO CICLO DE VIDA (EM INGLÊS, LIFE CYCLE ASSESSMENT - LCA);
ADP	POTENCIAL DE ESGOTAMENTO ABIÓTICO (UNIDADE: KG DE SB EQ.);
AGE	ÁCIDO GÁLICO EQUIVALENTE;
AP	POTENCIAL DE ACIDIFICAÇÃO (UNIDADE: KG DE SO ₂ EQ.);
ARB	ARABINOSE;
ART	AÇÚCARES REDUTORES TOTAIS;
ASL	LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO;
ATEA	ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL;
BAG _{LBW=34} (L+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO LAVADO (BAG _{LBW=34}) EM LICOR (L) COM ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA (PS);
BAG _{LBW=34} (L+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO LAVADO (BAG _{LBW=34}) EM LICOR (L) ;
BAG _{LBW=34} (T+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO LAVADO (BAG _{LBW=34}) EM TAMPÃO (T) COM ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA (PS);
BAG _{LBW=34} (T)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO LAVADO (BAG _{LBW=34}) EM TAMPÃO (T);
BAG _{LHW} (+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO NÃOLAVADO (BAG _{LHW}) EM LICOR (L) COM ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA (PS);
BAG _{LHW} (L+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO NÃOLAVADO (BAG _{LHW}) EM LICOR (L);
BAG _{LHW} (T+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO NÃO-LAVADO (BAG _{LHW}) EM TAMPÃO (T) COM ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA (PS);
BAG _{LHW} (T+PS)	HIDRÓLSE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO NÃO-LAVADO (BAG _{LHW}) EM TAMPÃO (T);
BAG _{IN}	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATURA;
BAG _{LHW}	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR HIDROTÉRMICO;
BDG	BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA (EFLUENTE LÍQUIDO DA BIORREFINARIA);
CBio	CRÉDITO DE CARBONO;
CE	CARGA DE ENZIMAS ;

CFC-11	TRICLORONFLUOROMETANO-11;
CLO	CELOBIOSE;
CSE	CELULOSE;
DB	1,4-DICLOROBENZENO;
DP	DESVIO PADRÃO;
EE	ENERGIA ELÉTRICA;
EP	POTENCIAL DE EUTROFIZAÇÃO (UNIDADE: KG DE PO_4^{-3});
ETOH 2G	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO (2G);
ETOH	ETANOL;
FER	ÁCIDO FERULICO;
FMPH	FRAÇÃO MÁSSICA DE SÓLIDOS DE PROTEÍNA DE SOJA NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA;
FMSH	FRAÇÃO MÁSSICA DE SÓLIDOS NA HIDRÓLISE;
FMSPT	FRAÇÃO MÁSSICA DE SÓLIDOS NO PRÉ-TRATAMENTO;
FNT	FENÓLICOS TOTAIS;
FUR	FURFURAL;
FWAETP	POTENCIAL DE ECOTOXICIDADE AQUÁTICA EM ÁGUA DOCE (UNIDADE: KG DE 1,4 DB EQ.);
GLI	GLICOSE;
GWP100	POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL/ MUDANÇAS CLIMÁTICAS (UNIDADE: KG DE CO_2 EQ.);
HBA	ÁCIDO HIDROXIBENZÓICO;
HBE	HIDROXIBENZALDEÍDO;
HMF	HIDROXIMETILFURFURAL;
HTP	POTENCIAL DE TOXICIDADE HUMANA (UNIDADE: KG DE 1,4 DB EQ.);
ICV	INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA (EM INGLÊS, “ <i>LIFE CYCLE INVENTORY</i> ”- <i>LCI</i>);
ISO	INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION;
LB _i	CENÁRIO <i>i</i> DA BIORREFINARIA QUE ENGLOBA A MITIGAÇÃO DE INIBIDORES POR INCLUSÃO DA UNIDADE DE LAVAGEM;
LB w _i	LAVAGEM SOB CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO BRANDAS, OPERANDO COM W IGUAL A <i>i</i> ;
LHW	PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (EM INGLÊS, “ <i>LIQUID HOT WATER</i> ”)

LP	CENÁRIO DA BIORREFINARIA QUE ENGLOBA TANTO A MITIGAÇÃO DE INIBIDORES POR INCLUSÃO DA UNIDADE DE LAVAGEM QUANTO PELA ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA;
LP _i	CENÁRIO DA BIORREFINARIA QUE ENGLOBA A ADIÇÃO DE PROTEÍNA DE SOJA;
LS	LAVAGEM SOB CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SEVERAS;
LIA	LIGNINA INSOLÚVEL EM ÁCIDO;
LSA	LIGNINA SOLÚVEL EM ÁCIDO;
MCVL	MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER;
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA;
ODP	POTENCIAL DE ESGOTAMENTO DA CAMADA ESTRATOSFÉRICA DE OZÔNIO (UNIDADE: KG DE CFC-11 EQ.);
PCO	ÁCIDO PARA-CUMÁRICO;
PMV	PREÇO MÍNIMO DE VENDA;
PS _{custo}	CUSTO DA PROTEÍNA DE SOJA ;
PS	PROTEÍNA DE SOJA HIDROLISADA;
RENOVABio	POLÍTICA BRASILEIRA DE INCENTIVO À PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS;
RIT	RESULTADOS DE IMPACTO TÉCNICO (DADOS EXPERIMENTAIS);
RITE	RESULTADOS DE IMPACTO TÉCNICO-ECONÔMICO (DADOS DA SIMULAÇÃO DA BIORREFINARIA);
RITEA	RESULTADOS DE IMPACTO TÉCNICO-ECONÔMICO-AMBIENTAL (DADOS DA SIMULAÇÃO DA BIORREFINARIA);
Sb	ANTIMÔNIO;
T	TEMPERATURA (UNIDADE, °C);
TETP	POTENCIAL DE ECOTOXICIDADE TERRESTRE (UNIDADE: KG DE 1,4 DB EQ.);
TIR	TAXA INTERNA DE RETORNO DO INVESTIMENTO;
VAN	VANILINA;
VPL	VALOR PRESENTE LÍQUIDO;
XF(1)	CONVERSÃO DE GLICOSE EM ETOH;
XF(2)	CRESCIMENTO CELULAR NA FERMENTAÇÃO C5;
XH	CONVERSÃO NO PROCESSO DE HIDRÓLISE ;
XLO	XILOSE.
t	TEMPO;

LISTA DE SÍMBOLOS

- $\hat{\Phi}_{BAG}$ MASSA DO SOLUTO NA BIOMASSA;
- $\hat{\Phi}_L$ MASSA DO SOLUTO NA ALIMENTAÇÃO DO LÍQUIDO DE LAVAGEM;
- F^I BALANÇO DE MASSA PARA A REMOÇÃO DO SOLUTO;
- $PEN D_i^S$ POTENCIAL DE DANO AMBIENTAL (UNIDADE, %);
- $\hat{\Phi}$ MASSA DO SOLUTO NO FILTRADO AO FINAL DO PROCESSO;
- Φ_0 CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO LICOR PRESENTE NA BIOMASSA A SER LAVADA;
- Φ_{AV}^I CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL DE SOLUTO DA MISTURA DOS EFLUENTES DE LAVAGEM;
- Φ_{EXP} CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NO FILTRADO AO FINAL DO PROCESSO;
- Φ^I CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL DE SOLUTO (I) REMOVIDA DO BAGAÇO;
- Φ_L CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO NA ALIMENTAÇÃO DO LÍQUIDO DE LAVAGEM;
- W RAZÃO DE LAVAGEM;
- ref.* INDICA A PONTUAÇÃO DOS CENÁRIOS 1G2G_{BDG} OU 1G PARA A RESPECTIVA CATEGORIA AMBIENTAL (UNIDADE DA *i*-ÉSIMA CATEGORIA DE POTENCIAL DE DANO AMBIENTAL);
- ε ABSORTIVIDADE PADRÃO.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	PRODUÇÃO DO ETANOL CELULÓSICO	4
3.1.1.	<i>Pré-tratamento</i>	5
3.1.2.	<i>Hidrólise</i>	13
3.1.3.	<i>Fermentação Alcoólica</i>	13
3.2.	IMPACTO NA CONVERSÃO DO BIOETANOL POR SUBPRODUTOS DO PRÉ-TRATAMENTO	14
3.2.1.	<i>Contaminantes Solúveis</i>	14
3.2.2.	<i>Lignina Insolúvel</i>	18
3.3.	PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DO IMPACTO DE CONTAMINANTES	20
3.3.1.	<i>Lavagem Pós-tratamento Hidrotérmico</i>	20
3.3.2.	<i>Agentes Atenuadores e/ou Bloqueadores de Lignina</i>	22
3.4.	A BIORREFINARIA	23
3.4.1.	<i>Perspectivas Econômicas e Ambientais</i>	23
3.4.2.	<i>Mitigação de Inibidores no Processo Industrial</i>	29
3.5.	VIABILIDADE ECONÔMICA DE PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS	31
3.5.1.	<i>Valor Presente Líquido</i>	31
3.5.2.	<i>Taxa Interna de Retorno</i>	32
3.6.	ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL	33
3.6.1.	<i>Legislação Ambiental</i>	33
3.6.2.	<i>Análise do Ciclo de (ACV)</i>	37
3.7.	SIMULAÇÕES	45
3.7.1.	<i>Programação Orientada por Equações</i>	45
3.7.2.	<i>Análise de Sensibilidade</i>	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1.	ETAPAS DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA	47
4.1.1.	<i>Pré-tratamento Hidrotérmico</i>	47
4.1.2.	<i>Lavagem da biomassa pré-tratada</i>	47
4.1.3.	<i>Tratamento Alcalino</i>	49

4.1.4. <i>Hidrólise Enzimática</i>	49
4.1.5. <i>Fermentação Alcoólica</i>	50
4.2. CARACTERIZAÇÃO E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	51
4.2.1. <i>Morfologia da Biomassa</i>	51
4.2.1. <i>Estrutura de Carboidratos</i>	52
4.2.1. <i>Caracterização das Frações Líquidas</i>	52
4.2.2. <i>Padronização dos Resultados para as Simulações</i>	53
4.3. BIORREFINARIAS	55
4.3.1. <i>Processos e Estimativas Técnicas</i>	55
4.3.2. <i>Estudo Econômico</i>	63
4.3.2.1. <i>Premissas</i>	63
4.3.2.2. <i>Análise de sensibilidade</i>	66
4.3.3. <i>Estudo Ambiental</i>	66
4.3.4. <i>Configurações de processo da biorrefinaria 1G2G: cenários</i>	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1. IMPACTO TÉCNICO (RIT).....	76
5.1.1. <i>Sensibilidade Econômica da Biorrefinaria 1G2G</i>	76
5.1.2. <i>Pré-tratamento Hidrotérmico</i>	78
5.1.3. <i>Lavagem da Biomassa</i>	85
5.1.4. <i>Mitigação de Inibidores nos Processos Bioquímicos</i>	88
5.2. IMPACTO TÉCNICO-ECONÔMICO (RITE).....	104
5.2.1. <i>A Unidade de Lavagem da Biomassa no Complexo Industrial..</i>	105
5.2.2. <i>Unidades de Lavagem da Biomassa e Adição de Proteína de Sacrifício no Complexo Industrial</i>	110
5.3. IMPACTO TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL (RITEA)	114
5.3.1. <i>Análise do Ciclo de Vida (ACV)</i>	114
5.3.2. <i>Aspectos Técnicos e a Performance Ambiental</i>	116
5.3.3. <i>Aspectos Econômicos e Performance Ambiental</i>	126
6. CONCLUSÕES.....	134
7. REFERÊNCIAS	137
ANEXOS E APÊNDICES	152

1. INTRODUÇÃO

A biomassa vegetal é uma importante fonte de energia renovável necessária para o crescimento econômico sustentável da produção de biocombustíveis devido à redução das emissões de gases de efeito estufa [1]. Impactos positivos da avaliação ambiental mostraram que ambos etanol (EtOH) de primeira (1G) e segunda (2G) geração são capazes de mitigar as mudanças climáticas, podendo reduzir, em mais de 80%, o seu efeito adverso quando comparado à gasolina [2]. Biorrefinarias que integram processos de primeira e segunda geração (1G2G) para produzir bioetanol e outros produtos de base biológica por reações bioquímicas geralmente usam três etapas principais: pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, seguido por hidrólise enzimática e fermentação alcoólica. No entanto, após a etapa de pré-tratamento, a biomassa lignocelulósica pode se tornar mais suscetível à adsorção improdutiva das enzimas celulolíticas na lignina / pseudo-lignina remanescente [3-5]. Além disso, esta etapa libera compostos fenólicos da degradação da lignina e furaldeídos das pentoses e hexoses. Os compostos fenólicos desativam e/ou inibem enzimas [6-8] e, como os furaldeídos, podem reduzir a eficiência da fermentação alcoólica [9, 10]. Embora a recuperação do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol 2G pela rota bioquímica seja ecologicamente favorável [11], a superação dos efeitos negativos da lignina solúvel e insolúvel estão entre os principais desafios que ainda precisam ser enfrentados [12-14]. A desvantagem da baixa eficiência e robustez dos bioprocessos leva a custos excessivos que prejudicam a viabilidade tecno-econômica da biorrefinaria 1G2G [13, 15, 16]. Portanto, a mitigação desses efeitos negativos torna-se essencial para garantir a viabilidade da produção industrial de etanol 2G.

Lavar a biomassa pré-tratada e / ou usar aditivos bloqueadores de lignina podem ser considerados estratégias potenciais para melhorar a eficiência das biorrefinarias. Por exemplo, a adição de uma etapa de lavagem a quente (a 80-90 °C) após o pré-tratamento dobrou a eficiência de sacarificação da biomassa de álamo [17]. A lavagem a quente da biomassa de madeira dura explodida a vapor (90 °C) removeu mais compostos fenólicos do que a lavagem a frio (25 °C) [18]. O uso de aditivos bloqueadores de lignina, como albumina de soro bovino

(em inglês, "*Bovine Serum Albumin*" - BSA), proteína de soja (PS) e surfactantes também proporcionou ganhos positivos no rendimento de glicose (GLI) durante a hidrólise enzimática do material lignocelulósico [19-22]. A maioria desses aditivos ligam-se à lignina por meio de interações hidrofóbicas, bloqueando a adsorção de celulasas [23, 24] e, conseqüentemente, aumentam a quantidade de enzimas livres disponíveis para hidrolisar a biomassa. Para tanto, a proteína de soja se destaca pelo baixo custo e por apresentar efeito positivo no aumento da eficiência da hidrólise [5, 22, 25]. No entanto, conforme destacado por Brondi e colaboradores [25], a viabilidade técnico-econômica de seu uso em uma biorrefinaria 1G2G ainda depende da melhoria do desempenho do processo. Dados os impactos positivos dessas duas abordagens (lavagem e adição de aditivos bloqueadores de lignina) na mitigação dos efeitos negativos da lignina solúvel e insolúvel nas reações de hidrólise enzimática, seria de grande interesse avaliar os efeitos tecno-econômicos e ambientais ao usar ambas as abordagens simultaneamente em uma rota de produção industrial.

Ademais, a inclusão dos processos de mitigação do efeito negativo dos contaminantes mencionados modifica tanto os balanços de massa quanto de energia e, conseqüentemente, contribui para variações nos aspectos ambientais do processo de produção. Assim, apoiada na avaliação econômica, uma perspectiva sustentável com a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) do EtOH nas configurações de processo estudadas no projeto industrial torna-se essencial para que haja a utilização mais eficaz das frações de matéria-prima, fornecendo fluxos de saída valiosos que garantem uma biorrefinaria rentável e sustentável [26]. A ACV do EtOH, no contexto da biorrefinaria 1G2G, deve considerar, principalmente, o balanço do consumo de água, bem como fatores de impacto ambiental relacionados ao uso do solo, bem como às mudanças climáticas, acidificação, eutrofização da água e solo, redução da camada de ozônio e de recursos naturais [27, 28].

Neste trabalho, investigamos a viabilidade técnico-econômica e ambiental da lavagem do bagaço de cana pré-tratado, associada à adição de proteína de soja como agente bloqueador de lignina, dadas diferentes condições operacionais. O objetivo foi mitigar os impactos negativos da lignina solúvel e insolúvel no processo de sacarificação. Os experimentos foram conduzidos com

e sem adição de proteína de soja ao bagaço pré-tratado (lavado ou não), antes da hidrólise enzimática. Além disso, a recirculação do licor de pré-tratamento no processo de hidrólise foi usada para avaliar os efeitos inibitórios de altas concentrações de furaldeídos e compostos fenólicos. Finalmente, as melhores condições operacionais foram incluídas em uma simulação de biorrefinaria 1G2G para fornecer uma análise técnico-econômica e ambiental dessas estratégias de mitigação na produção de etanol 2G. A fim de conferir robustez ao modelo de negócios das instalações de produção e explorar o valor integral apresentado pela lignocelulose de maneira sustentável e rentável, a biorrefinaria para produção de etanol, considerou a integração energética e de processos entre os sistemas de cogeração de energia, produção de primeira (1G) e segunda geração (2G). Os cenários dos projetos industriais abrangeram configurações para produção de EtOH 1G, bem como 1G2G, utilizando ou não as unidades de processos referentes à lavagem e adição de proteína de soja.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar os aspectos técnicos, econômicos e ambientais de uma biorrefinaria 1G2G frente a processos alternativos para a mitigação do impacto negativo de contaminantes solúveis e insolúveis na produção do etanol de segunda geração.

Para atingir esse objetivo geral, as seguintes etapas foram realizadas:

- Avaliar experimentalmente o desempenho dos processos bioquímicos da produção de etanol 2G por três rotas:
 - 1) Integrando a lavagem do bagaço pré-tratado;
 - 2) Adicionando a proteína de soja diretamente na etapa de hidrólise enzimática;
 - 3) Considerando as estratégias anteriores concomitantemente.
- Estimar parâmetros técnicos de ampliação de escala;
- Analisar a viabilidade econômica das estratégias propostas em diferentes condições de operação.
- Analisar os impactos ambientais configurações industriais estudadas a partir da análise do ciclo de vida da produção do etanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PRODUÇÃO DO ETANOL CELULÓSICO

O impacto ambiental relacionado às mudanças climáticas foi a primeira prioridade na pauta do “World Economic Forum”, mostrando que as instituições financeiras mudaram a maneira de investir, o que exige que as empresas multinacionais ajam de maneira a garantir tanto o crescimento econômico quanto sustentável e favorece o foco na produção de energias renováveis, ou bioenergias [29]. A conversão de energia da biomassa em biocombustíveis é promissora, sendo que esta deve ter origem de culturas de plantas não destinadas à alimentação ou mesmo resíduos da agricultura e/ou domésticos (matéria prima de processos de segunda geração) evitando, assim, a competição com áreas agricultáveis voltadas à produção de alimentos [30-32]. Materiais lignocelulósicos como madeira, grama, resíduos agrícolas, como palha, serragem, casca de arroz, casca de coco e bagaço de cana-de-açúcar são exemplos dos possíveis substratos para a produção de bioetanol e biogás. O bagaço de cana-de-açúcar destaca-se entre esses materiais por representar a matriz energética de fontes renováveis em países como Brasil, Índia, China e África do Sul [33]. No Brasil, 43,3% da energia produzida foram de fontes renováveis, das quais a mais expressiva foi a cana-de-açúcar que representou 17,4% da oferta nacional de energia no último balanço energético [34].

Considerando aspectos técnicos, a produção de etanol (EtOH) celulósico em biorrefinarias integradas 1G2G oferece vantagens exclusivas, posto que há a produção de EtOH 1G e, com o uso compartilhado de equipamentos e instalações da planta, o bagaço da cana-de-açúcar pode também ser direcionado à produção do EtOH 2G, bem como ao sistema de cogeração de energia. No sistema integrado, há, então, o fornecimento de energia elétrica (EE) e utilidades a todos processos envolvidos. Ademais, a conversão de energia da biomassa em biocombustíveis também é promissora ao considerar os custos com a matéria-prima, pois ao recuperar os açúcares de resíduos da agricultura, a produção do bioetanol por hectare cultivado pode ser majorado. Neste sentido, a biorrefinaria 1G2G pode reduzir gastos logísticos, operacionais e despesas de capital de investimento.

Atualmente, a via bioquímica aplicada à conversão da biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar em biocombustíveis, produtos químicos e novos materiais tem sido considerada a alternativa mais sustentável para a implementação de futuras biorrefinarias devido à sua alta especificidade, que reduz a formação de subprodutos indesejáveis [35, 36]. Entretanto, atualmente a produção de EtOH a partir do bagaço ainda apresenta entraves tecnológicos relacionados aos processos bioquímicos envolvidos na conversão da celulose em bioetanol que dificultam a viabilidade econômica do projeto de investimento. Nas subseções deste capítulo os principais processos envolvidos na produção de EtOH celulósico, bem como os desafios de cada etapa envolvida foram brevemente elucidados.

3.1.1. Pré-tratamento

A produção do EtOH celulósico, ou de segunda geração (2G), consiste no aproveitamento dos açúcares remanescentes em materiais lignocelulósicos, como a palha de milho, gramíneas, bagaço e a palha da cana-de-açúcar [37]. Na célula vegetal, a microestrutura da parede é uma matriz de lignina e polissacarídeos intimamente associados entre si por ligações covalentes e de hidrogênio, característica que confere à estrutura lignocelulósica rigidez e estabilidade. A lignina é um dos principais constituintes da estrutura celular das plantas, juntamente com os polissacarídeos celulose e hemicelulose. A celulose consiste cadeias de D-glicose ligadas entre si por ligações β (1 \rightarrow 4) - glicosídicas que interagem através de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Na parede celular de uma planta, a celulose existe na estrutura cristalina, assim como na estrutura amorfa e pode ser facilmente digerida por enzimas. Hemiceluloses localizadas nas paredes celulares secundárias, são biopolímeros ramificados heterogêneos contendo pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, galactose α -D) e / ou ácidos urônicos (α -D-glucurônico, α -D-4-O-metilgalacturônico e α -D-galacturônico) [38]. A hemicelulose está ligada majoritariamente à celulose por ligações de hidrogênio e à lignina por ligações covalentes. A lignina é um polímero aromático hidrofóbico complexo e reticulado [39]. Esta estrutura é um polifenólico composta pelas três unidades aromáticas de monolignol: coniferil álcool sinapílico e para-cumarílico [40].

Na conversão da biomassa em etanol, os polímeros formados por monômeros de açúcares (celulose e hemicelulose) devem ser hidrolisados em açúcares fermentescíveis, para tanto torna-se obrigatório o pré-tratamento do material lignocelulósico para que a celulose e hemicelulose tornem-se acessíveis às enzimas microbianas. Neste processo, a estrutura física e química do complexo celulose-hemicelulose-lignina são modificadas para aumentar a susceptibilidade da fase sólida ao processo de hidrólise enzimática [41]. Conseqüentemente, a morfologia, bem como a composição química final do hidrolisado obtido nesta etapa tem características particulares que dependem do tipo de processamento empregado, das condições de operação de cada pré-tratamento (ou sua severidade), bem como da origem e composição do material lignocelulósico [13, 41-43].

No pré-tratamento há também a geração de vários compostos químicos provenientes de reações de degradação da biomassa [44, 45]. Se realizada em condições severas, esta etapa também favorece as reações de hidrólise que degradam a estrutura polimérica da biomassa, formando estruturas químicas de lignina insolúvel, pseudolignina [4] e também aquelas que permanecem solúveis no hidrolisado [46]. A pseudolignina é o produto da degradação de polissacarídeos que se deposita com o resfriamento na superfície da biomassa em forma de gotículas pouco solúveis constituídas por estruturas aromática, alifática e grupos carbonila [45, 47]. Encontrada principalmente na biomassa processada em pré-tratamentos ácidos e hidrotérmico, esta estrutura possui características químicas similares à lignina insolúvel como grupos funcionais hidroxila e carbonila [47]. Ácidos alifáticos, furaldeídos e compostos fenólicos monoméricos e poliméricos são alguns exemplos de contaminantes solúveis formados durante a desconstrução da estrutura celulose-hemicelulose-lignina [14, 46, 48-50]. Estes coprodutos podem ser gerados especificamente da degradação da lignina, tais como os compostos fenólicos, ou advindos da degradação de açúcares como, por exemplo, os furaldeídos.

A Figura 1 resume esquematicamente a origem dos principais compostos químicos liberados no pré-tratamento da biomassa.

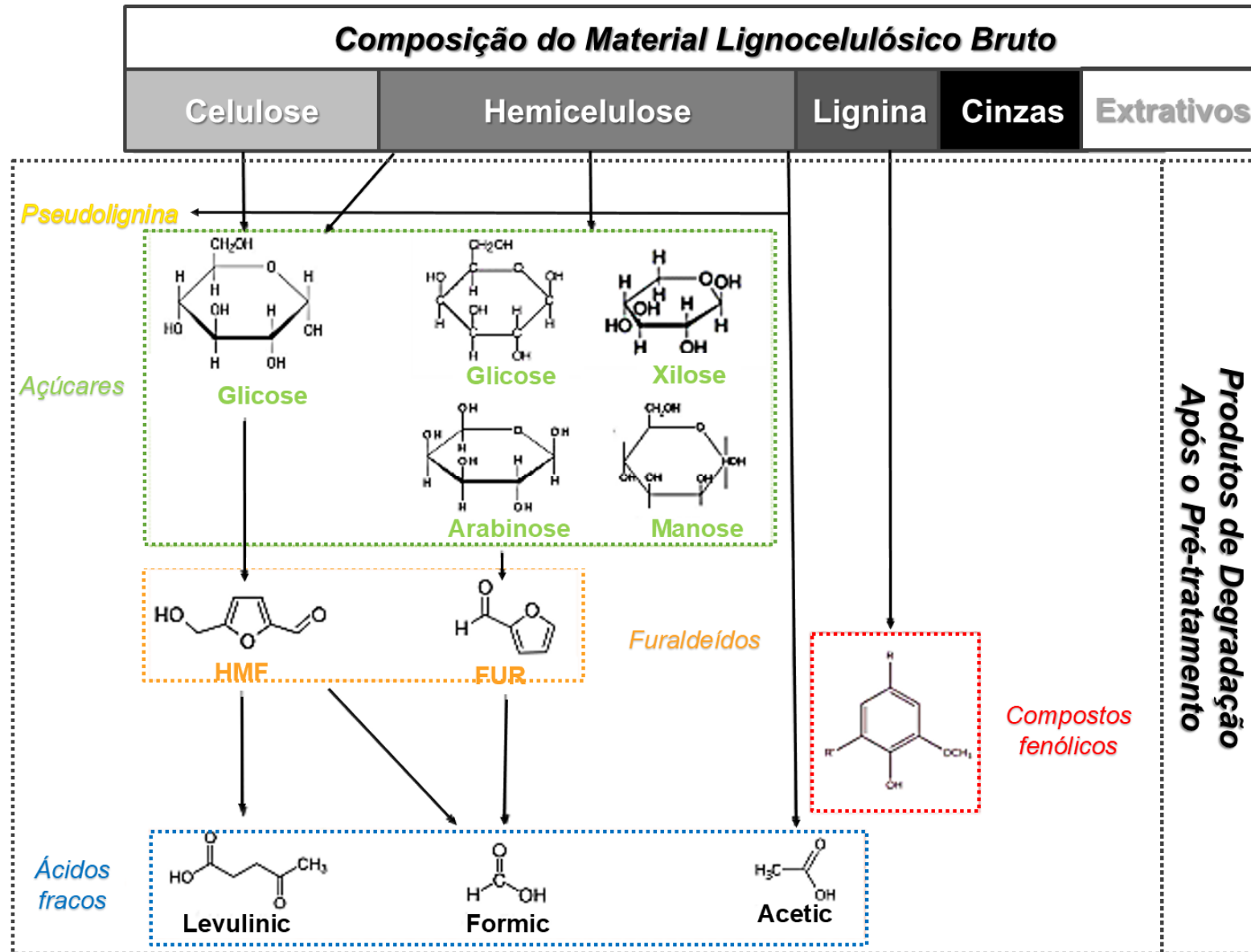


Figura 1 - Diagrama esquemático dos principais compostos químicos liberados no pré-tratamento da biomassa.
 FONTE: Adaptado de Kim *et al.* [44, 45, 47].

A Tabela 1 resume características das condições de operação, custo, bem como as vantagens e desvantagens dos principais tipos de pré-tratamentos empregados na produção de etanol. As estratégias de pré-tratamento são variadas e classificam-se de acordo com o tipo de processamento, que podem ser físico, químico ou físico-químico. O pré-tratamento físico é usualmente empregado para aumentar a área superficial do material lignocelulósico por meio da moagem antes que este seja submetido à desestruturação sob condições mais severas por meio de processos químicos ou físico-químicos, no qual há a desconstrução química da estrutura lignocelulósica.

Tabela 1- Pré-tratamento para a produção de EtOH 2G: classificação, condições de operação, vantagens /desvantagens, formação de coprodutos e custos estimados.

Classificação	Pré-tratamento	Rendimento (glucano e xilano)	Vantagens	Desvantagens	Formação de coprodutos	Neutralização na saída do processo	Principais custos de operação	Custos diretos de capital fixo (\$/(m ³ .dia) *		
Físico	Moagem	-	Aumento da área superficial e porosidade; redução da cristalinidade	-	-	-	-	-	-	
Químico	Ácido (H ₂ SO ₄ ; H ₃ PO ₄ ; HCl; HNO ₃)	Concentrado (40-86% m:m)	> 90%	Alto rendimento de açúcar; Remoção da hemicelulose	Alta degradação de açúcares e lignina, contribuindo para a formação de inibidores solúveis e pseudolignina; Corrosão dos equipamentos; Custo elevado com reagentes	Média	Sim	Consumo de Energia e Custo com ácido	-	-
		Diluído (0,2-2,5% m:m)	> 90%		Média	Sim	12500		22500	
	Básico (NaOH; KOH, Ca(OH) ₂)	Concentrado e Diluído (3-20% m:m)	> 90%	Alto rendimento de açúcar; Alta remoção da estrutura da lignina	Média degradação de açúcares; Formação de sais na neutralização (resíduos); Perdas de açúcares na lavagem pós-pré-tratamento; Custo elevado relacionado aos reagentes	Média	Sim	Consumo de Energia e Custo com Base	-	-
		Ca (OH) ₂	80-90 %	Alto rendimento de açúcar; Baixa degradação de açúcares	Formação de sais; Perdas de açúcares na lavagem pós-pré-tratamento; Custo elevado relacionado aos reagentes	Média	Sim	Consumo de Energia e Custo com a Base a seu Reciclo no Processo	11850	28500
Solventes orgânicos	Mistura aquosa de solventes orgânicos, como ácidos de Lewis (FeCl ₃ e Al ₂ SO ₄), bem como peróxidos alcalinos (H ₂ O ₂)	> 90%	Alto rendimento de açúcar; Recuperação de lignina	Corrosão dos equipamentos; Custo energético elevado no processo; Custo elevado relacionado aos reagentes	Média	-	Consumo de Energia e Recuperação dos Solventes	-	-	

Tabela 1 (continuação)- Pré-tratamento para a produção de EtOH-2G: classificação, condições de operação, vantagens /desvantagens, formação de coprodutos e custos estimados.

Físico-químico	Expansão de fibra com amônia (em inglês, <i>Ammonia Fiber Expansion - AFEX</i>)	NH ₃	> 90%	Remoção da lignina; Baixa formação de inibidores	Pouco eficaz para materiais lignocelulósicos com alto teor de lignina; Média degradação de açúcares; Formação de sais na neutralização (resíduos); Perdas de açúcares na lavagem pós-pré-tratamento; Custo elevado relacionado ao processo e reagentes	Alta	Sim	Consumo de Energia e com NH ₃	12850	15500
	Explosão a vapor	H ₂ O (V)	> 90%	Alto rendimento de açúcares; Baixo impacto ambiental (uso somente de água)	Baixa formação de inibidores solúveis pela degradação de lignina e polissacarídeos; Custo energético elevado no processo	Baixa	Não	Consumo de Energia	-	-
	Hidrotérmico (em inglês, <i>"Liquid Hot Water"</i> - LHW)	H ₂ O (L)	80-90 %	Alto rendimento de açúcares; Baixo impacto ambiental (uso somente de água)	Baixa formação de inibidores solúveis pela degradação de lignina e polissacarídeos; Custo energético moderado a alto no processo	Média	Não	Consumo de Energia	2250	10000
Referências	[31, 41, 51, 52]							[53]	[54] *	[55]**

*Palha de Milho

**Gramínea

Avaliando do ponto de vista técnico, o pré-tratamento é considerado eficaz se há o aumento da área de superfície acessível e a descristalização da celulose [38]. Neste processo a digestibilidade enzimática do material celulósico deve ser maximizada, preservando as frações de pentose a fim de prevenir a formação de furaldeídos que limitam a eficiência da etapa fermentativa. O pré-tratamento hidrotérmico, por exemplo, destaca-se por utilizar apenas água, o que favorece diretamente a redução de custos de operação devido à ausência de compostos químicos adicionais à etapa. Neste tipo de processo há baixa degradação da lignina e também dos açúcares, levando à baixa formação de compostos tóxicos às reações de hidrólise enzimática e fermentação. Após separação da biomassa pré-tratada, o licor (fração líquida), rico em pentoses, também pode ser utilizado na produção de EtOH [56]. Ademais, o pré-tratamento hidrotérmico destaca-se por proporcionar o menor custo fixo de processo com rendimentos tão altos quanto os outros métodos listados na Tabela 1. Como há a solubilização parcial da celulose, hemicelulose e lignina no pré-tratamento hidrotérmico, determinadas reações químicas e suas respectivas conversões podem ser utilizadas para representar estequiometricamente a modificação da composição. A Tabela 2 traz informações do principal conjunto de reações envolvidas no pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2 –Conjunto de principais reações e conversões mássicas para o pré-tratamento hidrotérmico (195°C por 10 minutos a 200 rpm) do bagaço de cana-de-açúcar.

Principais Reações do Pré-tratamento Hidrotérmico	Conversão (%)
<i>Celulose em glicose</i> $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	8,12
<i>Celulose em hidroximetilfurfural</i> $C_6H_{10}O_5 \rightarrow C_6H_6O_3 + 2H_2O$	0,07
<i>Celulose em outros compostos orgânicos</i> $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 12C_{0,5}HO_{0,5}$	5,28
<i>Hemicelulose em xilose</i> $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	46,53
<i>Hemicelulose em furfural</i> $C_5H_8O_4 \rightarrow C_5H_4O_2 + 2H_2O$	3,89
<i>Hemicelulose em ácido acético</i> $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow \frac{5}{2} C_2H_4O_2$	7,39
<i>Hemicelulose em outros compostos orgânicos</i> $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow 10 C_{0,5} HO_{0,5}$	25,77
<i>Lignina insolúvel em solúvel</i> $C_{10}H_{11,6}O_{2,9(S)} \rightarrow C_{10}H_{11,6}O_{2,9(L)}$	17,2

FONTE: Adaptado de Silva [57].

Embora apenas as principais reações químicas tenham sido listadas, salienta-se que uma vasta gama de reações pode ocorrer no pré-tratamento, dificultando a caracterização completa da fração líquida e a elucidação de todas as conversões envolvidas. A formação de compostos desconhecidos foram apresentadas simplificada pela conversão da celulose e hemicelulose em outros compostos orgânicos, bem como da “lignina sólida” (lignina insolúvel em ácido, LIA) em “lignina líquida” (lignina solúvel em ácido, LSA) [57].

3.1.2. Hidrólise

A sacarificação, ou seja, a conversão de polissacarídeos em açúcares monoméricos, pode ser realizada a partir da hidrólise química ou enzimática. A conversão enzimática do material lignocelulósico tem sido apontada como rota de grande interesse industrial para o aumento da produtividade do EtOH devido à baixa formação de coprodutos e condições de operações brandas [31, 58]. Este processo foi escalonado em plantas industriais operadas pelas empresas *Beta Renewables*, *Abengoa*, *POET*, *Raízen*, *GranBio* e *DuPont* [33, 58]. Entretanto, o baixo rendimento e a taxa de hidrólise enzimática têm grande impacto na conversão global da biomassa em etanol, o que representa um gargalo na produção de EtOH 2G.

A eficiência da etapa de hidrólise está diretamente relacionada com a transferência de massa do processo devido ao alto teor de sólidos presentes, além de ser limitada pela inibição/desativação das enzimas celulolíticas por compostos químicos liberados da lignina e oriundos da degradação da celulose e/ ou hemicelulose [13, 59]. Conseqüentemente, nesta etapa do processo, há alto custo associado à elevada carga enzimática requerida, cerca de 38% dos custos operacionais do setor 2G [38]. Esta limitação tornou-se um dos principais obstáculos a serem superados no processo de produção de biocombustíveis em biorrefinarias 1G2G.

Na natureza, fungos e bactérias despolimerizam o material lignocelulósico por meio de diferentes enzimas como, por exemplo, as celulasas. O processo de hidrólise enzimática ocorre pela ação sinérgica de pelo menos três classes de enzimas celulolíticas: as endoglucanases, as exoglucanases (ou celobiohidrolases) e as β -glicosidases (ou celobiasas) [60, 61]. Além das celulasas, há outras enzimas auxiliares que contribuem para o rompimento da estrutura lignocelulósica, tais como as xilanases, tirosinases, mananases, moxidases etc.

3.1.3. Fermentação Alcoólica

Leveduras do gênero *Saccharomyces*, *Candida*, *Kluyveromyces*, *Pachysolen*, *Pichia*, *Brettanomyces*, *Schizosaccharomyces* são os exemplos mais comuns de microrganismos empregados na etapa fermentativa [31]. A

levedura *Saccharomyces cerevisiae* destaca-se entre estes microrganismos, pois é vastamente empregada no setor sucroalcooleiro brasileiro tradicional (produção de EtOH 1G).

A demanda pelo reaproveitamento da biomassa nos processos produtivos da indústria do açúcar e álcool trouxe inovações nos processos de conversão dos açúcares da biomassa em etanol (EtOH) - rota 2G. O material lignocelulósico contém estruturas complexas de carboidratos e seu aproveitamento para a produção de biocombustíveis fornece correntes de entrada no processo fermentativo cuja composição apresenta hexoses, pentoses e compostos tóxicos às reações biológicas da levedura [62]. Embora a levedura *Saccharomyces cerevisiae* apresente alta produtividade de fermentar hexoses com alta tolerância ao etanol, na sua forma selvagem, esta levedura não cataboliza pentoses como a xilose e também é vulnerável à coprodutos da etapa de pré-tratamento. Neste sentido, microrganismos geneticamente modificados são comumente aplicados na síntese de EtOH 2G para maximizar a tolerância à contaminantes do pré-tratamento ou mesmo viabilizar a assimilação da xilose no processo fermentativo [63-65].

3.2. IMPACTO NA CONVERSÃO DO BIOETANOL POR SUBPRODUTOS DO PRÉ-TRATAMENTO

3.2.1. Contaminantes Solúveis

A desconstrução do complexo celulose-hemicelulose-lignina na etapa de pré-tratamento solubiliza parcialmente as estruturas poliméricas, formando coprodutos como estruturas oligo-/mono-méricas de açúcares e compostos fenólicos, bem como ácidos orgânicos e furaldeídos [3]. Embora dos açúcares oligo-/monoméricos afetem negativamente a catálise enzimática por mecanismos de inibição, os compostos fenólicos exercem um impacto negativo dominante na etapa de sacarificação, contribuindo tanto para a inibição quanto para a desativação das enzimas [7, 18, 66, 67].

Produtos da degradação da lignina, os fenólicos são compostos aromáticos heterogêneos e seu efeito na inibição/desativação das celulasas/xilanasas é vasto, dependendo da estrutura química (mono- ou oligomérica), da concentração, bem como da fonte microbiana (que determina o

tipo das enzimas envolvidas no processo, que podem ser *exo-/endo-celulases*, *β-glicosidases*, *xilanases* ou *β-xilosidases*) [7, 68]. Compostos fenólicos com maior quantidade de grupos carbonila, por exemplo, apresentaram maior impacto na inibição da hidrólise da celulose catalisada por complexo enzimático comercial [69]. Fenólicos derivados de madeira resinosa mostraram efeito inibitório maior do que aqueles derivados de madeira dura quando pré-tratadas com vapor d'água, pois o maior impacto da inibição enzimática na hidrólise foi consequência da acessibilidade ao sítio catalítico da celulase devido ao menor tamanho molecular e, também, ao maior teor de carbonila em sua estrutura química [69].

Os efeitos inibição enzimática caracterizaram-se pela perda de atividade das enzimas imediatamente após sua combinação com o substrato e os inibidores. Já a desativação destas foi caracterizada pela perda de atividade ao longo do tempo, sendo determinada a partir de ensaios de hidrólise posteriores a pré-incubação das enzimas com compostos fenólicos específicos [8]. Por exemplo, o efeito de inibição/desativação dos compostos fenólicos sobre a enzima *β-glicosidase* (obtida a partir do *T. reesei*, considerando 100% de atividade enzimática de 37 IU/mL) levou à redução da atividade enzimática em, aproximadamente, 80% para o ácido *p-cumárico*, 38% para o ácido *ferúlico* e 25% para a *vanilina* [8, 68]. Qin *et al.* (2016) [6] verificaram ainda que, para a concentração de 5,0 g/L de fenólico na hidrólise, houve inibição aparente das *celulases* de até ~15% na presença de ácido *ferúlico*, e de aproximadamente, 38% com *vanilina* ou ácido *p-cumárico*. Paralelamente, é importante salientar que compostos fenólicos específicos podem ativar as *monoxigenases de polissacarídeos líticos* (em inglês, "*Lytic Polysaccharide Monooxygenases*" - LPMOs). Como doador de elétrons externo, os fenólicos monoméricos como os ácidos *gálico* e *ferúlico* tem o potencial de tornarem-se os agentes redutores da clivagem oxidativa de ligações glicosídicas em celulose pelas LPMOs [70], o que poderia transpor a susceptibilidade das enzimas à presença de compostos fenólicos na etapa de hidrólise. Contudo, apesar das vantagens aparentes, os monofenóis não foram doadores ideais de elétrons para as LPMOs devido ao seu potencial redox relativamente alto [71].

A Tabela 3 mostra os principais inibidores e seu efeito na hidrólise enzimática para condições específicas.

Tabela 3 - Resumo do efeito de inibição e desativação nas enzimas celulolíticas dos compostos fenólicos durante a hidrólise enzimática.

Composto Químico	Concentração (g/L)	Perda de atividade enzimática		Enzimas	Referência
		Desativação ¹ (%)	Inibição ² (%)		
Ácido Gálico	1,92	-	30	β-glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Ximenes <i>et al.</i> [8]
	4,50	65	-		
Vanilina	4,50	65	-	α-glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Ximenes <i>et al.</i> [8]
	5,00	-	38 ³	Endo-, exo-, -glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Qin <i>et al.</i> [6]
Ácido Ferúlico	4,50	38	-	β-glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Ximenes <i>et al.</i> [8]
	5,00	-	15 ⁴	Endo-, exo-, -glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Qin <i>et al.</i> [6]
Ácido P-cumárico	4,50	80	-	β-glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Ximenes <i>et al.</i> [8]
	5,00	-	38 ⁵	Endo-, exo-, -glicosidase (<i>T. reesei</i>)	Qin <i>et al.</i> [6]

¹ A análise da redução de atividade enzimática ocorre na hidrólise realizada após a pré-incubação das enzimas com determinados compostos fenólicos.

² Perda de atividade das enzimas imediatamente após sua combinação com o substrato e os inibidores

³ $I_{app}^{\%}$ (24h de hidrólise) = $100 \cdot (1 - \text{conversão de celulose com fenólico} / \text{concentração de celulose sem fenólico})$.

⁴ $I_{app}^{\%}$ (24h de hidrólise) = $100 \cdot (1 - \text{conversão de celulose com fenólico} / \text{concentração de celulose sem fenólico})$.

⁵ $I_{app}^{\%}$ (24h de hidrólise) = $100 \cdot (1 - \text{conversão de celulose com fenólico} / \text{concentração de celulose sem fenólico})$.

Por outro lado, na fermentação alcoólica os meios de cultivo que continham furaldeídos e compostos fenólicos apresentam crescimento celular da levedura *S. cerevisiae* prejudicado concomitantemente com a diminuição na produtividade de EtOH [9, 72-74]. Na concentração de 0,20 g/l, por exemplo, destaca-se o caráter inibidor do ácido ferúlico, visto que este levou à redução de, aproximadamente, 54% na produção de etanol, além de diminuir o crescimento de células em torno de 17%. Na concentração de 1g/L a vanilina reduziu a produção de EtOH em 83%, enquanto que o ácido p-cumárico a diminuiu em 37%. Houve ainda redução no crescimento celular de, aproximadamente, 30 e 4%, respectivamente [10]. Na etapa fermentativa, tanto o HMF quanto o furfural diminuíram a produção de biocombustível de forma expressiva [9, 75]. A produção de EtOH em relação ao controle foi de, no máximo, 57%, com 0,50 g/L de furfural, e de 29% com 2,0 g/L de hidroximetilfurfural [9]. Além da consequência isolada de cada composto químico na fermentação, possíveis efeitos sinérgicos da combinação de mais de um inibidor podem reduzir ainda mais significativamente o crescimento celular da levedura [76].

Outro impacto negativo associado a estes contaminantes foi o aparecimento ou ampliação da fase *lag* durante o cultivo dessa levedura na fermentação C6/C12 (seguidos ou não de redução no crescimento celular), principalmente na presença do furfural, HMF, vanilina e ácido ferúlico [76]. Ao fermentar a fração C5 de açúcares, também houve maior fase lag, seguida da redução de produtividade de EtOH durante o processo fermentativo na presença de contaminantes provenientes do pré-tratamento (levedura geneticamente modificada: *S. cerevisiae* 424A (LHN-ST)) [18]. No caso da fermentação C5, o potencial impacto negativo dos contaminantes pode ser acentuado devido à altas concentrações destes elementos químicos no licor. Para meios reacionais contendo, dentre outros contaminantes solúveis, 7 g/L de fenólicos totais e 3,8 g/L de FUR, produção de EtOH foi reduzida para 74% do rendimento máximo teórico durante a fermentação de açúcares realizada com o filtrado proveniente do processo de lavagem a quente (85-90°C) da biomassa [18].

A Tabela 4 apresenta resumidamente diferentes concentrações de inibidores e o respectivo impacto na produção de EtOH durante o processo fermentativo.

Tabela 4 - Impacto na produção de EtOH na fermentação com levedura *S. cerevisiae* de acordo com a presença de diferentes inibidores.

Composto Químico	Concentração (g/L)	Redução na produção de etanol	Referências
		(%)	
Vanilina	0,5	30	Delgenes <i>et al.</i> [9]
	1,0	83	
Ácido Ferúlico	0,2	54	Larsson <i>et al.</i> [10]
	1,0	79	
Ácido p-cumárico	1,0	37	
	0,5	43	
Furfural	1,0	80	Delgenes <i>et al.</i> [9]
	2,0	89	
	1,0	71	
Hidroximetilfurfural	3,0	83	
	5,0	95	

3.2.2. Lignina Insolúvel

Diferentemente dos compostos solúveis que impactam negativamente todos as reações bioquímicas da produção do etanol, a lignina insolúvel residual na superfície da biomassa pré-tratada (LIA) reduz principalmente eficiência da hidrólise enzimática [15, 77]. Embora detalhes sobre as interações LIA-enzima permaneçam obscuros, os mecanismos fundamentais são a adsorção improdutiva e o impedimento estérico [15]. O impedimento estérico influencia a interação lignina-enzima através do bloqueio ao acesso físico das enzimas aos açúcares pela lignina. Em contrapartida, a adsorção improdutiva pode ser resultado de interações hidrofóbicas, eletrostáticas e /ou ligações de hidrogênio [78].

Os mecanismos de interação relacionados à adsorção improdutiva enzima-lignina podem variar de acordo com as fontes da enzima e do material lignocelulósico, bem como nas condições do pré-tratamento e da reação de hidrólise enzimática [15]. Segundo Ko *et al.* [79], dentre as celulasas envolvidas no processo de hidrólise, as β -glicosidases produzidas pelo *Trichoderma reesii* adsorvem mais na lignina do que as advindas do *Aspergillus niger*. Este

resultado foi associado às interações eletrostáticas, cujo efeito mais pronunciado foi para as enzimas do *T. reesi*, que apresentaram maiores ponto isoelétrico e peso molecular.

Outro fator que conduz a adsorção improdutiva é a composição lignina, que pode ser explicada pelo material genético da planta ou pela quebra do complexo hemicelulose-celulose-lignina no pré-tratamento. A espécie da planta de origem, por exemplo, define diferentes proporções de guaiacil, siringil e p-hidroxifenil na estrutura polimérica da lignina. Segundo Guo e colaboradores, houve maior adsorção improdutiva em ligninas isoladas com menor razão entre siringil e guaiacil [80].

No caso da degradação da estrutura lignocelulósica, há também modificações físico-químicas que contribuem para aumentar a quantidade de lignina insolúvel cujo efeito negativo na hidrólise varia de acordo com o tipo e a severidade do processo de pré-tratamento [42, 81]. O pré-tratamento realizado em condições severas também favorece reações de hidrólise que formar estruturas denominadas pseudolignina [4]. Encontrada principalmente na biomassa processada em pré-tratamentos ácidos e hidrotérmico, a pseudolignina possui características químicas similares à lignina insolúvel como grupos funcionais hidroxila e carbonila [47]. Diferentemente da lignina insolúvel, a pseudolignina é o produto da degradação de polissacarídeos que se depositam com o resfriamento na superfície da biomassa em forma de gotículas constituídas por estruturas aromática, alifática e grupos carbonila [45, 47]. Considerando o efeito negativo na hidrólise enzimática, a adsorção improdutiva não é ocasionada exclusivamente pela lignina insolúvel residual presente na parte estrutural do material lignocelulósico, mas também ocorre a partir da interação entre as enzimas e a pseudolignina [4, 82]. Embora o impacto da pseudolignina na adsorção improdutiva tenha sido inferior ao da lignina residual [47], a sua deposição na superfície da biomassa ocasiona o impedimento estérico assim como a lignina residual.

3.3. PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DO IMPACTO DE CONTAMINANTES

3.3.1. Lavagem Pós-tratamento Hidrotérmico

A eficiência dos bioprocessos envolvidos na produção do EtOH 2G está ligada ao efeito dos inibidores gerados no pré-tratamento da biomassa. Assim, a combinação do pré-tratamento seguido da lavagem da biomassa foi reportada na literatura com a finalidade de reduzir a concentração de produtos de degradação, reduzir a concentração de resíduos liberados pela solubilização da lignina no hidrolisado e obter altos rendimentos de sacarificação na hidrólise enzimática [17, 18, 83, 84]. A aplicação da lavagem a quente pós-pré-tratamento de ácido sulfúrico diluído mostrou que houve remoção de, aproximadamente, 35% da lignina inicial do material lignocelulósico de álamo pré-tratado. Ainda neste estudo, a remoção da fração solubilizada de lignina nesta operação unitária resultou no aumento de 50% na produção de EtOH por processo de hidrólise e fermentação simultânea (em inglês, “*Simultaneous Saccharification and Fermentation*” - SSF) [84].

Ao considerar o álamo hidrotérmico, Kim *et al.* [85] observaram 54% de glicose (15 FPU de celulase/ g glucano) após 120h de sacarificação ao considerar a etapa de lavagem a quente da biomassa pré-tratada. Em estudos posteriores, a alta solubilização de inibidores no licor da lavagem da biomassa de madeira dura pré-tratada por explosão a vapor também foi constatada[18]. Kim *et al.*[18] também observaram baixa eficiência na hidrólise do licor concentrado obtido da lavagem a quente. O filtrado obtido na lavagem a quente (90°C) impactou mais negativamente os processos de hidrólise enzimática e fermentação C5 do que a lavagem a frio (40°C). Neste caso, os resultados sugeriram que a polaridade dos inibidores afeta a inibição das reações bioquímicas envolvidas. A Tabela 5 traz informações sobre o impacto do processo de lavagem no processo de produção do EtOH 2G.

Tabela 5 – Impacto do processo de lavagem na produção do EtOH-2G.

Processos								
Pré-tratamento		Lavagem			Hidrólise	Fermentação		Referências
Biomassa	Condições de Operação	V_{H_2O} : M de biomassa pré- tratada ($cm^3 : 100 g$)	Temperatura (°C)	t (min.)	Remoção de Lignina (%)	Ganho em relação ao não lavado (%)		
Populus	Hidrotérmico (15%sol. (m:v), 200°C, 10 min.)	4110	20 -25	10	-	37,5	-	Kim <i>et al.</i> [85]
		6849	80-90		25	112,5	-	
Populus Amarelo	Ácido 0,07% (10%sol. (m:v), 204°C, 10 min.)	90	135-160	10	35	-	19-26	Nagle <i>et al.</i> [84]

3.3.2. Agentes Atenuadores e/ou Bloqueadores de Lignina

Proteínas não catalíticas, surfactantes não-iônicos e polímeros são aditivos comumente empregados em estudos que avaliam a viabilidade técnica da produção de EtOH 2G para minimizar a adsorção de enzimas do coquetel celulolítico sobre a lignina insolúvel durante a hidrólise enzimática [13, 15, 78].

Estudos com três surfactantes distintos foram reportados por Qing *et al.* [86]. O Tween 80 foi aquele de maior eficácia, responsável por aumentar a conversão de glucano de 78% para 88% em 96h na hidrólise da palha de milho. A desativação enzimática atribuída à lignina pode ser eliminada por este surfactante devido à exclusão das enzimas da superfície da lignina, além da atuação na dessorção das celulasas dos substratos durante a sacarificação, aumentando, conseqüentemente, o rendimento desta etapa.

Adicionalmente, a proteína não catalítica também é um potencial aditivo de baixo custo para uso no processo de conversão de material lignocelulósico. Recentemente, a proteína vegetal de soja (PS) foi comparada à proteína animal (albumina de soro bovino, em inglês, "*bovine serum albumin*" - BSA) em estudos realizados por Florencio *et al.* [87]. Os autores mostraram que os efeitos positivos da PS são comparáveis ou mesmo maiores àqueles obtidos usando BSA. A adição de proteína de soja, neste mesmo estudo, resultou na liberação de glicose superior a 54% na hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar, quando comparado ao controle. Uma vantagem da utilização deste aditivo é seu menor custo frente às opções mencionadas. Outro potencial benefício do uso da PS está relacionado à logística de transporte em uma biorrefinaria integrada biodiesel-bioetanol, visto que a evidente sinergia entre os dois processos de produção dos biocombustíveis (a partir de soja e de cana de açúcar) seria aproveitada. Assim, os principais resultados obtidos na literatura com o uso da proteína de soja foram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Impacto da utilização da proteína de soja no processo de hidrólise enzimática durante a produção do EtOH 2G com o bagaço de cana-de-açúcar. As condições de hidrólise foram 50°C; pH 4,8; 30 rpm; 24 h.

Referência	Pré-tratamento	Hidrólise			
		Carga de Sólidos (%)	Carga enzimática (FPU/ g de biomassa seca)	Massa de proteína de soja: Massa de bagaço pré-tratado (%)	Ganho em relação à biomassa pré-tratada sem aditivos (%)
Brondi <i>et al.</i> [19]	Explosão a vapor	10	5 FPU/g de BAG _{LHW}	8 ; 12 ; 20	36 - 38
Florêncio <i>et al.</i> [88]	Explosão a vapor e Hidrotérmico	10,15, 20	5; 10; 15 FPU/g de BAG _{LHW}	12	até 76

3.4. A BIORREFINARIA

3.4.1. Perspectivas Econômicas e Ambientais

As fábricas de produtos químicos são construídas para obter lucro, e é necessária uma estimativa do investimento antes que a rentabilidade de um projeto possa ser avaliada. Os custos dos projetos devem ser estimados o mais cedo possível, mesmo que nem todos entraves tecnológicos estejam completamente elucidados, para que o projeto possa ser otimizado, avaliado e abandonado, caso não seja economicamente atraente [89, 90]. Assim, projeções técnicas e análise econômica no domínio do desenvolvimento de processos eficientes são essenciais quando novas rotas de produção são considerados no âmbito industrial. Por outro lado, o sistema de produção do bioetanol deve ser fundamentado também em processos e condições de operação sustentáveis. É fato que a conversão de biomassa em produtos de valor agregado oferece vantagens ambientais, como a redução de emissões de gases de efeito estufa e da poluição ambiental, fornecendo fontes renováveis para a substituição de combustíveis fósseis [36]. Contudo, a análise do ciclo de vida do bioetanol (ACV - em inglês, “*Life Cycle Assessment*”) deve ser considerada sempre que um novo processo for incluído no complexo industrial para garantir que o projeto com menor dano ambiental possível seja implementado. Neste sentido, ACV torna-

se requisito básico para avaliar os impactos relacionados à exploração de recursos naturais, à saúde humana e às respectivas consequências ecológicas da instalação do complexo industrial [26].

Atualmente, o desenvolvimento de tecnologias que combinem eficiência, especificidade (ou seja, com pouca ou nenhuma formação de coprodutos), baixo custo e, acima de tudo, sustentabilidade para que a conversão de biomassa em compostos de valor agregado ainda é o gargalo que limita uma economia de base biológica rentável e sustentável [91]. O grande desafio das biorrefinarias é sua capacidade de competir economicamente com a produção de combustíveis por vias convencionais, devido aos baixos rendimentos de produção e, conseqüentemente, o alto custo do produto final. Para suplantar essa limitação, as unidades de produção de biocombustíveis podem ser anexadas aos processos tradicionais ou mesmo com sistemas de cogeração para compartilhar instalações de processo. As integrações de massa e energia contribuem para a minimização de custos de capital e de operação, o que contribui para aumento da competitividade econômica [92, 93]. Variar as condições de operação ou mesmo incluir operações industriais alternativas podem significar a máxima produtividade de etanol com baixos impactos ambientais para uma biorrefinaria 1G2G. Neste contexto, a simulação da dinâmica dos processos envolvidos no complexo industrial fornecem informações imprescindíveis para avaliar a rentabilidade e sustentabilidade do investimento.

A análise técnico-econômica de sistemas de produção do EtOH 2G integrados ou não com a configuração 1G e considerando formação ou recuperação de diversos bioprodutos é vasta, abrangendo desde ajustes em condições operacionais até à engenharia de genética para otimização das reações bioquímicas [3, 36, 46]. No contexto de produção de biocombustíveis a partir da cana-de-açúcar, por exemplo, Longati e colaboradores consideraram a produção de biogás a partir da biodigestão da vinhaça entre os processos das biorrefinarias 1G2G com o objetivo de melhorar o balanço energético e minimizar as questões ambientais [11]. Considerando aspectos técnicos, a maior produtividade de bioetanol (113,64 litros / 4 milhões de toneladas de cana-de-açúcar processada), foi obtida com 66,9% da fração de material lignocelulósico enviado à produção de EtOH 2G. Embora menos rentável, a produção de biogás

a partir da biodigestão da vinhaça favoreceu a produção de EtOH-2G, visto que a queima do biogás no sistema de cogeração de energia reduziu o “*bypass*” de biomassa para esta unidade, favorecendo, assim, o aumento da produtividade de EtOH no setor 2G [11].

No âmbito ambiental, destaca-se que biodigestão da vinhaça reduziu os impactos ambientais nos processos 1G2G e exibiu resultados melhores do que o processo 1G, rota de produção já consolidada comercialmente [11]. Quase todos os impactos ambientais negativos foram minimizados, com destaque para as classes referentes ao aquecimento global, à eutrofização da água e do solo, à toxicidade humana e ao esgotamento da camada de ozônio. Índices econômicos do cenário da biorrefinaria 1G2G com biodigestão de vinhaça mostraram que esta configuração é viável, apresentando o valor presente líquido (VPL) de US\$ $4,63 \times 10^6$ para uma taxa de retorno interna de 11%. Mesmo que este plano de negócios seja uma opção rentável, é importante destacar que a produção consolidada de bioetanol (1G) no Brasil ainda é mais lucrativa e apresenta um VPL estimado em, aproximadamente, 4 vezes o do cenário mencionado (US\$ $11,50 \times 10^6$), dadas estimativas econômicas equivalentes.

Na perspectiva tecno-econômica, a melhoria da robustez dos bioprocessos contra os contaminantes presentes na pasta de biomassa pré-tratada é um pré-requisito para minimizar os custos do setor 2G, o que representa o principal gargalo de investimento no contexto de biorrefinarias integradas para a produção de EtOH por rotas bioquímicas [38]. O efeito prejudicial dos inibidores solúveis e insolúveis podem ser superados com um sistema de biorrefinaria que englobe processos de desintoxicação das correntes que entram nos processos bioquímicos [44, 94]. Conseqüentemente, a configuração dos processos 2G na biorrefinaria ideal deve aumentar digestibilidade da biomassa e ser eficiente em termos energéticos e químicos.

Neste sentido, a remoção de inibidores solúveis da biomassa por lavagem ou mesmo o emprego de proteínas de sacrifício são opções que podem melhorar as performances técnica e econômica das etapas 2G [5, 18]. Entretanto, é importante destacar que a desvantagem na implementação destes processos é o aumento relacionado nos custos de capital fixo e operacional [58]. Com efeito, a análise técnica isolada das etapas de pré-tratamento, lavagem e

hidrólise enzimática pode levar a conclusões errôneas sobre a viabilidade de investimento em larga escala de diferentes rotas de produção. Assim, a interação entre os balanços de massa e energia em todo complexo deve ser necessariamente considerada para que tanto os aspectos técnicos quanto econômicos do processo de produção do biocombustível demonstrem a viabilidade comercial dos processos alternativos.

Adicionar a proteína de soja na hidrólise enzimática, por exemplo, tem destaque no contexto da biorrefinaria 1G2G, visto que esta é uma rota proposta para diminuir a adsorção improdutiva de celulasas em lignina no processo de produção do EtOH 2G [88]. A análise tecno-econômica de sua adição na etapa de hidrólise mostrou que a estratégia pode efetivamente aumentar a produção de EtOH e também o excedente de bioeletricidade na biorrefinaria [25]. Reduzir a carga de enzimas para 5,6 FPU / g (Cellic Ctec3) e atingir 80% de conversão da hidrólise são os objetivos indicados para a alta performance econômica dos processos na biorrefinaria em questão [25]. Com perspectivas tecno-econômicas promissoras, a mitigação dos inibidores insolúveis por adição de proteína de sacrifício mostrou-se uma alternativa com grande potencial de proporcionar o aumento da rentabilidade da biorrefinaria se este processo for otimizado ou integrado à outra unidade de processo.

A propósito, é importante mencionar ainda que é possível aumentar o potencial competitivo das rotas bioquímicas ao integrar diferentes unidades de processos para separar ou sintetizar novos produtos na biorrefinaria a partir de derivados da biomassa lignocelulósica [95]. Neste caso, pode-se mencionar a rota que considera a digestão da lignocelulose anexadas a uma usina de açúcar típica para coproduzir EtOH (EtOH), ácido lático e eletricidade (EE) [96]. Com estudo tecno, econômico e ambiental completos, a biorrefinaria proposta por Mandegari e seus colaboradores [96] obtiveram projeções economicamente promissoras, chegando à uma taxa interna de retorno do investimento de, até, 25,40%. Economicamente viável, a coprodução de EtOH e furfural com integração energética integrada também é uma exemplo de configuração que garantiu uma produção econômica de EtOH 2G no contexto de biorrefinarias processadas [97]. Baixo custo de produção e alta receita foram estimados,

obtendo-se um lucro anual de US\$ 49,95 milhões quando 658.201,14 toneladas de palha de milho seco / ano foram processadas [97].

Embora a literatura disponível para avaliações de desempenho tecnô-econômico seja vasta, comparar os resultados é desafiador, uma vez que diferentes abordagens econômicas podem ser implementadas para configurações de processos variados. A Tabela 7 mostra resultados econômicos das biorrefinarias que empregam a biomassa como matéria-prima para produção de EtOH e outros produtos.

Tabela 7 – Análise econômica para algumas biorrefinarias.

Matéria-prima	Capacidade da Planta (ton./dia)	Principais Processos	Produtos da Biorrefinaria	Produção (L/TC*)	VPL (US\$)	Inclui análise ambiental?	Referências
Cana-de-açúcar e o bagaço	20.000	1G2G; cogeração de energia ⁶	Etanol e eletricidade	84,8	110,91 E+6	Sim	Chagas <i>et al.</i> [98]
Cana-de-açúcar e o bagaço	936	Processos bioquímicos (produção de EtOH e ácido lático); cogeração de energia ⁷	Etanol, ácido lático e eletricidade	Etanol: 66,67 Ácido lático ⁸ : 310,69	0,00	Sim	Mandegari <i>et al.</i> [96]
Cana-de-açúcar; bagaço e palha	20.896	1G2G; cogeração de energia; biodigestão da vinhaça ⁹	Etanol, biogás e eletricidade	113,64	4,63E+6	Sim	Longati <i>et al.</i> [11]
Cana-de-açúcar; bagaço e palha	20.896	1G2G; cogeração de energia ¹⁰	Etanol e eletricidade	113,64	0,00	Não	Brondi <i>et al.</i> [25]

*Tonelada de cana-de-açúcar.

⁶ Depreciação da planta 25 anos (200 dias/ano); 18,8% TIR.

⁷ Método da TMA (VPL=0), 25,40% TMA.

⁸ Densidade aproximada do ácido lático :1190 kg/m³.

⁹ Depreciação da planta 10 anos (210 dias/ano); 11% TIR.

¹⁰ Depreciação da planta 10 anos (210 dias/ano); 11% TIR.

Em suma, a fim de decidir qual concepção de projeto é mais adequada para a instalação de complexos industriais legítimos, uma análise completa da performance técnica, econômica e ambiental devem ser estudados. Portanto, o processo de produção com maior viabilidade de investimento deve garantir ainda índices de performance satisfatórios para a maioria das categorias de desempenho ambiental.

3.4.2. Mitigação de Inibidores no Processo Industrial

Os impactos favoráveis e/ou adversos na viabilidade técnica-econômica e ambiental foram fundamentados na configuração industrial de uma biorrefinaria integrada 1G2G típica que inclui diferentes rotas alternativas para a mitigação do impacto negativo de inibidores solúveis e insolúveis. Os diagrama de blocos dos processos envolvidos foram ilustrados na Figura 2.

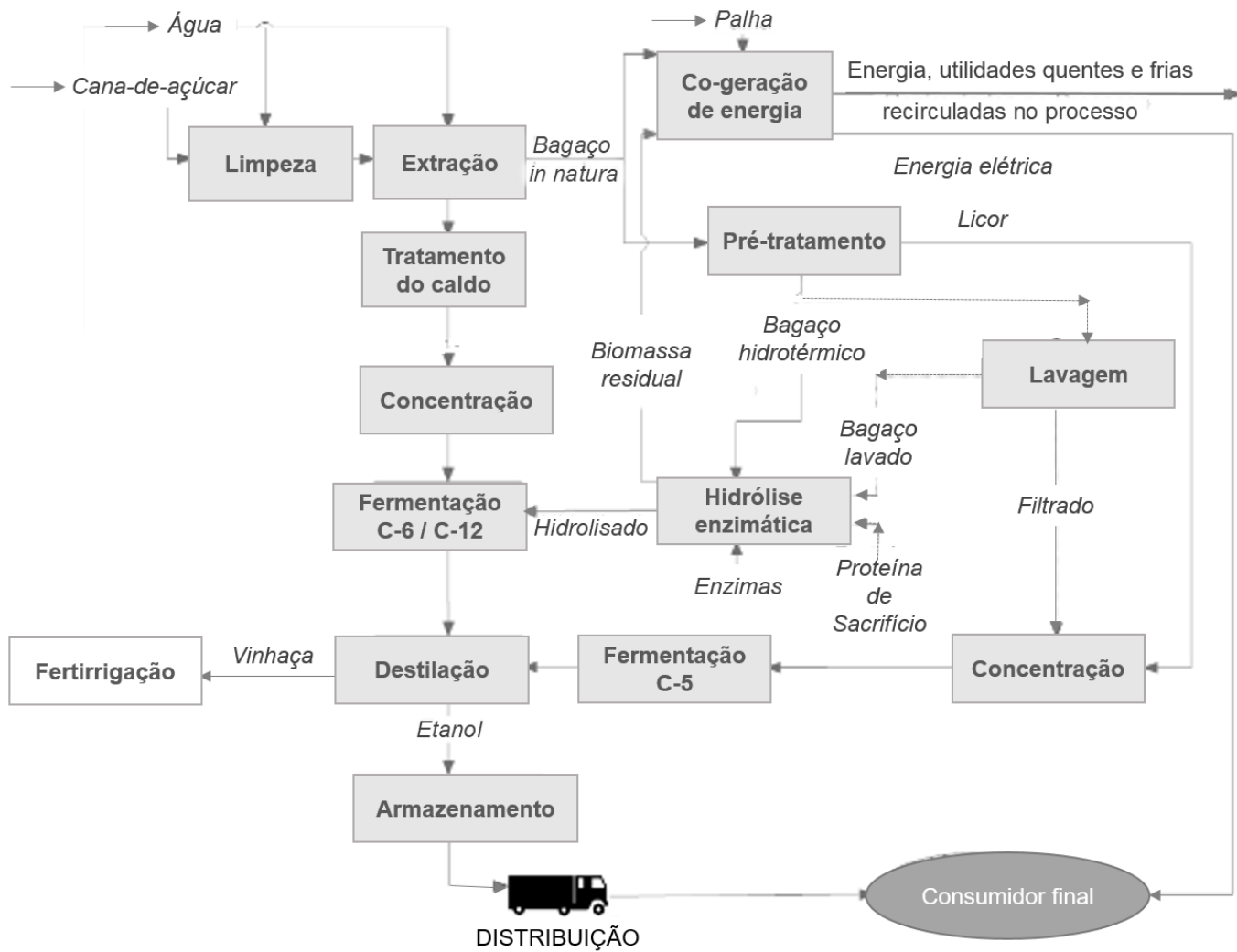


Figura 2- Diagrama de blocos sugerido para a produção do bioetanol no contexto da biorrefinaria integrada 1G2G. Os processos conectados por correntes tracejadas indicam as rotas de processo para a mitigação de inibidores por: remoção dos inibidores no processo de lavagem e/ou adsorção da pseudolignina em proteínas de sacrifício na hidrólise enzimática.

FONTE: Elaborado pelo autor.

3.5. VIABILIDADE ECONÔMICA DE PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS

Inúmeros são os métodos de avaliação de projetos de investimentos, despontam, contudo, dois métodos pertinentes à Engenharia Econômica, cujo rigor conceitual os faz coerentes entre si. São estes: método do valor presente líquido e o método da taxa interna de retorno [90, 99]. A introdução aos conceitos relacionados a estas técnicas é o principal objeto das subseções seguintes.

3.5.1. Valor Presente Líquido

O valor presente líquido (VPL), também conhecido como valor atual líquido) transfere para o instante presente todas as variações de caixa esperadas no projeto, descontadas à taxa de mínima atratividade. Ou seja, o diagrama de fluxos de caixa de todos recebimentos e desembolsos esperados é realocado para a data zero, descontando-se a taxa de juros considerada. Dado o levantamento dos custos e benefícios (internos ou externos) do novos processos, calcula-se o VPL pela Equação 1.

$$VPL(p_1, p_2 \dots p_i) = \sum_{t=1}^T \frac{B_t(p_1, p_2 \dots p_i) - C_t(p_1, p_2 \dots p_i)}{(1+TMA)^t} - CapEx(p_1, p_2 \dots p_i) \quad (1)$$

Na qual, B_t é o lucro bruto do projeto (entradas + saídas) em US\$ /ano; C_t é o custo total do projeto (entradas + saídas) em US\$ /ano; t é o número de anos; T é a vida útil do projeto; TMA é a taxa mínima de atratividade (porcentagem/100) e $CapEx$ é o custo de capital fixo. O fluxo de caixa ($B_t - C_t$) e o $CapEx$ são funções das variáveis de projeto i ($p_1, p_2 \dots p_i$), visto que os custos dos equipamentos e o fluxo de caixa relativo às matérias-primas são calculados a partir das dimensões dos equipamentos envolvidos nos processos.

A análise desta variável determina se o projeto é economicamente viável ou não. Se, e somente se, $VPL > 0$, o projeto é viável. Se $VPL < 0$, o projeto avaliado é inviável, pelo fato de os benefícios financeiros prospectivos não serem suficientes para assegurar sequer a recuperação do investimento. Em casos em que $VPL = 0$, o projeto não traz lucros ou prejuízos, sendo indiferente do ponto de vista econômico. Em outras palavras, o investimento no projeto

produz um retorno de valor igual ao custo do capital e, conseqüentemente, a implementação do mesmo deixa de ser compensadora sob o ponto de vista econômico.

Ao comparar a viabilidade de diferentes projetos ou configurações para a produção de determinado produto, o projeto mais viável será aquele com maior VPL, assumindo que os riscos e outros fatores idênticos [90, 99]. Esta assertiva é pertinente, visto que o $VPL > 0$, significa que o valor de todos os fluxos de caixa positivos é maior que o correspondente às variações negativas, sendo assim, o projeto torna-se mais atrativo quanto maior o VPL.

3.5.2. Taxa Interna de Retorno

A Taxa interna de retorno (TIR) é uma medida de rentabilidade do investimento, diferentemente do VPL que expressa o resultado mediante a lucros absolutos. Ao calcular o VPL em diferentes taxas mínimas de atratividade é possível calcular a taxa interna de retorno (TIR) para a qual o VPL no final do projeto é zero. A TIR é a medida da máxima TMA que o projeto pode assumir e ainda atingir o tempo de vida útil do projeto. A TIR pode ser interpretada como uma taxa de desconto hipotética que, dado um fluxo de caixa, viabiliza a igualdade entre os valores presentes relativos às despesas e receitas[90, 99]. Assim, a Equação 2 pode ser escrita.

$$VPL(p_1, p_2 \dots p_i) = 0 = \sum_{t=1}^T \frac{B_t(p_1, p_2 \dots p_i) - C_t(p_1, p_2 \dots p_i)}{(1+TIR)^t} - CAPEX(p_1, p_2 \dots p_i) \quad (2)$$

O projeto mais rentável será o de maior TIR. No intuito de comparar diferentes projetos para investimento, a TIR mostra-se mais aplicável que o VPL quando compara-se projetos de magnitudes muito diferentes. A TIR é independente da dimensão do projeto e o maior valor da TIR sempre representa o projeto mais rentável, podendo também ser comparada à TMA. Ademais, TIR é uma ferramenta capaz de comparar a desempenho do investimento de capital em diferentes projetos, independentemente da quantidade de capital investida, tempo de vida útil da planta ou mesmo da atual TMA. Em outras palavras, a TIR, compara o grau de êxito econômico de um projeto independente do capital nele aplicado.

3.6. ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL

3.6.1. Legislação Ambiental

Um dos principais desafios da implementação de biorrefinarias 1G2G é avançar em conceitos tecnológicos que viabilizem a comercialização do biocombustível. Neste sentido, as principais barreiras são econômicas, pois as configurações de processo tradicionais para produzir produtos químicos e combustíveis a partir de fontes tradicionais são tipicamente muito mais rentáveis. Contudo, as vantagens ambientais da produção do bioetanol levaram à implementação de incentivos fiscais e à promoção de mandatos na legislação em todo o mundo para ampliar sua aplicação comercial [100, 101].

A legislação brasileira, por exemplo, busca a descarbonização para o setor de combustíveis, para tanto valoriza a agregação de valor à biomassa brasileira, instituindo o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz energética nacional como de fundamental importância (incisos II e IV do Art. 2º da lei nº 13.576/ 2017). De acordo com a lei nº 13.576, sancionada em dezembro de 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio[102]) está fundamentada em princípios que incentivam o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país e, conseqüentemente, no desenvolvimento de biorrefinarias integradas 1G2G. Este programa visa reduzir as emissões de transporte em 10% nos próximos 10 anos, favorecendo a produção de combustíveis com menor intensidade de carbono.

A RenovaBio foi fundamentada na agregação de valor à biomassa brasileira e definição do papel estratégico dos biocombustíveis na matriz energética nacional (incisos II e IV do Art. 2º), além de contribuir significativamente para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris. O RenovaBio incentiva o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país, assegurando previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis. Paralelamente ao Padrão de Combustível Renovável dos EUA, a RenovaBio incentiva a comercialização de combustíveis com

intensidades de carbono mais baixas e, para tanto, os produtores de biocombustíveis podem negociar créditos de carbono. Tais créditos são calculados a partir da economia nas emissões de gases do efeito estufa (GEE), que são contabilizados a partir da análise do ciclo de vida de seu combustível comparada ao combustível fóssil equivalente. Os créditos de descarbonização, denominados CBios, podem ser comercializados por emissores primários (produtores e importadores de biocombustíveis) que aderiram voluntariamente ao programa, posto que estes estejam habilitados de acordo com a Nota de Eficiência Energético-Ambiental (em termos de toneladas de CO₂ equivalente) constante do Certificado da Produção Eficiente de Biocombustíveis. Neste sentido, configurações de processos que assegurem a mitigação de impactos ambientais, bem como processos eficientes aplicados à produção do bioetanol em biorrefinarias integradas 1G2G tornam-se essenciais para a sustentabilidade proposta pelo RenovaBio. Biorrefinarias destinadas à produção de EtOH 1G2G integradas à processos de cogeração de energia, que forneçam eletricidade acima de 10MW, estão sujeitos à apresentação de estudos de impactos ambientais (Art. 2º da Resolução Conama 1/86 de 23 de janeiro de 1986). Neste sentido, a análise de impactos ambientais torna-se essencial para a biorrefinaria integrada 1G2G.

A análise de impacto ambiental (AIA) tem como principais objetivos identificar, prever, avaliar e mitigar efeitos sobre a qualidade ambiental e a produtividade dos recursos naturais, garantindo, assim, projetos de indústrias químicas sustentáveis ou menos agressivas à natureza. A avaliação do impacto ambiental benéfico e/ou adverso no âmbito da geração de poluentes ocasionada pelos processos de mitigação de inibidores durante a produção de EtOH 2G deve considerar primordialmente aspectos como a poluição de recursos hídricos e a emissão de gases de efeito estufa. As relações entre o processo englobado na produção de EtOH 2G e os aspectos responsáveis por possíveis impactos ambientais negativos foram resumidos na Figura 3.

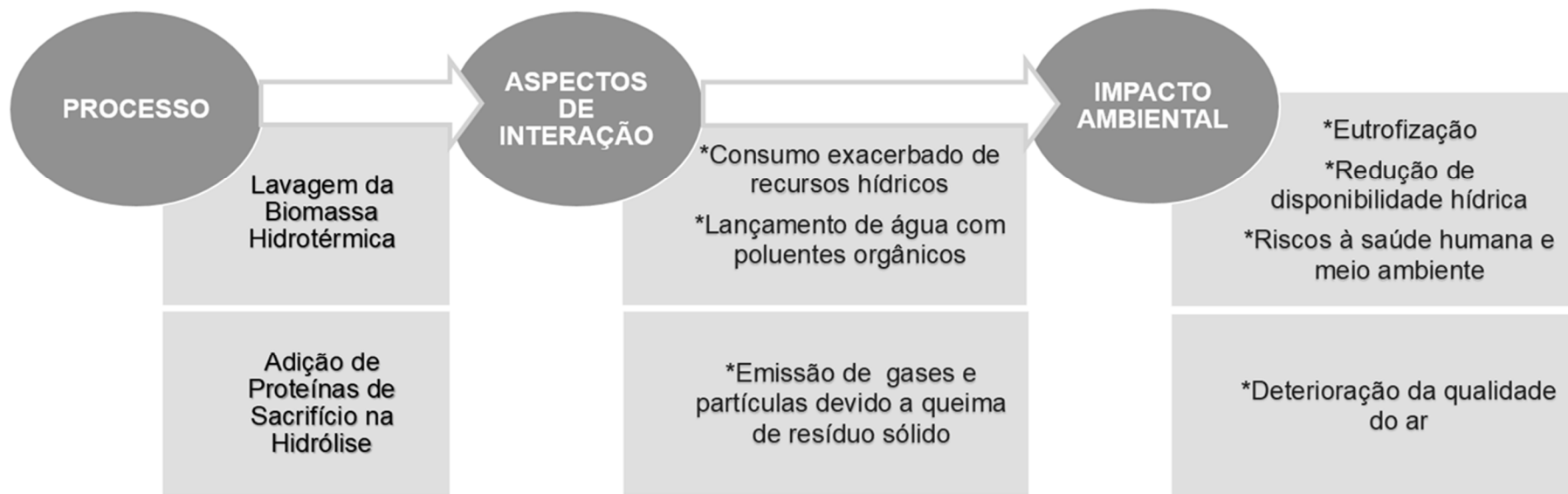


Figura 3- Identificação preliminar dos processos de mitigação de inibidores a serem adicionados na biorrefinaria 1G2G, aspectos de interação com o meio ambiente, bem como a previsão do respectivo impacto ambiental atribuído.

FONTE: Elaborada pelo autor.

A abrangência da análise ambiental é delimitada pelo inventário mássico e de energia dos processos industriais. Ao considerar a inclusão de um novo processo, como por exemplo a lavagem da biomassa na biorrefinaria 1G2G, faz necessário avaliar criteriosamente o efeito deste processo na composição dos fluxos mássicos e de energia que deixam a fronteira do volume de controle.

Ao considerar a análise de risco ambiental, os limites de emissão definidos pelos balanços de massa globais aplicados aos processos da biorrefinaria são essenciais. Neste caso, o objetivo primordial é avaliar a emissão de gases poluentes e a geração de resíduos sólidos ou líquidos de acordo com os limites máximos estabelecidos na legislação ambiental estadual ou federal. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 491/2018, por exemplo, estabelece padrões de qualidade do ar no Brasil (revogou a Resolução CONAMA nº 03/1990). O escopo principal deste documento é padronizar a gestão da qualidade do ar, estabelecendo normas e padrões indicativos de emissão de acordo com a categoria dos poluentes atmosféricos. As metas de emissão seguem os padrões intermediários e finais (valores guia da Organização Mundial da Saúde - OMS), que são também adotados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Assim como para os poluentes atmosféricos, a legislação estabelece ainda o controle da poluição gerada por efluentes líquidos e resíduos sólidos (decreto estadual Nº 54.487/2009). Neste sentido, os inventários de balanço de massa e energia fornecem informações imprescindíveis para determinar as fronteiras técnicas e sua relevância para o sistema nos quesitos massa, energia e meio ambiente (ISO 14044/ 2006b, Seções 4.2.3.3.3).

Embora a legislação vigente estabeleça quantidades limites de concentração para a disposição dos componentes químicos no meio ambiente de acordo com as respectivas características de toxicidade e/ou impacto negativo direto na área circundante ao empreendimento, é necessário enfatizar que, diferentemente de uma análise de risco, os indicadores de impacto ambiental sugeridos pela normatização internacional (em inglês, "*International Organization for Standardization*", ISO 14044) não consideram estes aspectos na formulação de indicadores para previsão de potenciais impactos ambientais [26].

3.6.2. Análise do Ciclo de (ACV)

3.6.2.1. Fundamentos

A ACV fornece o diagnóstico ambiental como configuração do cenário atual para a referência de projeções futuras dos efeitos ambientais relacionados aos processos. A previsão dos impactos segundo indicadores específicos visa projetar a biorrefinaria integrada 1G2G condições sustentáveis de operação (balanços mássicos e energéticos) segundo os requisitos presentes no sistema de gestão ambiental internacional da série ISO 14.000. A fim de implementar uma biorrefinaria integrada para a produção de EtOH 1G2G potencialmente sustentável faz-se necessário a avaliação do ciclo de vida [103] (em inglês, “*Life Cycle Assessment*”) do etanol. Os padrões internacionais para analisar aspectos e impactos ambientais são regidos principalmente pelas ISOs 14.040 e 14.044 de 2006.

Os possíveis mecanismos de impacto ambiental estão relacionados com as fronteiras do sistema referente ao processo industrial avaliado. Segundo as normativas ISO, a ACV completa para o processo de produção de biocombustíveis deve ser composta pelas contribuições dos impactos ambientais desde o cultivo da matéria-prima até a o destino final do produto (ISO 14.040). Neste caso, a abrangência do estudo denomina-se “campo às rodas” (em inglês, “*field-to-wheels*”), assim como o proposto na política RenaBio[102]. Entretanto, se o objetivo da ACV for apenas a comparação entre diferentes configurações de processos, é possível considerar um estudo mais restritivo que contemple apenas do “campo ao portão” do processo de produção industrial [27]. Assim, o produto obtido por um sistema de produção tradicional sistema tradicional pode ser comparado com outra com aplicação de novas tecnologias. Em ambas abordagens, o inventário de entradas e saídas relevantes aos balanços energético e material (ICV ou, em inglês, “*Life Cycle Inventory*” - LCI) devem ser compilados criteriosamente.

Em se considerando a análise ambiental do complexo industrial, caso haja insumos ou co-produtos em pequena quantidade ou que apresentem baixo requerimento energético no processo, estes podem ser excluídos do inventário desde que a proporção mássica ou energética não ultrapasse 1% do processo global [26].

A Figura 4 ilustra esquematicamente as principais entradas-saídas da planta industrial referente à produção de EtOH a partir da cana-de-açúcar para exemplificar o levantamento que deve ser realizado.

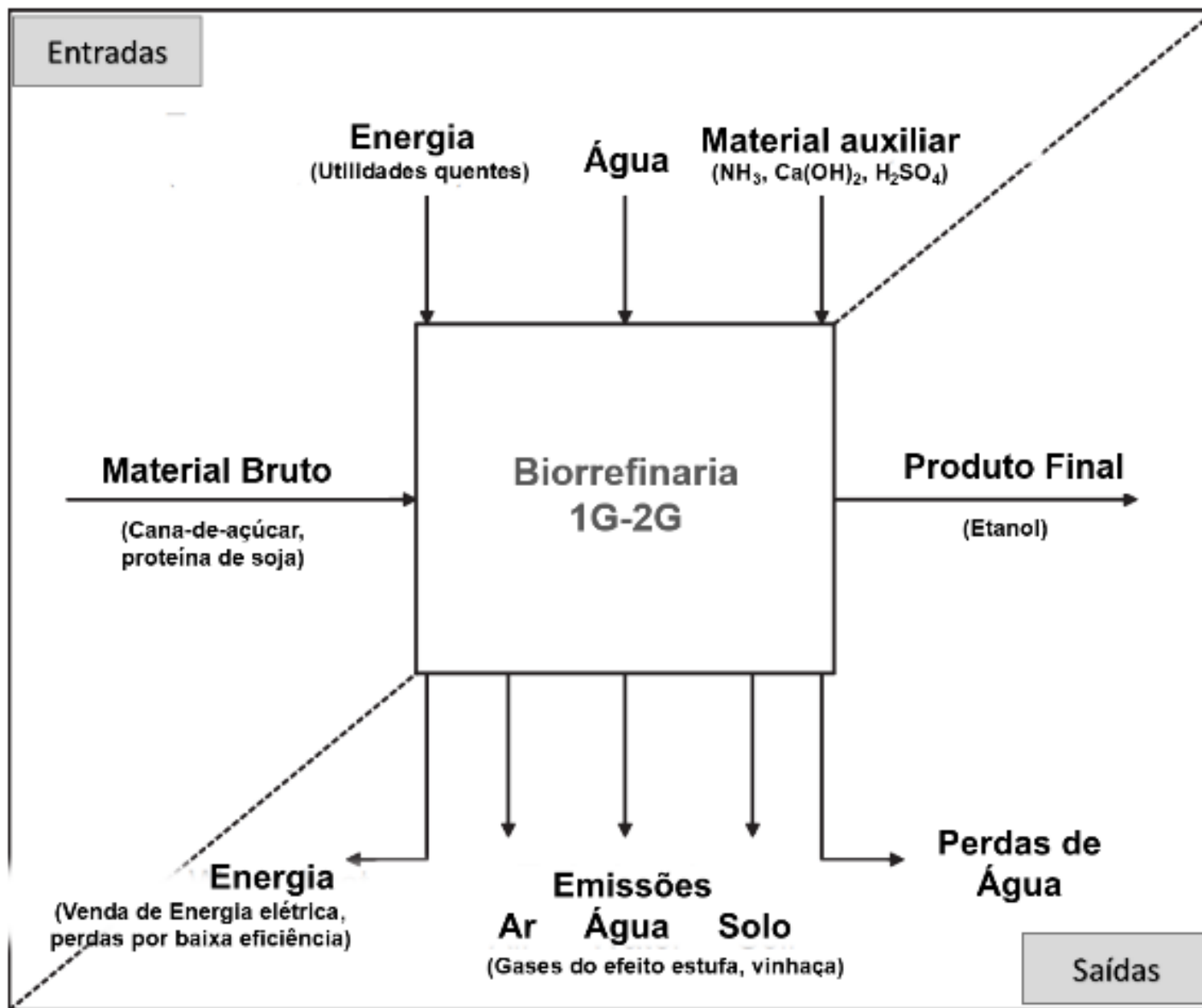


Figura 4- Esquema das fronteiras de processo da biorrefinaria 1G2G aplicada ao inventário de entradas e saídas relevantes aos balanços energético e material (ICV).
 FONTE: Adaptado a partir do inventário proposto por Klöpffer [26], que foi fundamentado na ISO 14.044 (2006).

Conforme o mostrado na Figura 4, uma biorrefinaria 1G2G caracteriza-se por um sistema multifuncional, ou seja, com produção de mais de um produto, o EtOH e a EE. Neste caso, a ISO 14.044 (2014) recomenda a expansão do sistema e, para calcular exclusivamente os impactos ambientais relacionados à produção de etanol, realiza-se a alocação monetária, energética ou mássica. Como a produção de EE não tem referências mássicas, somente os métodos de alocação monetária e energética são factíveis para uma biorrefinaria 1G2G com geração de EE a partir da queima da biomassa de cana-de-açúcar. Tanto a primeira quanto a segunda abordagem podem ser utilizadas no ACV, levando à conclusões de impacto ambiental equivalentes [27]. Entretanto, usar alocação econômica geralmente contribui para incertezas significativas devido às estimativas dos preços aos quais a alocação foi baseada. No presente estudo, a alocação de energia foi utilizada como método padrão para particionar os fluxos de insumo-produto e encargos ambientais, de acordo com o respectivo valor e quantidade de coprodutos, definindo a unidade de função como 1 MJ de EtOH anidro.

O potencial de impacto ambiental é avaliado a partir de indicadores quantitativos de caracterização, que são baseados em um modelo ambiental. Os indicadores ambientais podem representar potenciais problemas ambientais (ponto médio) ou danos (ponto final, ou seja, onde o dano realmente ocorre) [104]. A ISO não especifica exatamente qual a melhor abordagem, então a escolha dependerá do escopo do ACV. O conceito de indicadores foi representado no esquema da Figura 5.

O fluxograma apresentado na Figura 5 mostra a avaliação da categoria de impacto da destruição da camada de ozônio. O impacto ambiental quantitativo é dado a partir de uma substância de referência (neste caso, kg de clofluorcarbono-11). Os indicadores podem ser de ponto médio ou final.

O indicador do ponto médio é caracterizado pelo efeito da redução da concentração de ozônio na estratosfera. Por outro lado, os indicadores de ponto final não avaliam o potencial de um impacto ambiental, mas sim os danos resultantes da concentração reduzida de ozônio estratosférico devido ao aumento da radiação UV-B (Ultravioleta-B), que são: aumento do câncer de pele em humanos (redução da expectativa de vida) e também o impacto prejudicial

sobre plantas e animais (ainda não mensuráveis). A principal desvantagem atribuída à última abordagem deve-se à pouca precisão na estimativa dos impactos ambientais.

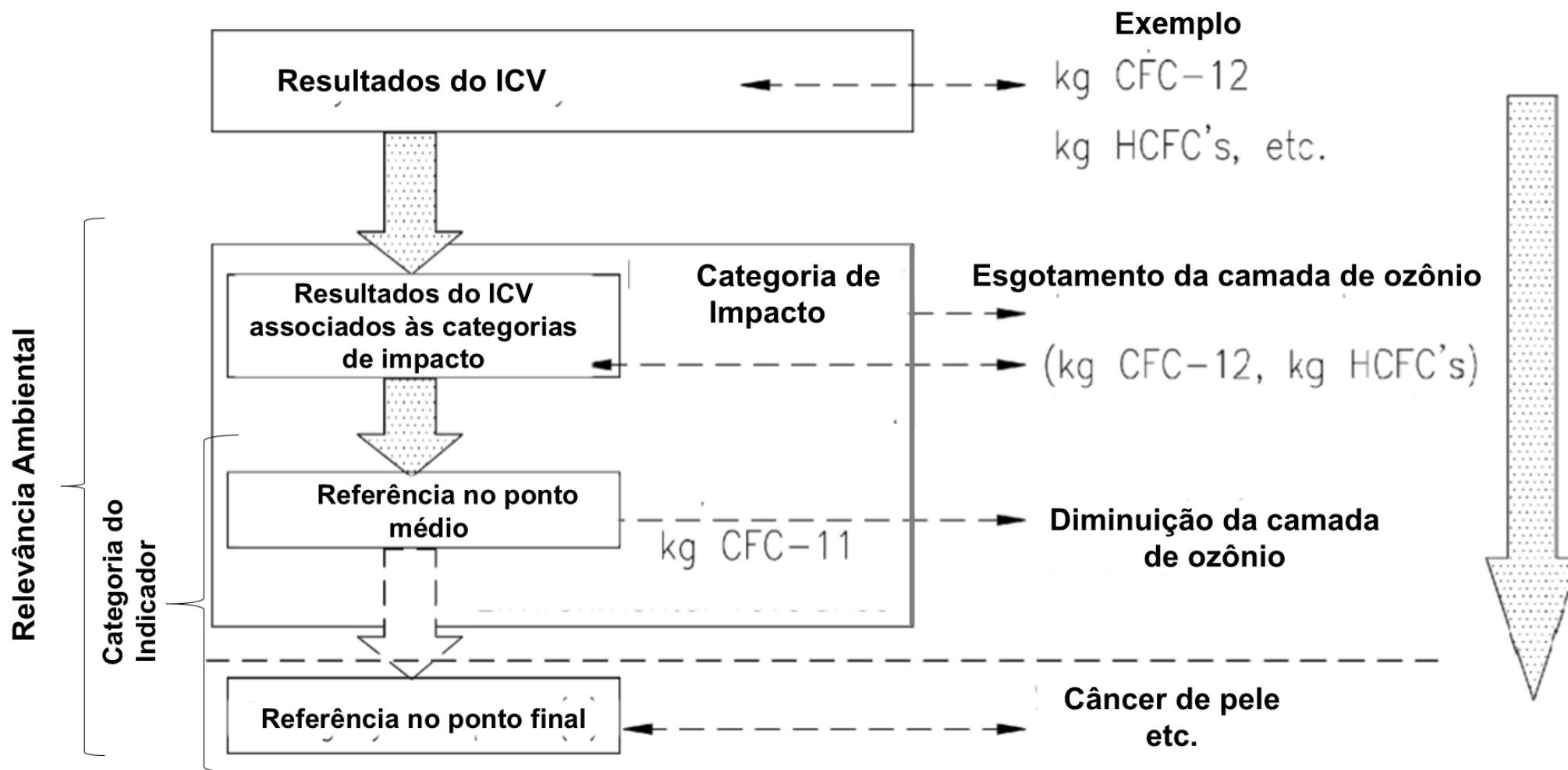


Figura 5— Esquema para representar os indicadores de potenciais problemas ambientais (referência no ponto médio) ou danos (referência no ponto final, ou seja, onde o dano realmente ocorre).

FONTE: Renó *et al.* [104] e ISO 14.044:2006.

3.6.2.2. *Bioetanol: perspectivas ambientais*

Atualmente, a bioenergia (energia de fontes biológicas) fornece 13-14% do consumo total de energia global, com os resíduos do setor agrícola contribuindo com menos de 3% dessa produção de bioenergia. Se melhor gerenciados, os resíduos agrícolas sozinhos têm o potencial de suprir 14% da demanda global de energia [105]. No contexto de biorrefinarias 1G2G, a biomassa da cana-de-açúcar é uma valiosa matéria-prima para utilização como fonte para a produção de energia química (biocombustíveis, como o EtOH) ou quando utilizada em caldeiras para produção de energia térmica e utilidades. A ACV mostrou que a produção do EtOH a partir da cana-de-açúcar pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa em aproximadamente 70% quando comparada às emissões de gasolina de petróleo, se as mudanças nas emissões do uso da terra forem negligenciadas e a abordagem do campo-às-rodas for adotada [106]. Ademais, a integração entre os processos 1G e 2G com o sistema de cogeração de energia elétrica é promissora, visto que trouxe benefícios econômicos [107] e ambientais [11] à produção do etanol.

Tanto a produtividade quanto a sustentabilidade de biorrefinarias 1G2G foram beneficiadas com a aplicação da integração energética associada à produção de biogás a partir da biodigestão da vinhaça (efluente) [11]. A ACV mostrou que esta estratégia foi promissora, visto que reduziu os impactos ambientais nos processos 1G2G frente ao cenário 1G, já consolidado comercialmente. Quase todos os impactos ambientais negativos foram minimizados, com destaque para as classes referentes às mudanças climáticas, à eutrofização da água e do solo, à toxicidade humana, bem como ao esgotamento da camada de ozônio.

O efeito adverso relativo às mudanças climáticas refere-se principalmente ao consumo de enzimas durante o processo de hidrólise e, conseqüentemente, à eficiência associada à esta etapa. No contexto industrial, altos rendimentos de EtOH 2G devido ao aumento da carga enzimática de celulasas proporcionou o aumento de impactos ambientais adversos na categoria de aquecimento global [32]. Este efeito foi consequência direta de emissões mais significativas de CO₂ nas etapas de produção e transporte de enzimas [32]. A necessidade de

elevadas cargas enzimáticas para atingir a conversão factível de biomassa em açúcares fermentescíveis possui impacto ainda mais significativo para catalisadores biológicos não produzidos no mesmo complexo industrial, assim sendo integrar a produção de enzimas na produção do EtOH celulósico pode reduzir o impacto do aquecimento global total em, aproximadamente, 50% em comparação com produção existente de EtOH com enzimas adquiridas comercialmente [108]. É imprescindível salientar que o efeito ambiental referente ao consumo de enzimas pode ser relevante para o presente estudo, visto que a eficiência da hidrólise pode ser alterada após a consideração dos processos de lavagem da biomassa e / ou adição da proteína de soja, o que poderia alterar o consumo de biocatalisadores nas reações bioquímicas.

Paralelamente, o impacto de uso e ocupação de solo pode ser ou não relevante, a depender do escopo e abrangência do estudo ambiental. Em estudos ambientais com abrangência do “berço ao portão” esta categoria é essencial e pode ser significativa ou não de acordo com a abordagem. Se a mesma área ocupada para plantio de cana-de-açúcar for definida, os impactos de uso de solo tornam-se similares na área geográfica em que ocorre o processo de produção considerado e, conseqüentemente, esta categoria poderia ser desprezada no ciclo de vida da produção de etanol [27]. No caso do estudo ambiental proposto, o impacto ambiental referente à esta categoria foi negligenciado, pois a produtividade de etanol foi maximizada dada a demanda de cana-de-açúcar fixa, o que não prejudica a comparação entre a performance ambiental dos cenários estudados.

Em suma, ao considerar no sistema de produção de EtOH 1G2G com a integração de unidades mitigadores de contaminantes solúveis e insolúveis, a ACV faz-se necessária devido às conseqüências ambientais diretas relacionadas à inserção de novos processos (no caso da lavagem) ou insumos (no caso da proteína de sacrifício). Os efeitos ambientais mais simples atribuídos à lavagem associam-se ao balanço de água no sistema. Por outro lado, ao adicionar a proteína de sacrifício deve-se considerar os impactos ambientais referentes à utilização deste insumo, bem como sua queima no setor de cogeração de energia junto ao material não hidrolisado oriundo da unidade de hidrólise.

3.7. SIMULAÇÕES

3.7.1. Programação Orientada por Equações

Convencionalmente, a análise tecno-econômica de um novo processo a ser integrado a uma planta industrial é realizada após simulações da planta em determinada configuração operacional utilizando simuladores de processos como, por exemplo, o ASPEN[®], SuperPro[®], BDME[®] (usualmente aplicados nas indústrias do setor). Uma desvantagem desta abordagem é a necessidade de intervenção do analista de forma contínua nas simulações, visto que o processo é iterativo pois simulações do processo não estão integradas às ferramentas de análise técnica-econômica-ambiental. Alternativamente, simulação de processos bioquímicos de biorrefinarias pode ser realizada com o auxílio de simuladores, como o EMSO[®] [109]. Esse simulador permite a introdução de modelos escolhidos pelo usuário, e todos os modelos são transparentes a ele, inclusive as bibliotecas próprias do programa.

EMSO[®] é um software orientado por equações, que permite integrar expressões econômico-ambientais às equações fenomenológicas do processo (balanços de massa, energia, relações termodinâmicas etc.). Assim, pode-se integrar às simulações do processo o cálculo de métricas como Valor Presente Líquido (igual a zero), Taxa Interna de Retorno (igual à de mínima atratividade), Mínimo Preço de Venda, Potenciais de Aquecimento Global, de Eutrofização, de Acidificação, Balanço do Uso de Água, etc. Assim sendo, é possível realizar a análise técnica, econômica e ambiental simultaneamente em uma única plataforma, o EMSO[®].

3.7.2. Análise de Sensibilidade

A complexidade dos processos bioquímicos e a interdependência dos processos dificultam a definição de parâmetros de processos ótimos de acordo com o seu efeito global na biorrefinaria, visto que há um grande número de variáveis com potenciais impactos econômico no projeto e instalação da biorrefinaria. Neste sentido, primeiramente, faz-se a análise de sensibilidade para definir quais parâmetros possuem maior efeito no VPL, eliminando aquelas com menor relevância.

No âmbito de determinar quais as variáveis de processo mais relevantes na viabilidade econômica da biorrefinaria (VPL=0), utiliza-se a análise de sensibilidade local, definida pela Equação 3.

$$S_{\text{var.}_i} = \frac{d \text{VPL}}{\text{VPL}} \frac{\text{var.}_i}{d \text{var.}_i} = \frac{d \ln \text{VPL}}{d \ln \text{var.}_i} \quad (3)$$

Para qual $S_{\text{var.}_i}$ é a variação da variável (var._i) frente ao VPL.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ETAPAS DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

4.1.1. Pré-tratamento Hidrotérmico

A biomassa de bagaço *in natura* da Ipiranga Agroindustrial (Descalvado - SP, Brasil) foi previamente seca a 30°C e moída em um moinho de facas (tamanho de partículas ≤ 2 mm (≈ 10 mesh)). O pré-tratamento hidrotérmico (em inglês, “*Liquid Hot Water*” - LHW) foi executado com 15% de carga de sólidos (massa seca de material lignocelulósico por massa de água) a 195°C e 200 rpm por 10 minutos em um reator de lote de 5 L da Parr Instruments (Modelo 4580). A biomassa hidrotérmica de bagaço de cana de açúcar foi separada por filtração. Padronizou-se a densidade do bagaço igual a 1g/mL. A umidade da torta de filtro foi medida pelo método termogravimétrico, no qual a massa de bagaço de cana foi medida no intervalo de 5 minutos a 80 °C até a variação de massa se manter constante ($\pm 1\%$).

4.1.2. Lavagem da biomassa pré-tratada

Os protocolos de lavagem foram realizados imediatamente após o pré-tratamento, em triplicata. Segundo estudos prévios, a lavagem aplicada na remoção de inibidores provenientes da etapa de pré-tratamento foi mais eficaz se realizada a quente (90 ° C) do que em temperaturas amenas (25°C)[18]. Assim, o líquido de lavagem foi mantido a 90 ° C. O processo de lavagem consistiu em misturar a torta de filtro com água destilada. A lama foi separada por filtração usando um funil de Büchner (sob vácuo de 17,33 kPa). As condições operacionais foram classificadas em dois protocolos, denominados de lavagem severa e branda (LS e LB, respectivamente). Na condição de operação da lavagem severa aplicaram-se agitação rápida (~ 10.000 rpm), alto tempo de residência (10 min.) e baixa fração de sólidos, $\sim 3\%$ (m:m) em cada etapa de lavagem. Já no processo de lavagem sob condições brandas (LB), fixaram-se o tempo de residência inferior a 1 min. e alta fração de sólido, de, no máximo, 15% (m:m) por estágio.

O volume de água para um peso fixo de biomassa foi estabelecido nas diferentes unidades de operação de lavagem de acordo com a razão de lavagem (W), calculada a partir da Equação 4:

$$W = V_{H_2O} / V_f \quad (4)$$

Na qual V_f é o volume de licor residual na biomassa antes da lavagem, estimado a partir da umidade do bagaço, e V_{H_2O} é o volume de líquido de lavagem (água destilada).

A quantidade de soluto que permanece na umidade da biomassa e que segue para a hidrólise enzimática após a lavagem pode ser modelada usando curvas de lavagem ($\phi^i = f(W)$) [110, 111]. A remoção de subprodutos derivados da lignocelulose solúvel foi estimada pela curva de lavagem representada pela Equação 5.

$$\phi^i = (\phi^i - \phi_\omega^i) / (\phi_0^i - \phi_\omega^i) = a.W^b \quad (5)$$

onde, ϕ^i é a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ soluto no líquido de lavagem sendo descarregado da torta (g / L), ϕ_ω^i é a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ soluto na alimentação do líquido de lavagem (g / L), ϕ_0^i é a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ soluto restante na fração líquida dos vazios da torta, a montante da unidade de lavagem e os parâmetros a e b são ajustados experimentalmente. O Anexo A fornece informações detalhadas sobre as considerações teóricas das curvas de lavagem e seu ajuste aos dados experimentais. Uma vez que apenas água destilada foi usada durante os processos de lavagem, ϕ_ω^i foi zero para todos os analitos considerados na análise dos protocolos de lavagem.

Quantificaram-se açúcares redutores totais, lignina solúvel e inibidores solúveis específicos. A fim de minimizar o erro de cálculo para a remoção dos inibidores específicos, considerou-se a LSA na representação das curvas de lavagem (agrupando os inibidores solúveis provenientes da degradação da lignina). Analogamente, utilizou-se a quantificação do ART, para representar os inibidores oriundos da degradação dos açúcares durante o pré-tratamento. A concentração dos compostos inibidores remanescentes no bagaço hidrotérmico foi estimada a partir da quantificação dos extrativos solúveis em água da biomassa. O processo de extração ocorreu por 24h em Soxhlet de acordo com a metodologia desenvolvida por Sluiter *et al.* [112].

Em seguida, devido à labilidade de determinados compostos químicos, o licor de cada lavagem foi armazenado sob refrigeração e protegido da luz. A biomassa hidrotérmica lavada foi seca ($T \sim 30^{\circ}\text{C}$) até a umidade média de 10% (m:m) e, então, processada no moinho de facas para posterior hidrólise enzimática, processo no qual a granulometria deve ser inferior a 1 mm (equivalente à peneira de 5 Mesh).

4.1.3. Tratamento Alcalino

A remoção de lignina do bagaço de cana tratado hidrotérmicamente foi realizada por tratamento alcalino. Este tratamento foi realizado para verificar se a lavagem de biomassa modificou a estrutura da lignina no material lignocelulósico quando a hidrólise enzimática foi prejudicada após a lavagem da biomassa. O hidróxido de cálcio (Sigma-Aldrich®) foi utilizado para remover a lignina e preservar a maioria das estruturas celulósicas [113]. O volume de 150 mL com 2 mM de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aq.) foi misturado a 10 g de biomassa durante 1h a 100°C (pH = 12,6). A mistura foi neutralizada até pH 5,0 com ácido acético (CH_3COOH). Posteriormente, a biomassa tratada foi lavada com água destilada para remover o hidróxido de cálcio residual e filtrada (650 mL a 30°C).

4.1.4. Hidrólise Enzimática

Na etapa de hidrólise foram testados a celulose comercial (Solka Floc®), o bagaço tratado hidrotérmicamente e bagaço tratado pós-processamento de lavagem (lavado). O extrato enzimático comercial Cellic™ CTEC2 (Novozymes) com 190 mg de proteína/mL (kit Pierce™) foi utilizado na sacarificação do material lignocelulósico. A atividade enzimática foi de 230 FPU/ mL [112, 114]. Segundo a literatura, além de celulasas e hemicelulasas, o coquetel enzimático Cellic™CTEC2 também contém ~15% (g enzima por g de proteína) de LPMOs [115, 116].

Triplicatas de experimentos foram realizados por 12, 24 e 48h em tubos de 5 mL colocados em incubadora de hibridização operada a uma velocidade de agitação de 30 rpm, a 50°C . A carga de sólidos foi de 15% (m: m) em base seca com soluções tampão de citrato de sódio 50 mM e pH=5,0.

Utilizou-se a concentração de 12% de proteína de soja por grama de bagaço pré-tratado (m:m) (proteína isolada com 90% de conteúdo proteico, Bremil®, Brasil) [117]. Salienta-se que para obter dados de perfil temporal na hidrólise, são necessários no mínimo três bateladas de pré-tratamento.

A conversão de celulose em glicose na hidrólise enzimática foi calculada pela Equação 6.

$$\text{Conversão de Celulose na Hidrólise (\%)} = \frac{M_{GLI} \cdot (162/180)}{M_{celulose}} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde, M_{GLI} é a massa de glicose no hidrolisado (g), $M_{celulose}$ é a massa de celulose nas amostras (g) e 162/180 é a correção estequiométrica [118].

Partindo-se da conversão de celulose em glicose, o ganho no rendimento de cada processo proposto foi calculado. Este parâmetro refere-se ao aumento percentual da conversão observada na hidrólise em relação a conversão do bagaço hidrotérmico não lavado. A razão mássica entre a massa de glicose formada para o pré-tratamento de 1 g de bagaço *in natura* também foi apresentada em porcentagem.

4.1.5. Fermentação Alcoólica

A fermentação alcoólica foi realizada a 34°C e 10 g/L (base seca) de levedura *S. cerevisiae* (Fleischmann®, Brasil) [119]. Os experimentos foram realizados em agitador orbital a 250 rpm. Amostras do meio de cultivo foram aferidas a cada 1 hora até o consumo total de glicose. A levedura foi separada por centrifugação e o sobrenadante refrigerado (T=10°C). As amostras foram filtradas para remover partículas suspensas com diâmetro superior a 0,20 µm.

O rendimento de EtOH ($Y_{etOH/GLI}$) foi baseado em gramas de EtOH formadas por gramas de glicose consumida de acordo com a Equação 7.

$$Y_{etOH/GLI} = \frac{M_{etOH} - M^0_{etOH}}{M^0_{GLI} - M_{GLI}} \quad (7)$$

Na qual, M^0_{GLI} ou $etOH$ e M_{GLI} ou $etOH$ correspondem à massa de glicose ou EtOH no final e no início do processo fermentativo (g), respectivamente.

A produtividade volumétrica máxima média (ou produtividade, P), foi calculada como gramas de EtOH produzido por litro de meio de cultura por hora

durante toda a fermentação, período de total consumo da glicose de acordo com a Equação 8.

$$P (g. L. h^{-1}) = \frac{C_{EtOH} - C^0_{EtOH}}{\Delta t} \quad (8)$$

Dados que C^0_{EtOH} e C_{EtOH} são as concentrações EtOH no final e no início do processo fermentativo (g/L), respectivamente, para o tempo de processo, Δt (h).

A eficiência de produção do bioetanol (η_{EtOH}) foi calculada a partir do rendimento de EtOH real em relação ao rendimento teórico (0,511 g EtOH : g GLI), o cálculo é dado pela Equação 9.

$$\eta_{etOH}(\%) = \frac{Y_{EtOH/GLI}}{0,511} \cdot 100 \quad (9)$$

4.2. CARACTERIZAÇÃO E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.2.1. Morfologia da Biomassa

As características morfológicas das fibras de bagaço (cru e tratado) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEOL JSM-6510 equipado com um filamento de tungstênio e operado sob vácuo a uma tensão de aceleração de 2 - 10 kV. As amostras secas foram anexadas a fitas de carbono em tocos metálicos e foram revestidas com uma camada de Au de 15 nm em um aplicador catódico SCD 050 (LEICA, 40 mA por 60 s). As medições das fibras foram realizadas no software ImageJ.

Microscopia confocal de varredura a laser (MCVL) foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Francisco E.G. Guimarães no laboratório de ótica do Departamento de Física e Ciências Interdisciplinares do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (campus São Carlos-SPS). Amostras de bagaço pré-tratadas e não tratadas foram suspensas em água sobre lâminas de vidro. As imagens de MCVL foram coletadas da superfície das amostras, usando uma lente objetiva Plan-Apochromat (20x, imersão em água) e o microscópio confocal modelo Zeiss LSM 780 com um laser Chameleon (Tisapphire) como fonte para

experimentos de excitação com dois fótons (2PS). A médias dos espectros de emissão foram normalizados pela emissão máxima correspondente.

4.2.1. Estrutura de Carboidratos

As amostras de bagaço *in natura* (BAG_{IN}), pré-tratado (BAG_{LHW}) e lavado (BAG_{LB /LS}) foram quimicamente caracterizadas seguindo o protocolo proposto pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável do Departamento de Energia dos EUA (em inglês, “*Renewable Energy Laboratory*” - NREL) para determinação dos componentes de carboidratos e lignina da biomassa lignocelulósica [112].

Neste procedimento, primeiramente, os extrativos inorgânicos e orgânicos foram removidos usando um aparelho Soxhlet operando sob refluxo com água e etanol (EtOH). O tempo remoção dos extrativos inorgânicos e orgânicos foi de 24h com 120 mL de água destilada e de 12h em 100mL de EtOH. Após a remoção dos extrativos solúveis em água, 1 mL de amostra foi filtrada (0,20 µm) e os inibidores solúveis foram quantificados. Em seguida, amostras de biomassa sólida (0,3g) foram hidrolisadas com ácido sulfúrico (H₂SO₄). A lignina insolúvel em ácido (LIA), bem como as cinzas foram quantificadas a partir do material residual da hidrólise ácida de acordo as etapas especificadas na metodologia considerada.

O procedimento de análise da lignina solúvel em ácido (LSA) foi adaptado ao bagaço de cana-de-açúcar hidrotérmico, que considera o comprimento de onda igual 240nm para quantificação desta estrutura química em um Espectrofotômetro *Thermo Fisher Scientific* (modelo Genesys 10-S). A absorvidade padrão (ϵ) foi de $25 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{1. cm}}$.

4.2.2. Caracterização das Frações Líquidas

A quantificação de glicose (GLI), D-celobiose (CLO), L(+) arabinose (ARB), D(+)xilose (XLO) e etanol (EtOH) foram realizadas por HPLC-RID [112]. Utilizou-se uma coluna RezexTM ROA-Organic Acid (H⁺ 8%) (Phenomenex[®], 300 cm x 7,8 mm), operando na temperatura de 60 °C com detector de índice de refração (em inglês, “*Refractive Index Detector*” - RID). A fase móvel foi isocrática com solução de ácido sulfúrico na concentração de 5mM. O tempo de retenção

considerado foi de 35 minutos. A vazão da coluna foi mantida constante em 0,6 ml/min. O tempo considerado para a estabilização da coluna foi de 10 min..

Os açúcares redutores totais (ARTs) foram estimados pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS) [120].

Compostos fenólicos monoméricos (vanilina, VAN; ácido ferúlico, FER; ácido p-cumárico, PCO; ácido hidroxibenzóico, HBA; e hidroxibenzaldeído, HBE) e furaldeídos (hidroximetilfurfural, HMF e furfural, FUR) também foram quantificados de acordo com a metodologia proposta por Pinto *et al.* (2018). Nesta caracterização, utilizou-se uma coluna C18 (Microsorb-MV 100, 250 × 4,6 mm, tamanho de partícula de 5 µm) juntamente com um detector de UV-Vis ajustado para 277 nm e resfriado a ~ 20 ° C. A fase móvel consistia em metanol e uma solução aquosa de ácido trifluoroacético (0,025% v:v). A taxa de fluxo foi constante e igual a 0,8 mL /min. com gradiente de 95 até 100% (v:v) de ácido trifluoroacético por 35 min. As amostras foram filtradas para remover partículas suspensas maiores que 0,45 µm.

A quantificação de inibidores totais oriundos da degradação da lignina na etapa de pré-tratamento no liquor, bem como nos filtrados de lavagem foi realizada a partir de medidas da LSA, conforme a metodologia descrita na seção anterior. Enquanto que na etapa de hidrólise, a fim de garantir a acurácia na análise dos efeitos de inibição, o método de Folin-Ciocalteu foi considerado para aferir a concentração dos compostos fenólicos totais (FNT), a qual foi expressa como equivalentes de ácido gálico (g AGE /L)[121]. Os compostos fenólicos quantificados são lábeis, assim, fez-se necessário o armazenamento sob refrigeração (T < 0°C) e na ausência de luz.

Todas as quantificações foram realizadas em triplicata e os padrões eram reagentes de grau analítico da Sigma-Aldrich®.

4.2.3. Padronização dos Resultados para as Simulações

Adotou-se como base para os cálculos de balanço de massa a base de cálculo de 100g de bagaço in natura seco (BAG_{IN}), nos quais o desvio de até ± 20 % foi admissível.

A conversão média do pré-tratamento foi determinada e fixada em 76,2 ± 4 % (m:m, base seca) com relação à massa de BAG_{IN} no início de cada batelada.

A razão entre o volume de licor recuperado no filtrado e o volume total de água no início do processo foi de aproximadamente 90 ± 3 % por pré-tratamento. As perdas de biomassa e filtrado durante o processo de lavagem foram, em média, de $17 \pm 0,24$ %. A umidade da biomassa pré-tratada foi aferida e fixada em 73,6%.

Considerou-se nos balanços que o processo de lavagem não alterou a composição da fração sólida, as massas dos componentes solúveis remanescentes no bagaço após o processo de filtração na saída do pré-tratamento foram estimadas a partir da caracterização dos extrativos solubilizados em água. A Tabela 8 mostra estas considerações.

Tabela 8 - Parâmetros utilizados como referência nos balanços de massa.

Processo	Parâmetros		
	Umidade da biomassa após o processo	Rendimento de biomassa no pré-tratamento ¹¹	Perda de fração líquida ¹²
Pré-tratamento	73,60%	76,16%	13,16%
Lavagem		82,64%	17,70%

As composições das frações líquidas foram calculadas a partir da composição do BAG_{IN}, sendo o cálculo porcentual de massa do componente químico na solução em relação à massa do polissacarídeo de origem para 100 g de BAG_{IN}. Assim, tem-se que para: GLI mais CLO a razão por glucano; XLO a razão por xilano; ARB a razão por arabinano; ART a razão pelo total dos polímeros formados por monômeros dos açúcares quantificados (glucano, xilano e arabinano); HMF a razão por glucano; FUR a razão por arabinano mais xilano; VAN, FER, PCO e LSA a razão por lignina total.

¹¹ Massa de biomassa seca na saída do processo dividida pela massa da entrada (base seca).

¹² Variação do volume na entrada e na saída pelo volume na entrada do processo na temperatura de, aproximadamente, 22°C.

4.3. BIORREFINARIAS

4.3.1. Processos e Estimativas Técnicas

As simulações de cada etapa da biorrefinaria integrada 1G2G foi fundamentada em parâmetros de operação publicados em estudos científicos [11, 16, 107] e também em novas análises e experimentos. A descrição sucinta dos processos, bem como as estimativas dos parâmetros empregados nas simulações foram elucidados a seguir e esquematicamente apresentadas no diagrama completo da Figura 6.

Nas configurações de processo da biorrefinaria 1G2G, as impurezas remanescentes do processo de colheita são removidas da cana-de-açúcar à seco (E101), seguindo, então, para a extração mecânica do caldo (E105-109). Na saída do processo de extração há a corrente de biomassa (S-001) e caldo da cana-de-açúcar (S-002). A corrente de biomassa segue para o processo de cogeração de energia, no qual foi queimada com a palha advinda do campo (E403). O caldo extraído na moagem segue para a etapa de tratamento (E111-123) e concentração (E202), a fim de remover impurezas e aumentar a concentração de açúcar que segue para a fermentação C6/C12 (E207), respectivamente. O processo fermentativo realizado pela levedura *S. cerevisiae* produz uma solução alcoólica diluída, denominada vinho (S-004). A solução alcoólica foi purificada nas colunas de destilação (E303), produzindo EtOH desidratado nas colunas de adsorção (E304) contendo monoetilenoglicol (MEG) [122]. A saída da etapa de purificação, denominada vinhaça (S -007), foi utilizada na fertirrigação dos campos. A vinhaça pode ou não passar pelo processo de biogestão anaeróbia (E803). Quando houve a biodigestão da vinhaça, o biogás gerado seguiu para o sistema de cogeração de energia (CHP).

A biomassa formada no processo de extração segue para a produção de energia elétrica (EE), aquecimento de utilidades ou para a produção de EtOH 2G (S -013). No último caso, o material lignocelulósico seque para a etapa de pré-tratamento hidrotérmico, no qual ocorre a quebra da estrutura celulose-hemicelulose-lignina. Apesar de aumentar a susceptibilidade às enzimas na hidrólise por facilitar a transferência de massa, o processo de pré-tratamento também degrada a estrutura dos carboidratos levando à formação de compostos solúveis e insolúveis que impactam negativamente na conversão do processo

enzimático devido à inibição/desativação, bem como a adsorção das enzimas, respectivamente.

A mitigação do efeito destes inibidores de processo foi realizada por meio de dois processos: o primeiro foi a lavagem após pré-tratamento, que visa remover os inibidores solúveis remanescentes no licor de embebição do bagaço hidrotérmico, e; o segundo foi a adição de proteína de sacrifício no reator de hidrólise, atenuando a adsorção improdutivo das enzimas na lignina insolúvel remanescente na biomassa. Assim, nas configurações de processo analisadas, o bagaço pré-tratado (S-115) pode seguir diretamente para o processo de hidrólise (S-116) ou ser lavado antes (S - 117). No processo de lavagem (L901), utiliza-se uma fonte de água a 90°C (S -902). Os filtrados desta etapa são concentrados juntamente o licor do pré-tratamento (S -114) no evaporador (E702) para posterior conversão das pentoses (C5), principalmente xilose, em EtOH do reator de fermentação (E706). A adição de proteína de soja (E601) ao bagaço hidrotérmico lavado e não-lavado pode ou não ocorrer durante a hidrólise enzimática, sendo esta adicionada e misturada ao material lignocelulósico juntamente com a solução tampão (S-601). A fração sólida na saída do processo de hidrólise segue para a queima do bagaço não hidrolisado e da proteína no sistema de cogeração de energia integrado[107]. Enquanto que a fração líquida, rica em glicose, foi concentrada e misturada ao caldo para, então, fermentar (C6 /C12) no reator da produção de EtOH 1G.

Algumas estimativas foram atualizadas por dados experimentais direcionados a este doutorado, sendo estas indicadas na Tabela 9, que apresenta os processos e os parâmetros-chave, bem como as referências originais das estimativas. Salienta-se que esta tabela norteia as premissas técnicas mais relevantes para a análise econômica e ambiental proposta.

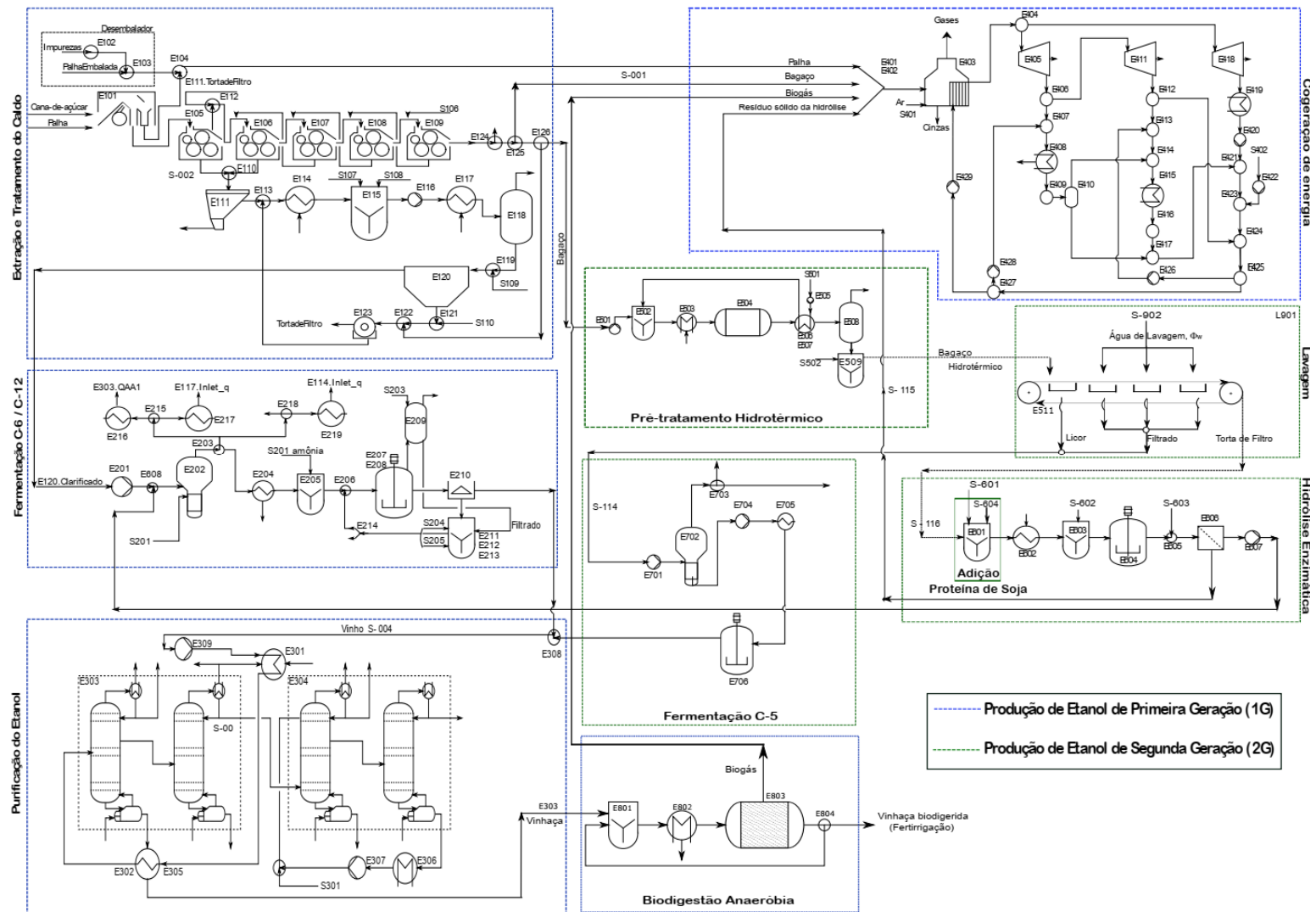


Figura 6- Diagrama de processos da produção do bioetanol no contexto da biorrefinaria integrada 1G2G. Os processos conectados por correntes tracejadas indicam as etapas de mitigação de inibidores.

FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 -Principais parâmetros de processo adotados nas simulações [11, 16]

Processos e Fluxos Mássicos	Parâmetros	Condição de Operação	Unidades
<i>Produção Anual</i>	240 dias		
	trabalhados com 87% de tempo útil	4788,48	h /ano
	<i>Fluxos de Entrada</i>	Vazão mássica de Cana-de-açúcar	833,33 ton/h
		4	milhões de ton/ano
	Vazão mássica de Palha	75,36	ton/h
Remoção de Impurezas	Perdas de açúcares	Desprezível	-
	Eficiência de limpeza de impurezas minerais e vegetais	70 e 65	% mássica
Extração	Consumo de energia	16	kW*h/TCA
	Recuperação de açúcares	96,20	
	Teor de água do bagaço de cana-de-açúcar	50,00	% mássica
	Fluxo de água	27,00	
	Temperatura da água de embebição	60	°C

Tabela 9 (continuação) - Principais parâmetros de processo adotados nas simulações[11, 16].

Tratamento do Caldo	Temperatura de saída do caldo diluído (depois do primeiro aquecedor)	70 °C
	Quantidade de óxido de cálcio (CaO) adicionado no tanque de calagem	0,5 kg/ton. de cana
	Concentração de ácido fosfórico	85,00 % mássica
	Temperatura de saída do caldo diluído (depois do segundo aquecedor)	105 °C
Decantação / Clarificação	Temperatura de operação	97 °C
	Concentração de sólidos totais no lodo	9 % mássica
	Eficiência da decantação dos sólidos insolúveis	99,7
	Adição de polímeros	3 mg/L
	Eficiência da retenção de sólidos	93,94 % mássica
	Água de lavagem da torta	75 °C °C
	Umidade da torta	70
	Perda açúcar na torta em relação ao lodo	1,8 % mássica
	Adição de bagacilho no lodo	6 kg/ton. de cana
	Adição de água no filtro	30
Evaporação do Caldo	Pressão de operação	
	Primeiro efeito	1,69
	Segundo efeito	1,31
	Terceiro efeito	0,93 Bar
	Quarto efeito	0,54
	Quinto efeito	0,16

Tabela 9 (continuação) - Principais parâmetros de processo adotados nas simulações [11, 16].

Fermentação C6 / C-12

<i>Fluxo de Entrada</i>	Concentração de Açúcares	20 °Brix	
	Temperatura de operação	30 °C	
	Rendimento de fermentação	90,48 % mássica	
	Concentração de levedura no tratamento	30	
	Concentração de levedura no fermentador	9,80	
	Tratamento da levedura com solução de ácido sulfúrico a 98% (m:m)	1 L /m ³ de levedura em solução	
Destilação	Pureza do EtOH hidratado	93,50	
	Pureza do EtOH anidro	99,30	
		% mássica	
Filtração			
	Umidade da torta	50 % mássica	
Cogeração de Energia	Temperatura do gás de escape	190 °C	
	Pressão do vapor	65 Bar	
	Temperatura de equilíbrio líquido-vapor a 65 bar	485 °C	
	Eficiência da caldeira 65 bar – base PCI	88,00	
	Eficiência das turbinas isentrópicas	80,00 %	
	Eficiência do gerador de energia elétrica	98,20	
	Calor de combustão molar – Celulose	-2804,2	
	Calor de combustão molar – Hemicelulose	-2170,9	
	Calor de combustão molar – Lignina	-5243	
	Calor de combustão molar – Metano	-802,9	
			kJ/mol

Tabela 9 (continuação) - Principais parâmetros de processo adotados nas simulações [11, 16].

Produção de EtOH de Segunda Geração		
Composição do Bagaço¹³	Celulose	46,46
	Hemicelulose	18,19 % mássica
	Lignina total	28,45
	Cinzas	0,68
Pré-tratamento¹⁴		
	Temperatura	195 °C
	Fração de sólidos	15 % mássica
	Tempo de retenção hidráulica	10 Minutos
	Conversão da hemicelulose para a xilose	10,61 % mássica
	Conversão da celulose para a glicose	1,61 % mássica
	Pressão de operação	14 Bar
	Umidade do Bagaço na saída	73,6 % mássica
	Perda de feção líquida por evaporação	13,2 %volumétrica
Lavagem da biomassa¹⁴		
Condições de Operação Brandas	Temperatura	90 °C
	Fração de sólidos	15 % mássica
	Tempo de retenção hidráulica	inferior a 1 Minutos
	Razão entra bagaço e água	9,67 a 29,02 m ³ H ₂ O / ton. Bagaço hidrotérmico
	Equações de Projeto (remoção de compostos químicos solúveis em água)	
Relação adimensional entre a remoção dos solúveis e o volume de água	$\Phi^{LSA} = 0,453 \cdot W^{-0,429}$	
	$\Phi^{ART} = 0,458 \cdot W^{-1,134}$	

¹³ Dados experimentais obtidos pelo autor.

Tabela 9 (continuação) -Principais parâmetros adotados nas simulações [11, 16].

Hidrólise Enzimática¹⁴		
Temperatura de operação	50	°C
Fração de sólidos	15	% mássica
Tempo de batelada	12 a 48	Horas
Conversão de celulose em glicose	23 a 55	% mássica
Carga enzimática (470 FPU / g de proteína)	10 a 20	FPU/g celulose
Carga de Proteína de Soja (90% de conteúdo proteico)	12	% mássica
Fermentação C5		
Concentração final de xilose	60	g/L
Temperatura	35	°C
Conversão	92	% mássica
Tempo de retenção hidráulica	5,4	Horas

O bagaço de cana-de-açúcar foi caracterizado experimentalmente, enquanto que as composições mássicas do caldo extraído e da palha foram baseadas em dados bibliográficos. A Tabela 10 mostra a composição mássica da cana-de-açúcar e da estrutura lignocelulósica da palha.

¹⁴ Dados experimentais obtidos pelo autor.

Tabela 10 - Composição da cana-de-açúcar e da estrutura lignocelulósica da palha.

Componente	Composição mássica (%)	Referência
Composição da Cana-de-açúcar		
Água	69,864	
Sacarose	14,033	Rocha <i>et al.</i>
Glicose	1,303	
Fibras	13,653	[123]
Impurezas	1,147	
Composição da Estrutura Lignocelulósica da Palha		
Celulose	43,38	Dias <i>et al.</i>
Hemicelulose	25,63	[124]
Lignina	23,24	

Informações técnicas e econômicas complementares dos processos podem ser consultadas nos Anexos A e B.

4.3.2. Estudo Econômico

4.3.2.1. Premissas

A planta industrial operou com 833,33 toneladas de cana-de-açúcar bruta / hora e 37,32 toneladas de palha seca / hora. A produção considerou 240 dias úteis com 87,5% do tempo útil, totalizando 5.040 horas por ano, que foi a média para o Estado de São Paulo [125]. A cotação foi baseada na moeda de 2020 [126].

As análises tecno-econômica e ambiental foram combinadas, conseqüentemente, a venda de créditos de carbono proposta pela Política Brasileira de Incentivo à Produção de Biocombustíveis (RenovaBio) também foi incluída no cálculo do Valor Presente Líquido (VPL). A quantidade de créditos de carbono (CBios) foi calculada com a pegada de carbono dos biocombustíveis [102]. Como os CBios de comercialização não estão estabelecidos no mercado brasileiro, seu preço foi estimado em valores variados.

A análise de investimento foi realizada calculando o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR). Os projetos assumiram uma taxa de retorno mínima aceitável (MARR) de 11% para as estimativas de VPL. Os resultados da análise técnico-econômica e ambiental foram reportados em termos de valor presente líquido (VPL).

Paralelamente, também foi feita uma análise econômica aprofundada. O impacto da variação do preço de venda dos produtos (etanol, eletricidade e CBios) na lucratividade das biorrefinarias foi avaliado fixando $VPL = 0$ e estimando o preço dos principais produtos, bem como a TIR [127]. Então, para diferentes preços de CBios, a flutuação nos preços de venda do etanol ($EtOH_{preço}$) e da energia elétrica ($EE_{preço}$) foi estudada por meio da relação entre o preço estimado e o de referência. O preço de referência da energia ($EE_{preço}$) foi de US\$ 80,8 / MW / h e o $EtOH_{preço}$ foi igual a US\$ 517,9185 / m³.

As estimativas de custos de capital (em inglês, “*capital expenditure*” - CapEx) e custos operacionais (em inglês, “*operational expenditure*” - OpEx) foram propostas por Longati e colaboradores [16], assumindo o prazo de construção do projeto de 2 anos com a cotação base da moeda em 2020. Acrescentaram-se os custos relativos ao processos de lavagem e adição de proteína de soja. O CapEx da lavagem foi baseado no custo do filtro de correias (em inglês, “*belt filter*”). Já o OpEx da lavagem foi baseado no custo relacionado ao volume de água requerido no processo, que foi estabelecido a partir das curvas de lavagem experimentais. Da mesma maneira, o OpEx da adição da proteína de soja foi calculado de acordo com a demanda da proteína. A Tabela 11 traz as premissas econômicas¹⁵.

¹⁵ Detalhes de premissas técnicas e econômicas e informações adicionais sobre a simulação do processo podem ser encontradas nos Apêndices A e B desta Tese de doutorado e também nas referências: Brondi *et al.* [25] e Longati *et al.* [11].

Tabela 11 - Premissas econômicas atualizadas, fundamentadas em Longatti *et al.* e Brondi *et al.* [16, 25].

Premissas econômicas	Valor
Taxa mínima de atratividade (anual) ¹⁶	11%
Vida útil da planta	25 anos
Alíquotas de impostos ¹⁷	34%
Taxa de depreciação (linear, 10 anos)	10%
Valor residual da planta	Zero
Taxa de cambio	4.155 BRL/USD ¹⁸
Capital de giro	10% of indirect costs
Custos indiretos	31% of capital expenditure
Manutenção	2,5%
Preço de insumos, matérias-primas e produtos	
Etanol anidro ¹⁹	517,92 USD/m ³ ¹²
Eletricidade	80,80 USD/ MWh
Cana-de-açúcar ²⁰	22,09 USD/TC
Palha de cana-de-açúcar	9,54 USD/ ton.
Água	0,0143 USD/ ton.
Amônia (99.9 % de pureza)	600 USD/ ton.
H ₂ SO ₄ (98 % de pureza)	51,90 USD/ ton.
KH ₂ PO ₄ (98 % de pureza)	400 USD/ ton.
Ureia (99 % de pureza)	210 USD/ton.
CaCl ₂ (94 % de pureza)	109,80 USD/ton.
Kamoran (antibiótico)	310 USD/ton.
NaOH (99 % de pureza)	3,400 US\$ /ton.
Levedura	100 US\$/ton.
CaO	1,014 US\$/ton. ¹²
Enzima ²¹	517.92 USD/m ³
Proteína de Soja ⁷	750-3000 US\$ /ton.

¹⁶ Taxa livre de inflação.

¹⁷ Imposto de Renda sobre Pessoa Jurídica (IRPJ) é 25% + Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL) é 9%.

¹⁸ Atualizado em 2020 a partir da cotação do Banco Central do Brasil.

¹⁹ Este valor representa um aumento de 10% no preço médio em valor presente entre Jan/2019 e Set./2019.

²⁰ Média do preço da cana em valor presente entre Jan/2007 e Jan/2017 para o estado de São Paulo.

²¹ Os preços da enzima foram baseados na análise técnico-econômica da produção de celulase de Klein-Marcuschamer *et al.* [128].

Mais informações sobre as simulações do processo podem ser encontradas em Brondi *et al.* [25] (processos unitários de adição de proteína de soja), Longati *et al.* [11] (biorrefinarias 1G, 1G2G e 1G2G_{BDG}) e Pinto *et al.* [129] (processos de unidade de lavagem de biomassa).

4.3.2.2. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade tecno-econômica pontual foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Furlan *et al.* (2016) [127].

4.3.3. Estudo Ambiental

4.5.3.1. Objetivo e escopo

A análise de impacto Ambiental da biorrefinaria 1G2G com processos de mitigação de inibidores será realizada com o estudo do ciclo de vida do EtOH (ACV). A ACV seguiu as normas ISO 14044 e ISO 14040 (2006).

O objetivo da ACV foi comparar a viabilidade ambiental de diferentes cenários industriais brasileiros para produção de bioetanol (combustível) e eletricidade a partir de caldo de cana-de-açúcar (1G) e biomassa (2G) no contexto da biorrefinaria integrada 1G2G.

Seguindo a nova política de biocombustíveis brasileira, a RenovaBio (2017), o limite do sistema para ACV foi do “campo às rodas”. Neste caso, o potencial de aquecimento global causado pelas emissões atmosféricas de gases do efeito estufa foi calculado [130]. A partir da pegada de carbono (RenovaCalc^{RM}), os CBios foram contabilizados no lucro dos projetos de investimento estudados [131, 132]. Assim, os ganhos econômicos previstos pela política brasileira de incentivo da produção de biocombustíveis (RenovaBio, 2017) foram contabilizados junto à análise ambiental de acordo com metodologia descrita por Matsuura e colaboradores [102].

Afim de realizar uma análise ambiental mais completa, realizou-se a análise do ciclo de vida da produção do etanol (ACV). A ACV foi baseada no banco de dados Ecoinvent versão 3.0. (www.ecoinvent.org), cujos indicadores

de impacto ambiental foram orientados no ponto médio. O método CML com linha de base - IA V3.04 (2001) desenvolvido pelo Centro de Ciência Ambientais da Universidade de Leiden (Holanda) foi considerado. O acesso ao banco de dados foi realizado pelo programa Simapro 9.0.

4.5.3.2. Inventários

A análise do ciclo de vida (ACV) foi aplicada na versão otimizada da biorrefinaria 1G2G. Na versão atualizada, adicionou-se o tratamento da vinhaça a fim de melhorar a sustentabilidade do processo industrial. Ademais, a recuperação do vapor d'água nos evaporadores precedentes às etapas fermentativas (C6/C12 e C5) foi realizada com a inclusão de uma torre de resfriamento. Assim, a água, em sua forma condensada, foi recirculada nos processos da biorrefinaria. O foco desta estratégia foi minimizar as perdas de água no processo, favorecendo o balanço de massa deste mineral na planta. Os inventários de massa e energia, bem como as premissas técnicas e ambientais foram disponibilizadas nos Apêndices A e B desta tese de doutorado.

4.5.3.3. Indicadores de impacto ambiental

A avaliação da ACV considerou os seguintes indicadores de impacto ambiental: potencial de aquecimento global (GWP100, unidade: kg de CO₂ eq.²²); potencial de esgotamento abiótico (ADP, unidade: kg de Sb eq.); potencial de acidificação (AP, unidade: kg de SO₂ eq.); potencial de eutrofização (EP, unidade: kg de PO₄⁻³); potencial de esgotamento da camada estratosférica de ozônio (ODP, unidade: kg de CFC-11 eq. (triclорonfluorometano-11)); potencial de toxicidade humana (HTP, unidade: kg de 1,4 DB eq. (1,4 diclorobenzeno)); potencial de ecotoxicidade aquática em água doce (FWAETP, unidade: kg de 1,4 DB eq.); e potencial de ecotoxicidade terrestre (TETP, unidade: kg de 1,4 DB eq.).

²² Estimado para o horizonte de 100 anos. Salienta-se que a pegada de carbono foi calculada de acordo com a memória de cálculo do RenovaCalc^{RM} para a contabilização dos créditos de carbono (CBios) [102].

O inventário do ciclo de vida (ICV) e as categorias de impacto ambiental consideradas neste estudo foram sintetizados no fluxograma da Figura 7.

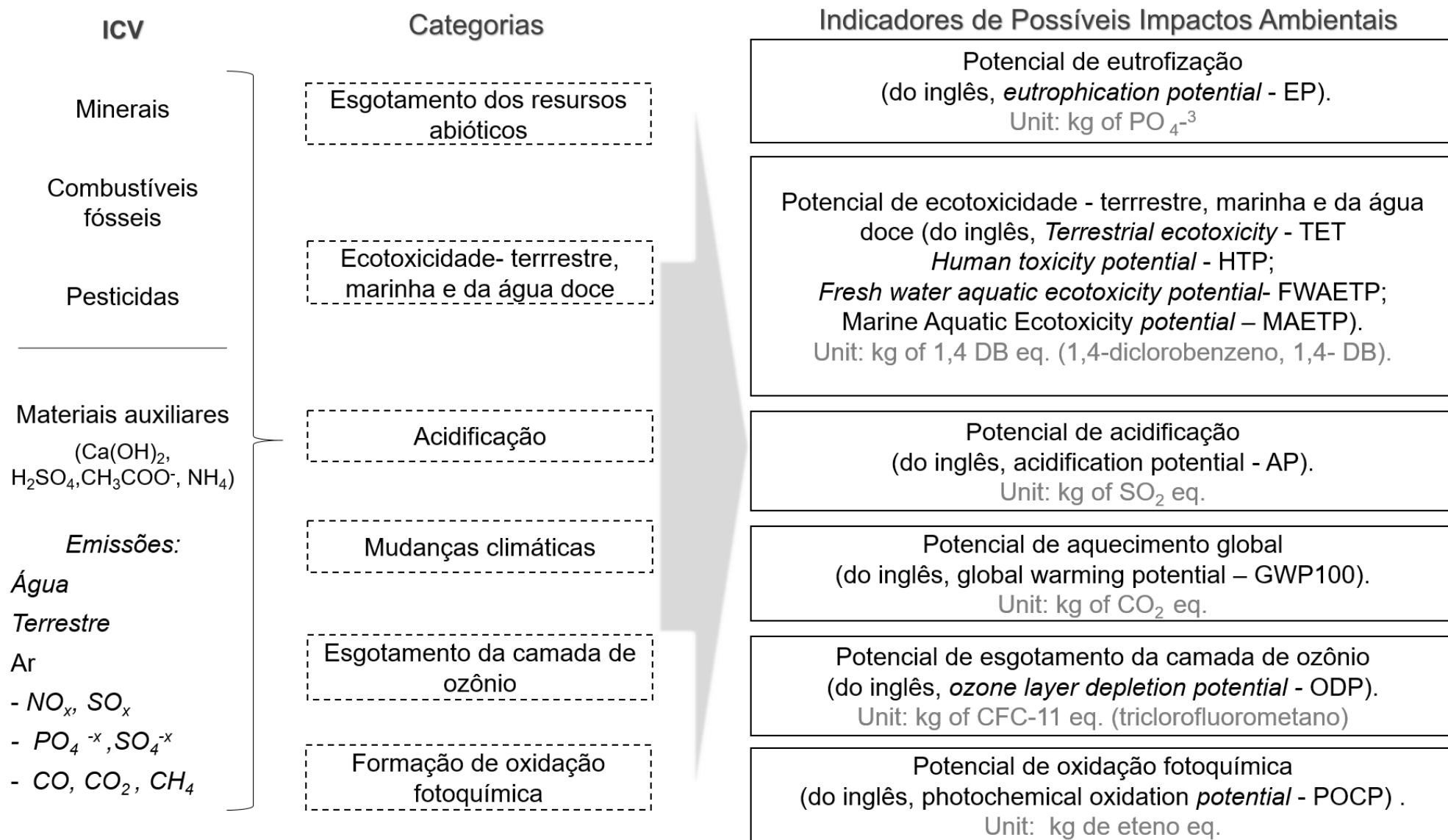


Figura 7- Fluxograma com ICV, categorias e potenciais de impacto ambiental avaliadas na ACV para a abordagem orientada a problemas ambientais (“ponto médio”).

FONTE: Elaborado pelo autor.

O método CML, abrange categorias de impacto ambiental importantes, além de ter sido aplicado com sucesso em bioprocessos e especialmente em biorrefinarias [133]. As principais características dos indicadores foram apresentadas a seguir [103]:

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 induzir 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 (GWP100)

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 desta. Alterações neste potencial são

verificadas quando há mudanças nas emissões de halocarbonos (CFCs, HCFCs e halogênicos) ou dióxido de nitrogênio (N₂O).

Oxidação fotoquímica (POCP)

Tipo de poluição atmosférica criada a partir do efeito da luz solar, calor, na presença de compostos orgânicos não voláteis, exceto metano (do inglês, “*Non-methane volatile organic compounds*”- NMVOC) 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

Efeitos tóxicos de produtos químicos em um ecossistema. Pode ocasionar o desbalanceamento da cadeia alimentar. A ecotoxicidade pode ser aquática – marinha (MAETP), de água doce (FWAETP) ou terrestre (TETP).

Ecotoxicidade humana (HTP)

Efeitos tóxicos de produtos químicos em seres humanos.

4.3.4. Configurações de processo da biorrefinaria 1G2G: cenários

Consideram-se dezesseis cenários de operação para as análises econômica e ambiental da biorrefinaria 1G2G. As características principais das configurações da biorrefinaria 1G2G foram resumidas na Tabela 12.

Tabela 12- Resumo das condições consideradas para cada um dos cenários estudados. O **X** assinalado indica que a etapa de processo ou análise (tecnico-econômica-ambiental) foi considerada na respectiva configuração da biorrefinaria (de acordo com o diagrama apresentado na Figura 6).

Cenários	Análise técnica					Análise econômica e ambiental			
	Processos de produção de EtOH 1G		Processos de produção de EtOH 2G			Premissas econômicas variáveis (condições testadas)	ACV	Pegada de Carbono (comercialização dos CBios)	
	Extração, tratamento do caldo, fermentação C6/C12, purificação e cogeração de energia ²³	Tratamento de Efluente (vinhaça) ²⁶	Pré-tratamento ²⁴	Lavagem da biomassa ²⁵ (condições testadas)	Hidrólise enzimática ²⁶ (condições testadas)				Fermentação C5 ²⁷
1G ₀								X	
1G2G ₁	X				X (XH= 50%; t=24h)				
1G2G ₂			X		X (XH= 80%; t=24h)	X			
1G2G ₃					X (XH= 37%; t=48h)			X	

²³ Condições de operação fixas [11,16, 25].

²⁴ A fração mássica de sólidos na unidade de pré-tratamento hidrotérmico foi estimada em 15 % para todos os cenários. O tempo de reação, bem como a temperatura foram 10 min. E 195°C, respectivamente.

²⁵ O processo de lavagem da biomassa foi realizado a quente (T=90 °C), sendo que a vazão de água foi determinada pela razão de lavagem (W). A razão de lavagem foi distinta para cada cenário estudado.

²⁶ A unidade de hidrólise enzimática operou com 20 FPU de CellicCetec2/g de bagaço e 15% dos sólidos totais em todas as condições estudadas. O rendimento de GLI foi variado para o estudo de cenários ideais e reais. Diferentes frações mássicas de proteína de soja (FMPS) foram consideradas de acordo com os dados experimentais obtidos e também informações da literatura[25]. A variabilidade na conversão de CSE em GLI (XH) após os processos de mitigação dos contaminantes solúveis e/ ou insolúveis foi indicada em cada cenário.

²⁷ A fermentação C5 operou com 60 g /L de XLO e 75% da conversão teórica, ou seja, 70,80 %.

Tabela 12 (continuação)- Resumo das condições consideradas para cada um dos cenários estudados. O **X** assinalado indica que a etapa de processo ou análise (tecnológica-econômica-ambiental) foi considerada na respectiva configuração da biorrefinaria (de acordo com o diagrama apresentado na Figura 6).

Cenários	Análise técnica						Análise econômica e ambiental		
	Processos de produção de EtOH 1G			Processos de produção de EtOH 2G			Premissas econômicas variáveis (condições testadas)	ACV	Pegada de Carbono (comercialização dos CBios)
	Extração, tratamento do caldo, fermentação C6/C12, purificação e cogeração de energia ²⁶	Tratamento de Efluente ²⁶ (vinhaça)	Pré-tratamento ²⁷	Lavagem da biomassa ²⁸ (condições de operação testadas)	Hidrólise enzimática ²⁹ (condições de operação testadas)	Fermentação C5 ³⁰			
Integrando a unidade de lavagem da biomassa aos processos 2G									
LB ₁	X		X	X (W=3,00)	X (XH= 31,14%; t=24h)	X			
LB ₂				X (W=34,00)	X (XH= 37,10%; t=24h)				
Integrando os processos de mitigação (lavagem da biomassa e adição de proteína de soja) concomitantemente aos processos 2G									
LP ₁									(P _{SCUSTO} = US\$ 1,50/kg)
LP ₂	X		X	X	X	X			(P _{SCUSTO} = US\$ 3,00/kg)
LP ₃									(P _{SCUSTO} = US\$ 2,00/kg)
LP ₄				(W=34,00)	(XH=46,48%; t=24h; FMPS=12%)				(P _{SCUSTO} = US\$ 2,50/kg)

Tabela 12 (continuação)- Resumo das condições consideradas para cada um dos cenários estudados. O **X** assinalado indica que a etapa de processo ou análise (tecno-econômica-ambiental) foi considerada na respectiva configuração da biorrefinaria (de acordo com o diagrama apresentado na Figura 6).

Cenários	Análise técnica						Análise econômica e ambiental		
	Processos de produção de EtOH 1G			Processos de produção de EtOH 2G			Premissas econômicas variáveis (condições testadas)	ACV	Pegada de Carbono (comercialização dos CBios)
	Extração, tratamento do caldo, fermentação C6/C12, purificação e cogeração de energia ²⁶	Tratamento de Efluente ²⁶ (vinhaça)	Pré-tratamento ²⁷	Lavagem da biomassa ²⁸ (condições de operação testadas)	Hidrólise enzimática ²⁹ (condições de operação testadas)	Fermentação C5 ³⁰			
1G2G _{BDG}	X	X	X		X (XH= 36,99%; t=48h)	X		X	X
Integrando os processos de mitigação (lavagem da biomassa e adição de proteína de soja) concomitantemente aos processos 2G									
LP _{BDG 1}					X (XH=55,05%; t=48h; FMPS= 12%)				
LP _{BDG 2}	X	X	X	X (W=34,00)	X (XH=49,05%; t=48h; FMPS= 3%)	X	X (P _{SCUSTO} = US\$ 0,75/kg)	X	X (CBioPreço = 200 USD/t.)
LP _{BDG 3}					X (XH=55,05%; t=48h; FMPS= 12%)		X (P _{SCUSTO} = US\$ 1,50/kg)		
Integrando os processos de mitigação (lavagem da biomassa ou adição de proteína de soja) aos processos 2G									
P _{BDG}					X (XH=46,44%; t=48h; FMPS= 12%)		X (P _{SCUSTO} = US\$ 1,50/kg)		
LB _{BDG 1}				X (W=34,00)	X				X (CBioPreço = 200 USD/t.)
LB _{BDG 2}	X	X	X		X (XH=42,62%; t=48h)	X		X	
LB _{BDG 3}				X (W=22,00)	X (XH=39,45%; t=48h)				X (CBioPreço = 110 USD/t.)

As condições operacionais mencionadas na Tabela 12 são de suma importância devido ao impacto direto na eficiência da hidrólise, uma vez que leves mudanças na conversão de GLI em CSE foram capazes de promover uma influência significativa na rentabilidade da biorrefinaria 1G2G [134]. Paralelamente, para melhorar o desempenho econômico, na análise técnico-econômica e ambiental, o preço de venda dos créditos de carbono (CBios) foi estudada de acordo com variações observadas em diferentes regiões do mundo³¹ (apresentados na Tabela 13). Assim, a faixa de US\$ 10 a 200 / t CO₂ eq. foi razoável para estimar a variação de preços dos CBios na taxa interna de retorno das biorrefinarias (VPL=0).

Tabela 13– *Preços dos créditos de carbono comercializados em diferentes regiões/ países*²⁸.

País (região)	Preço do Crédito de Carbono (1 CBio)
	US\$ ²⁹ /t CO ₂ eq.
Brasil (América do Sul)	12,03
Argentina (América do Sul)	5,94
Califórnia (América do Norte)	15,3
Canadá (América do Norte)	21,1
Suíça (Europa)	119,43

FONTE: Banco Mundial (W.B. 2020).

O aumento e diminuição dos indicadores ambientais foram medidos pela razão entre o potencial do respectivo cenário e aquele que foi estimado para o 1G ou 1G2G_{BDG}. Assim, o desempenho ambiental das biorrefinarias 1G2G foi calculado pela Equação 9.

²⁸ Salienta-se que a metodologia de cálculo dos créditos de carbono é diferente para cada região, contudo a variação no seu preço comercial foi usada para estimar as perspectivas econômicas do investimento no cenário brasileiro.

²⁹ Câmbio: 4,155 BRL/USD.

$$PEnd_i^S (\%) = \frac{PEnd_i^S - PEnd_{ref}^S}{PEnd_{ref}^S} * 100 \quad (9)$$

$PEnd_i^S$ é o potencial de dano ambiental (unidade, %), i -ésimo o índice indica a categoria específica de dano ambiental, S -ésimo índice indica o respectivo cenário de biorrefinaria, $ref.$ indica a pontuação dos cenários 1G2G_{BDG} ou 1G para a respectiva categoria (unidade da i -ésima categoria de potencial de dano ambiental).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. IMPACTO TÉCNICO

5.1.1. Sensibilidade Econômica da Biorrefinaria 1G2G

A fim de selecionar os parâmetros de projeto e/ou condições de operação com maior efeito na viabilidade econômica, realizou-se a análise de sensibilidade local do valor presente líquido, VPL. A Tabela 14 apresenta a análise de sensibilidade específica do VPL para fração mássica de sólidos no pré-tratamento (FMSPT) e na hidrólise (FMSH), bem como para a carga de enzimas (CE) e conversão no processo de hidrólise (XH), além de conversão de glicose em EtOH e crescimento celular na fermentação (XF(1) e XF(2), respectivamente).

De acordo com a Tabela 15, a carga de sólidos nos reatores interferiu no VPL da biorrefinaria. Embora alta carga de sólidos no pré-tratamento acarrete efeito negativo no processo de pré-tratamento, o aumento do mesmo na hidrólise enzimática teve impacto positivo na viabilidade econômica da produção do bioetanol.

Ademais, a análise de sensibilidade local mostrou também que o custo associado à carga de enzimas e às conversões do processo de hidrólise teve impacto significativo no VPL da biorrefinaria 1G2G, sendo este apenas menor que o efeito da conversão na fermentação alcoólica durante a produção do bioetanol (processo representado na Figura 6). Em contrapartida, o crescimento

celular da *S. cerevisiae* apresentou impacto insignificante no valor presente líquido da biorrefinaria.

Tabela 14 – Análise de Sensibilidade das variáveis – chave frente ao valor presente líquido da Biorrefinaria.

Sensibilidade Específica	Valor
$\frac{d\ln(\text{VPL})}{d\ln(\text{FMSPT})}$	-0,23
$\frac{d\ln(\text{VPL})}{d\ln(\text{CE})}$	-2,51
$\frac{d \ln(\text{VPL})}{d \ln (\text{FMSH})}$	0,30
$\frac{d \ln(\text{VPL})}{d \ln(\text{XH})}$	2,82
$\frac{d \ln(\text{VPL})}{d \ln(\text{XF}(1))}$	17,33
$\frac{d \ln(\text{VPL})}{d \ln(\text{XF}(2))}$	-0,01

Especificações: CE~ 4 FPU/g de bagaço; t = 48h; FMPT = 10%; XF = [0,9048; 0,0137].

Neste contexto, a mitigação de inibidores proposta para a otimização técnica dos processos tem como objetivo proporcionar ganhos econômicos necessários para viabilizar a produção de EtOH no contexto da biorrefinaria integrada 1G2G. O principal propósito experimental torna-se garantir ganhos positivos na conversão da celulose em EtOH a partir da lavagem e adição de proteína de sacrifício, visto a concentração de inibidores afeta diretamente as variáveis avaliadas e, conseqüentemente, o VPL do projeto.

Em suma, a partir da versão inicial da biorrefinaria, serão realizadas adaptações para que as simulações subseqüentes considerem a formação de inibidores solúveis, bem como a influência destes e da pseudolignina no VPL final do projeto. Estas modificações serão cruciais para a análise de viabilidade

econômica, visto que os bioprocessos simulados levarão em consideração os entraves observados nos bioprocessos reais, tais como a inibição/desativação/adsorção de enzimas na hidrólise e a redução na produtividade de EtOH na fermentação. Então, métricas experimentais para as variáveis analisadas serão estimadas a partir de janelas factíveis de operação obtidas nas simulações da biorrefinaria integrada 1G2G.

5.1.2. Pré-tratamento Hidrotérmico

Os pré-tratamentos hidrotérmicos do bagaço de cana-de-açúcar com 10 e 15% de sólidos foram avaliados a fim de determinar qual condição de operação seria mais viável para o estudo dos protocolos e lavagem. Celobiose (CLO), glicose (GLI), xilose (XLO), arabinose (ARB), furfural (FUR), hidroximetilfurfural (HMF), vanilina (VAN), ácido ferúlico (FER), ácido p-cumárico (PCO), bem como açúcares redutores totais (ART) e lignina solúvel em ácido (LSA) foram quantificados na fração líquida do processo de pré-tratamento (licor).

A caracterização mássica do licor está apresentada na Tabela 16.

Tabela 15 – Massa e desvio padrão dos componentes quantificados no licor de pré-tratamento hidrotérmico para 10 e 15% de sólidos, 195°C 10 min. e 200 rpm. O balanço de massa refere-se à massa do componente em gramas por 100 g de BAG_{IN} pré-tratado, considerou-se a perda de 13,16% no volume da fração líquida ao final dos pré-tratamentos.

Pré-tratamento	10%		15%	
<i>Componentes</i>				
<i>Do</i>	<i>g: 100g BAG_{IN}</i>	<i>DP</i>	<i>g: 100g BAG_{IN}</i>	<i>DP</i>
<i>Licor</i>				
CLO	3,133	0,076	0,467	0,013
GLI	0,413	0,308	0,269	0,008
XLO	4,300	0,361	4,952	0,208
ARB	1,154	0,207	0,793	0,036
ART	15,916	0,375	14,396	0,846
<i>Inibidores Específicos</i>				
HMF	0,142	0,060	0,111	0,021
FUR	2,929	1,277	3,365	0,717
VAN	0,061	0,027	0,046	0,002
FER	0,051	0,001	0,023	0,027
PCO	0,051	0,001	0,062	0,042
LSA	3,533	0,217	4,839	0,355

BAG_{IN}, Bagaço in natura; CLO, Celobiose; GLI, Glicose; XLO, Xilose; ARB, Arabinose; ART, Açúcares Redutores Totais; HMF, Hidroximetilfurfural; FUR, Furfural; LSA, Lignina Solúvel em Ácido; VAN, Vanilina; FER, Ácido Ferúlico; PCO, Ácido p-Cumárico.

O gráfico da Figura 8 ilustra a quantidade dos componentes químicos da fração líquida em termos de concentração.

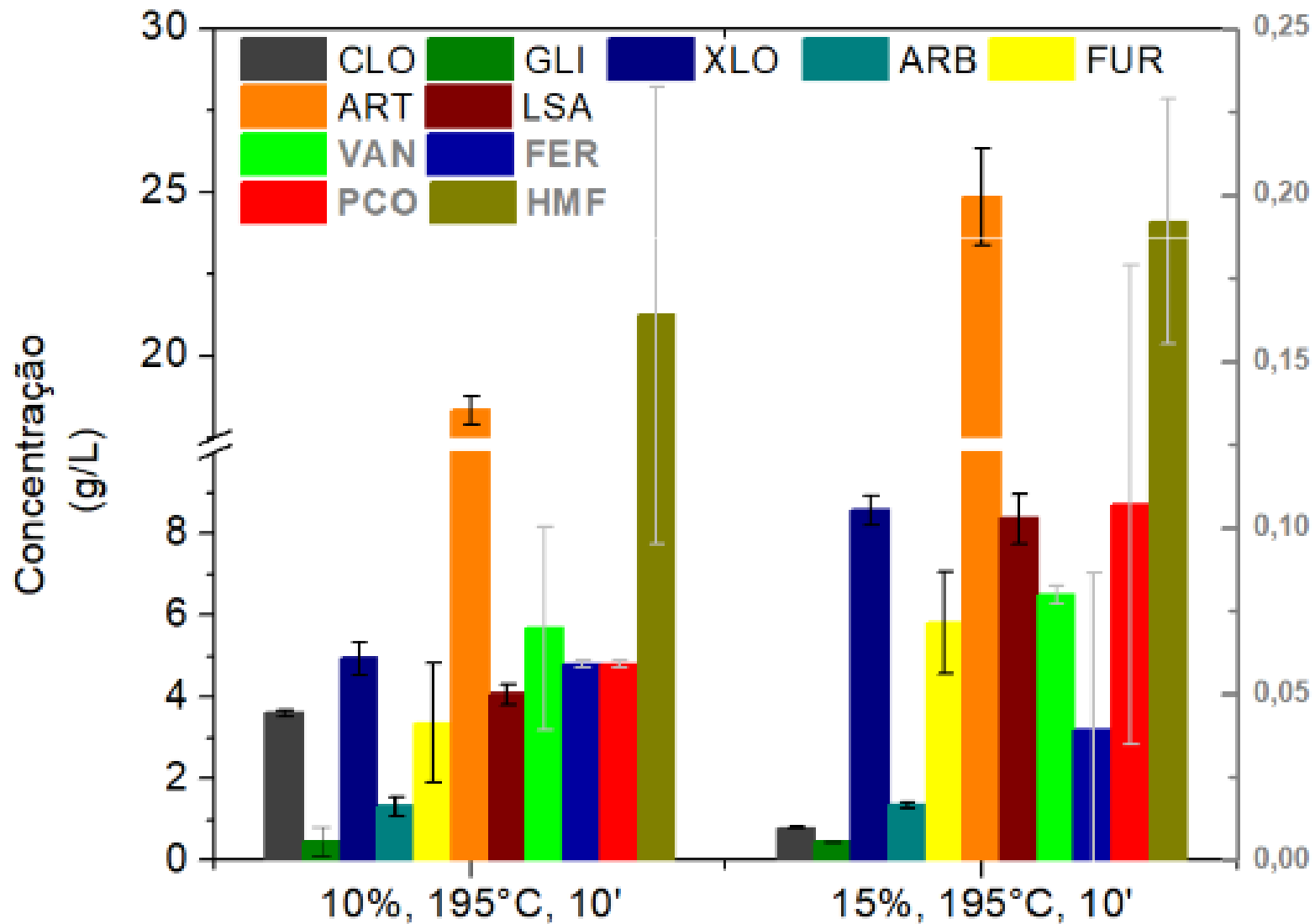


Figura 8- Concentração de celobiose (CLO), glicose (GLI), xilose (XLO), arabinose (ARB), açúcares redutores totais (ART), hidroximetilfurfural (HMF), furfural (FUR), vanilina (VAN), ácido ferúlico (FER), ácido p-cumárico (PCO) e lignina solúvel em ácido (LSA) para o tratamento hidrotérmico (195°C, 10 min. e 200 rpm) com diferentes cargas de sólidos (10 e 15%, m:m).

O pré-tratamento degradou a estrutura da lignocelulose em açúcares, ácidos orgânicos, furaldeídos e compostos fenólicos. A composição química do licor apresentou concentrações de $\approx 6 \text{ g / L}$ e $\approx 8 \text{ g / L}$ para FUR e LSA, respectivamente. Por outro lado, HMF e outros fenólicos monoméricos apresentaram concentrações abaixo de $0,2 \text{ g/L}$.

Os dados evidenciam ainda que houve maior concentração de inibidores solúveis no licor proveniente do pré-tratamento realizado com teor de sólidos de 15% do que no de 10% (Figura 8). Conseqüentemente, dado que o volume de licor retido no bagaço (estimado pela umidade) foi igual para ambos os pré-tratamentos, há maior quantidade de inibidores a serem removidos pela lavagem no bagaço hidrotérmico proveniente do processo com 15% sólidos (Tabela 16). Ao considerar a viabilidade técnica, o impacto da remoção de inibidores solúveis na lavagem torna-se mais significativo na hidrólise e na fermentação para o BAG_{LHW} pré-tratado com 15% do que 10% de sólidos. Justifica-se esta escolha, pois a alta concentração destes compostos está associada diretamente ao grande impacto negativo dos contaminantes nos processos bioquímicos envolvidos durante a produção do bioetanol [7, 10].

Embora a especificidade da molécula e sua concentração determinem o impacto negativo do inibidor na hidrólise enzimática ou na fermentação [7, 8, 135], o efeito global na produção de EtOH 2G foi governado pela sinergia dos compostos solúveis no licor. Nesse contexto, avaliar a formação de furaldeídos e compostos fenólicos no licor em termos de solubilização de carboidratos também faz-se necessário. A caracterização química das entradas e saídas da unidade de pré-tratamento, bem como suas condições operacionais foram resumidas na Tabela 17.

Tabela 16- Parâmetros, condições operacionais e composição química do processo de pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar.

<i>Parâmetros e Condições de Operação</i>				
Características do Processo	Entrada	Saída	Unidades	
Pressão	1	14	Bar	
Temperatura	28	195	°C	
Massa seca de material lignocelulósico	100	76.2	Gramas	
Umidade	10 – 15	73.6	% (m:m)	
Carga de sólidos	15		% (m:m)	
Perda da fração líquida por evaporação (Licor)	-	13.2	% (v:v - T~26°C)	
<i>Composição mássica da fração sólida</i>				
Componentes	BAG_{IN}	BAG_{LHW}	% (m:m)	
Glucano	46,460 ±1,560	52,810 ±2,520		
Xilano	16,010 ±0,030	2,840 ±0,130		
Arabinano	2,190 ±0,020	ND		
Lignina Solúvel em Ácido (LSA)	3,850 ±0,190	1,750 ±0,190		
Lignina Insolúvel em Ácido (LIA)	24,600 ±3,030	23,430 ±1,680		
Lignina Total	28,450 ±3,030	25,180 ±1,691		
Cinzas	0,680 ±0,160	0,800 ±0,050		
Extrativos Totais	14,970 ±2,140	31,270 ±1,860		
<i>Composição química da fração líquida (Licor)</i>				
Co-produtos derivados do material lignocelulósico	Concentração (g/L)	Massa³⁰ (g)	Fração de co-produtos solubilizados no pré-tratamento³¹ (%)	Carboidratos de referência
CLO	0,806 ±0,023	0,467 ±0,013	1,58 ³²	Glucano
GLI	0,464 ±0,013	0,269 ±0,008		Xilano
XLO	8,544 ±0,359	4,952 ±0,208	30,93	Arabinano
ARB	1,329 ±0,063	0,793 ±0,036	36,19	Glucano, Xilano, Arabinano
ART	24,866 ±1,461	14,396 ±0,846	22,26	Xilano, Arabinano
FUR	5,813 ±0,716	3,365 ±0,414	18,49	Glucano
HMF	0,192 ±0,037	0,111 ±0,021	0,24	
VAN	0,080 ±0,003	0,046 ±0,002	0,16	
FER	0,039 ±0,048	0,023 ±0,028	0,08	
PCO	0,107 ±0,072	0,062 ±0,042	0,22	Lignina Total
LSA	8,359 ±0,614	4,839 ±0,355	17,01	

Os valores de rendimento são expressos como uma média ± desvio padrão das triplicatas experimentais. A proporção mássica dos componentes foram a base dos cálculos de conversão, ganho e balanços de massa das simulações da biorrefinaria. ND: Não detectado.

³⁰ Massa do composto químico liberado no licor após o pré-tratamento de 100g de bagaço bruto.

³¹ Calculado pela razão entre a massa de cada subproduto derivado da biomassa no licor dividido pela massa total de carboidrato oriundo do BAG_{IN}.

³² Excepcionalmente neste caso, foram considerados dois subprodutos derivados do material lignocelulósico: CLO e GLI.

A lignina total teve 17% de sua estrutura solubilizada em ASL. A solubilização dos polissacarídeos da biomassa *in natura* (BAG_{IN}) em seus subprodutos derivados da degradação da lignocelulose também foi representativa, variando de 2 a 36%. Os polímeros de glucano, xilano e arabinano presentes no BAG_{IN} foram degradados em ART, FUR e HMF. Xilano e arabinano foram convertidos em quantidades expressivas de FUR. A solubilização, em massa, neste caso, atingiu quase 19% das estruturas poliméricas totais. Da mesma forma, as concentrações de XLO e ARB no licor representam 30% e 36% de solubilização de xilano e arabinano, respectivamente.

A análise técnica destes resultados no setor 2G da biorrefinaria 1G2G requer ainda o equacionamento estequiométrico das reações químicas de degradação dos complexos poliméricos da lignocelulose durante o pré-tratamento. Então, a Tabela 18 resume o principal conjunto de reações envolvidas no pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar e as respectivas conversões de acordo com os dados experimentais aferidos.

Tabela 17 –Conjunto de principais reações e conversões mássicas para o pré-tratamento hidrotérmico (195°C por 10 minutos a 200 rpm e 15% de sólidos) do bagaço de cana-de-açúcar.

Principais Reações e Condições de Operação (195°C, 10 min., 200 rpm)	Conversão (%)
<i>Celulose em glicose</i> $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	1,61
<i>Celulose em hidroximetilfurfural</i> $C_6H_{10}O_5 \rightarrow C_6H_6O_3 + 2H_2O$	0,35
<i>Celulose em outros compostos orgânicos</i> $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 12C_{0,5}HO_{0,5}$	0,86
<i>Hemicelulose em xilose</i> $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	10,61
<i>Hemicelulose em furfural</i> $C_5H_8O_4 \rightarrow C_5H_4O_2 + 2H_2O$	11,27
<i>Hemicelulose em outros compostos orgânicos</i> $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow 10 C_{0,5}HO_{0,5}$	25,66
<i>Lignina insolúvel (LIA) em solúvel (LSA)</i> $C_{10}H_{11,6}O_{2,9(S)} \rightarrow C_{10}H_{11,6}O_{2,9(L)}$	19,25

Embora apenas as principais reações químicas tenham sido listadas, salienta-se que uma vasta gama de reações pode ocorrer no pré-tratamento, dificultando a caracterização completa da fração líquida e a elucidação de todas as conversões envolvidas. A formação de compostos desconhecidos foram apresentadas simplificada pela conversão da celulose e hemicelulose em outros compostos orgânicos, bem como da lignina sólida (lignina insolúvel em ácido - LIA) em lignina líquida (lignina solúvel em ácido - LSA). As mudanças de conversão em relação a literatura foram pouco significativas e relacionam-se com a variabilidade do processo realizado em batelada e também com as características genéticas intrínsecas às biomassas utilizadas [57].

Em suma, os inibidores solúveis, bem como a lignina insolúvel residuais na biomassa têm grande impacto sobre a quantidade de enzima necessária para converter a celulose em glicose, aspecto crítico na viabilidade econômica do EtOH celulósico. Assim, após definir o pré-tratamento e as composições das

frações líquida e sólida, investigaram-se os protocolos de mitigação dos inibidores nas reações bioquímicas por: lavagem da biomassa e adição de proteína de sacrifício.

5.1.3. Lavagem da Biomassa

O bagaço pré-tratado foi lavado por dois protocolos distintos, que consideraram condições de operação brandas (LB) e severas (LS). A remoção dos subprodutos derivados da degradação da biomassa foi avaliada por curvas de lavagem. Alterações na morfologia da biomassa foram verificadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 9 mostra estes resultados.

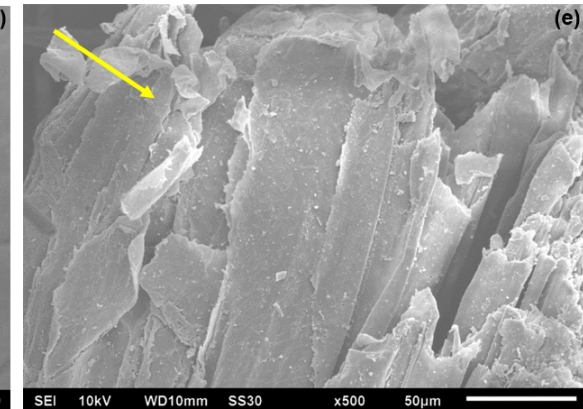
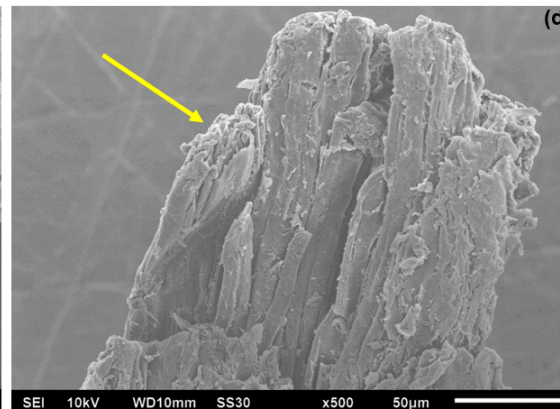
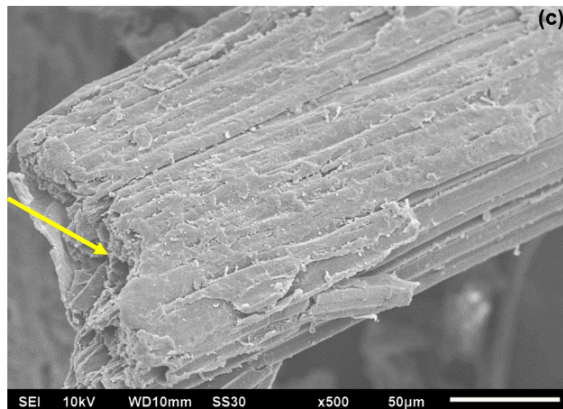
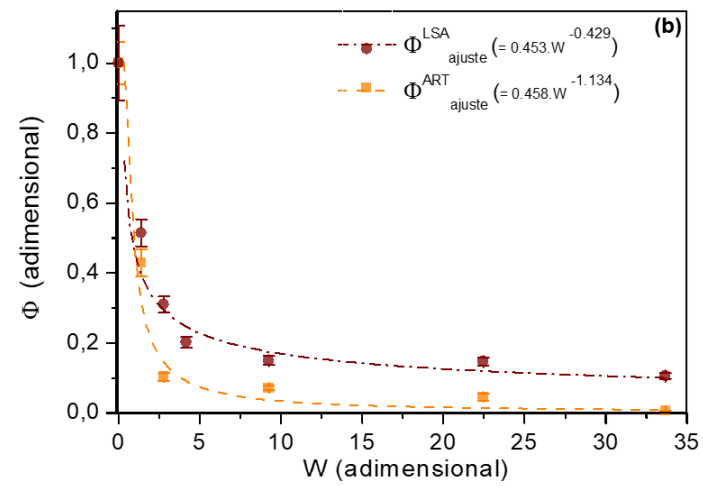
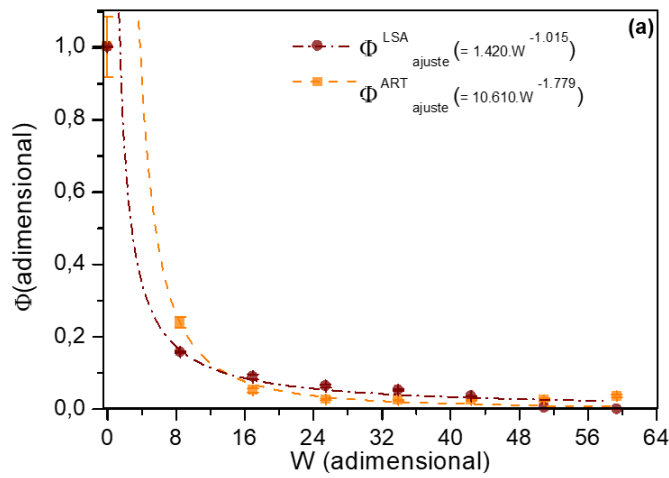


Figura 9- Curvas de lavagem e morfologia da biomassa lavada. Curvas de lavagem para condições de operação severas (a) e brandas (b) (eventualmente, os desvios padrão das triplicatas foram omitidos por símbolos). Morfologia da biomassa não lavada (BAG_{LHW}) (c), bem como lavada, considerando condições severas (BAG_{LS}) (d) e condições brandas (e) (BAG_{LB}) ($268,92$ e $9,67$ m^3 por tonelada de bagaço, respectivamente).

As curvas de lavagem sob condições de operação severa (Figura 9 -a) removeram mais LSA do que a branda (Figura 9 -b). As curvas de lavagem mostram que o processo de lavagem sob condições severas (LS) reduziu a concentração de LSA no licor residual da biomassa para 5% ($\Phi^{LSA} \approx 0,05$), enquanto a lavagem branda (LB) reduziu para 15% ($\Phi^{LSA} \approx 0,15$). A demanda total de água no fluxo de Φ_{ω} para lavagem branda deve ser destacada, pois foi quase 10 vezes menor do que no protocolo de condições severas (29,02 e 268,92 m³ H₂O /tonelada de bagaço hidrotérmico, respectivamente).

A caracterização do bagaço de cana após o processo de lavagem também foi considerado (BAG_{LB/LS}), conforme o apresentado na Tabela 19.

Tabela 18- Volume de água aplicado para remoção máxima de inibidores e composição de biomassa após cada processo de lavagem que antecedeu a hidrólise enzimática.

<i>Condições de Operação</i>		
Parâmetros	Severa	Branda
W_{total} (número de estágios)	59,37 (7)	33,68 (3)
pH _{final} (25°C) do filtrado	5,50	3,67
$V_{H_2O} / M_{BAG_{LHW}}$ (m ³ / ton.)	268,92	29,02
<i>Composição mássica da fração sólida (%, m:m)</i>		
Componentes	BAG_{LS}³³	BAG_{LB}²⁸
Glucano	64,37 ±2,48	52,92 ±1,92
Xilano	4,49 ±0,17	3,11 ±0,05
Arabinano	ND ³⁴	ND
Lignina Solúvel em Ácido (LSA)	1,94 ±0,05	1,72 ±0,02
Lignina Insolúvel em Ácido (LIA)	24,30 ±2,25	21,77 ±0,29
Lignina Total	26,24 ±2,25	23,49 ±0,29
Cinzas	0,33 ±0,01	0,62 ±0,04

³³ Os valores de rendimento são expressos como uma média ± desvio padrão das triplicatas experimentais.

³⁴ ND: Não detectado.

Quantitativamente, o desvio padrão da composição da biomassa lignocelulósica não indicou uma mudança expressiva na lignina total após a lavagem (LSA + LIA), conforme mostrado nas Tabelas 17 e 19. Considerando essas evidências, o equilíbrio entre lignina solúvel-insolúvel ($LIA_{(S)} \rightleftharpoons LSA_{(L)}$) não foi modificada significativamente após os processos de lavagem sob condições de condições operacionais brandas ou severas. Qualitativamente, imagens da MEV indicaram variações na morfologia do bagaço de cana hidrotérmico após os protocolos lavagem (Figura 9 (c), (d) e (e)). As fibras após LS tornaram-se mais compactadas do que antes, conforme o mostrado pelas setas da Figura 9 -d e -c. Por outro lado, após a LB, as fibras começaram a se separar e a ruptura da estrutura lignocelulósica pode ser claramente observada na região indicada na Figura 9 -e.

Neste contexto, a fim de analisar este efeito na remoção dos inibidores solúveis na produção do bioetanol, a biomassa processada foi hidrolisada e a fração C6 dos açúcares foram fermentados.

5.1.4. Mitigação de Inibidores nos Processos Bioquímicos

5.1.4.1. Lavagem da Biomassa

Após os processos de pré-tratamento e lavagem, a biomassa foi hidrolisada e, em seguida, os açúcares (C6) da fração líquida foram fermentados em EtOH (EtOH). O impacto da lavagem na produção de EtOH foi resumido na Figura 10.

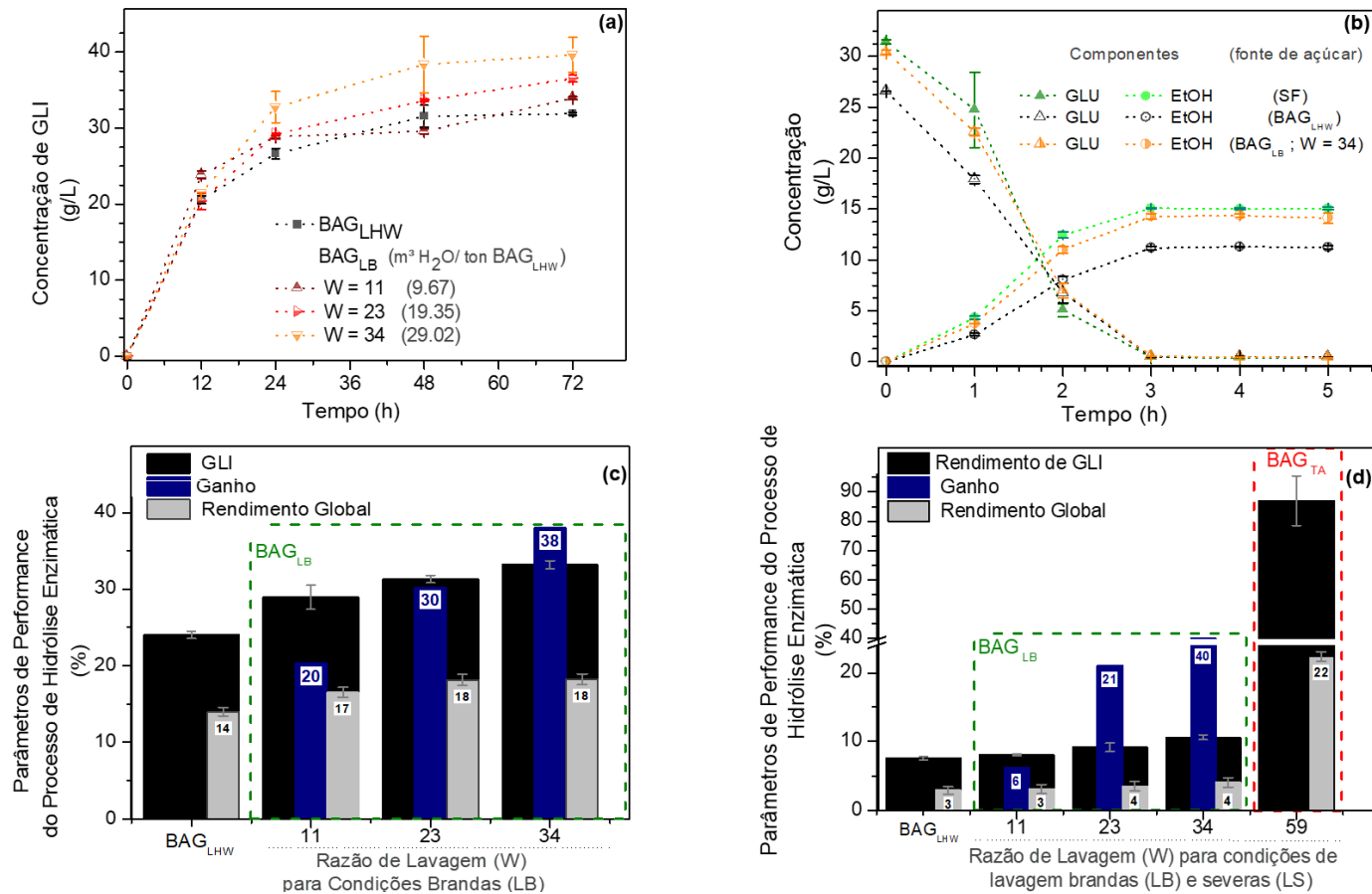


Figura 10- Impacto da lavagem nas reações bioquímicas da produção de EtOH 2G a partir do bagaço da cana-de-açúcar. (a) Tempo de hidrólise para o bagaço hidrotérmico (BAG_{LHW}) e lavado em condições brandas (BAG_{LB}) com 10 FPU / g de biomassa seca. (b) Perfil temporal da glicose e EtOH durante a fermentação após hidrólise de diferentes fontes de material lignocelulósico com 10 FPU / g de biomassa seca. Ganho e rendimento de GLI para celulose em glicose em hidrólise enzimática após 24 h com uma carga enzimática de (d) 10 e (c) 5 FPU / g de biomassa seca.

Uma mitigação eficaz do impacto prejudicial dos inibidores / desativadores solúveis de enzimas hidrolíticas foi observada após LB (Figura 10 (a)). Embora a taxa inicial de hidrólise não tenha sido significativamente afetada, os rendimentos de GLI foram impactados positivamente após 12h, quando a taxa de lavagem (W) aumentou de 11 para 34. Além disso, foi observada uma pequena influência no rendimento de EtOH na fermentação do hidrolisado proveniente do BAG_{LB}. O impacto positivo na fermentação C6 foi influenciado principalmente pelos maiores rendimentos de açúcar após a hidrólise enzimática. O desempenho deste processo pode ser analisado pela Figura 10 (b) e Tabela 20.

Tabela 19- Rendimento ($Y_{EtOH/GLI}$), produtividade (P) e eficiência (η_{EtOH}) do processo fermentativo do hidrolisado oriundo de celulose comercial (SF), bagaço lavado (BAG_{LB(W~34)}) e não lavado (BAG_{LHW}).

Material Celulósico	$Y_{EtOH/GLI}$ (g/g)	P (g/L. h)	η_{EtOH} (%)
SF	0,42 ±0,01	3,01 ±0,02	82,19
BAG _{LHW}	0,40 ±0,02	2,20 ±0,06	78,28
BAG _{LB(W~34)}	0,41 ±0,01	2,82 ±0,11	80,23

Os valores de rendimento são expressos como uma média ± desvio padrão das triplicatas experimentais.

O $Y_{EtOH/GLI}$, bem como a η_{EtOH} , foram aumentados em ±2,5%. A GLI inicial aumentou 30%, então o maior impacto foi em P, que aumentou + 30%. Conseqüentemente, a concentração de EtOH foi 26% maior para BAG_{LB(W~34)} do que para BAG_{LHW}.

O efeito do uso de diferentes cargas enzimáticas também foi avaliado, e os resultados estão nas Figura 10 -c e -d. A hidrólise de BAG_{LB(W~34)} foi influenciada de forma semelhante pelo processo de lavagem, para ambas as cargas enzimáticas (10 e 5 FPU / g BAG). A hidrólise enzimática foi melhorada, aproximadamente, 6 a 40% ao variar a taxa de lavagem (W) de 11 a 34. Para ambas as cargas enzimáticas, os rendimentos de GLI na hidrólise enzimática foram aprimorados em, aproximadamente, 40% se $W \approx 34$, alcançando em 24h, o mesmo rendimento de GLI produzido em 48h de hidrólise do bagaço não lavado (BAG_{LHW}) - uma redução equivalente a 50% no tempo de residência do reator. Por outro lado, a lavagem severa teve um efeito negativo

na catálise enzimática, uma vez que a hidrólise não ocorreu ao aplicar diferentes cargas de sólidos e enzimas após a LS.

Inesperadamente, a lavagem severa pareceu dificultar a ação do coquetel enzimático para as condições (fração de sólidos de 5 - 15% e concentração de enzimas de 5 - 10 FPU/ g BAG), mesmo tendo removido a maior quantidade de inibidores / desativadores solúveis de BAG_{LHW} ($\approx 95\%$; $(1 - \Phi^i) = 0,95$). No entanto, como mostra a Figura 10 (d), a hidrólise enzimática de BAG_{LS} foi viável após um tratamento alcalino. Resultado, este, que confirma o papel da lignina insolúvel remanescente no bagaço no desempenho negativo de enzimas mesmo que a caracterização química das biomassas hidrotérmicas não mostre alterações significativas após as lavagens (Tabelas 16 e 18). Estas evidências sugerem que a afinidade entre enzimas e lignina insolúvel pode ser modificada com o processo de lavagem.

Embora a interação lignina-enzimas seja um fenômeno complexo, está bem estabelecido que o impedimento estérico promovido pela lignina reduz o acesso de enzimas à fração celulósica. Espírito Santo e colaboradores (2018) [42] relataram que, embora o conteúdo total de lignina na biomassa permaneça praticamente constante após diferentes pré-tratamentos hidrotérmicos, alterações no arranjo espacial da lignina e as características de sua agregação molecular podem contribuir negativamente para o acesso de enzimas hidrolíticas aos carboidratos da celulose.

Nesse sentido, a distribuição de lignina na superfície do bagaço poderia ter sido alterada pelo procedimento de lavagem severa. Assim, a estrutura da lignina tornou-se mais propensa a bloquear o acesso das enzimas. Essa tornou-se uma hipótese viável, pois, como discutido anteriormente, alterações morfológicas na estrutura lignocelulósica foram observadas no MEV após os processos de lavagem (Figura 10 -d). Neste sentido, para elucidar as alterações morfológicas na biomassa da cana-de-açúcar, os espectros emissores de fluorescência de lignina e seus tempos de decaimento de fluorescência foram medidos a partir da microscopia confocal de varredura a laser (MCVL). As informações adquiridas mapearam o arranjo molecular da lignina na parede

celular do bagaço. A Figura 11 mostra os espectros emissores de fluorescência do bagaço hidrotérmico bruto, lavado e não lavado com água destilada.

As emissões normalizadas mostraram que a fluorescência vermelha (620–750 nm) aumentou após o pré-tratamento (Figuras 11 -a, -b e -c), indicando a deposição de gotículas de lignina e, conseqüentemente, a modificação da estrutura morfológica da biomassa[42]. Os materiais lignocelulósicos lavados apresentaram intensidade de emissão inferiores ao bagaço hidrotérmico, sendo esta característica mais significativa no bagaço lavado sob condições de operação severas. Esta evidência sugere que a distribuição da lignina pode ter sido alterada significativamente após a lavagem severa. Embora as intensidades de emissão diminuam após as lavagens, a análise dos tempos de vida foram inconclusivos na validação ou exclusão desta hipótese. Contudo, considerar a interferência das condições de operação da lavagem na estrutura da lignina ainda pode ser factível, porque, conforme discutido anteriormente, as imagens de MEV mostraram que há evidências de alterações morfológicas na estrutura lignocelulósica (Figuras 11 -c, -d e -e).

Por outro lado, a ligação não produtiva das celulasas à lignina pode ser afetada também por interações moleculares como ligações hidrofóbicas, eletrostáticas e/ou hidrogênio [77]. Então, o impacto negativo da lignina deve considerar ainda possíveis modificações das propriedades físico-químicas da biomassa que foi submetida às condições operacionais severas de lavagem (LS).

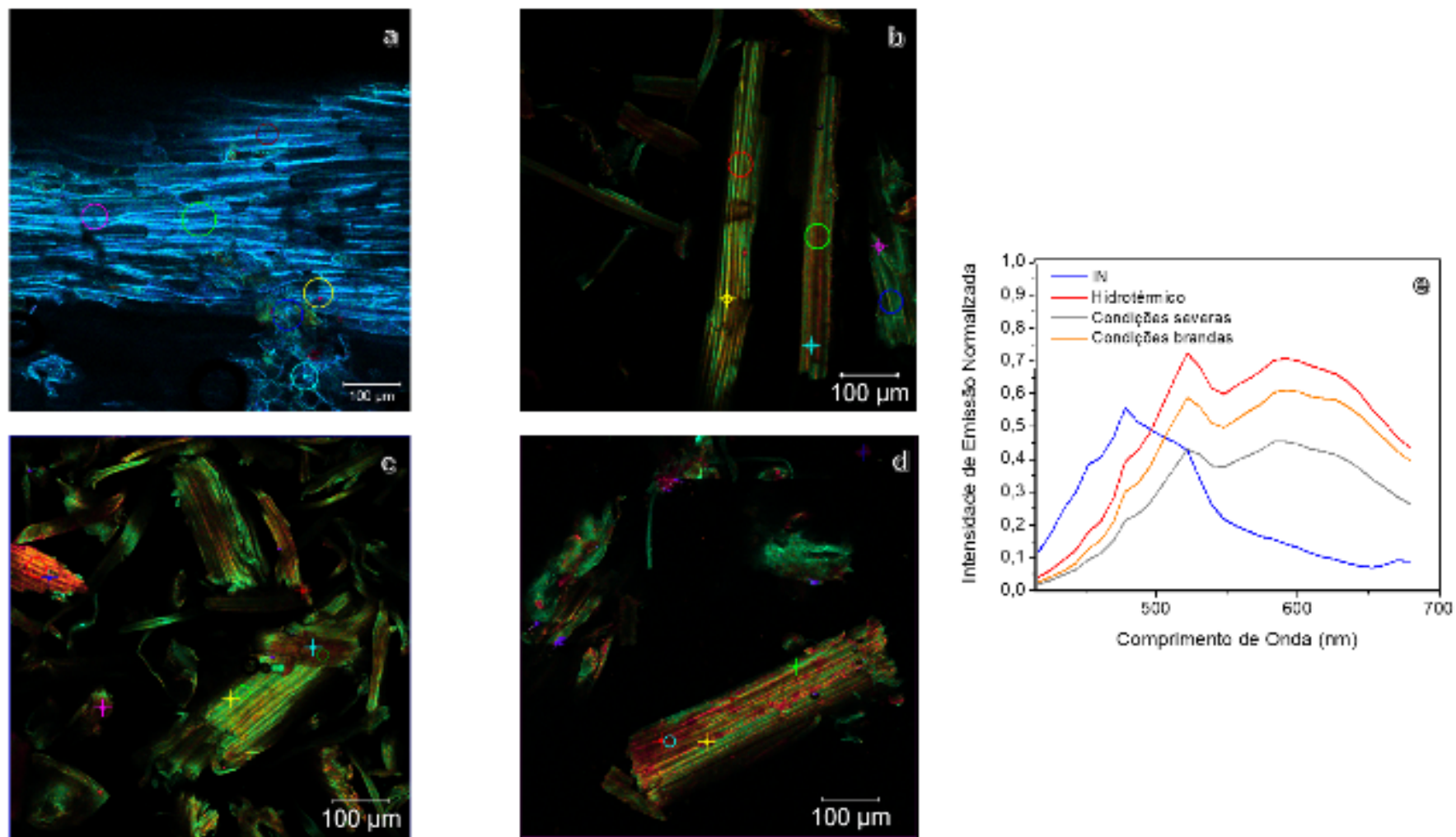


Figura 11- Emissão de fluorescência do bagaço *in natura*, hidrotérmicos lavados e não lavados a quente com água destilada (imagens MCVL). (a) BAG_{IN} , (b) BAG_{LHW} , (c) $LS_{(W\sim 60)}$ (235,31 m³ H₂O / tonelada de bagaço), (d) $LB_{(W\sim 11)}$ (29,02 m³ H₂O / tonelada de bagaço). (e) Espectros de emissão normalizados pelo valor médio máximo.

Em suma, o aumento no rendimento da hidrólise enzimática observado para BAG_{LB} deve ser atribuído não exclusivamente à remoção de lignina residual do bagaço hidrotérmico, mas também com alterações na superfície da biomassa. Esse resultado foi notável, uma vez que a lavagem sob condições operacionais brandas aprimorou as reações bioquímicas subsequentes, mas sob reações severas, elas foram prejudicadas. No caso da lavagem severa, o bloqueio da hidrólise enzimática causado por alterações na estrutura da lignina mostrou que há grande potencial de aplicação deste polímero no desenvolvimento de matérias hidrofóbicas. Na etapa fermentativa, os ganhos em produtividade de EtOH foram consequência direta de altos rendimentos no processo de sacarificação da biomassa.

Portanto, ajustar as condições operacionais corretas da unidade de lavagem torna-se essencial para a viabilidade técnica dos processos industriais.

5.1.4.2. Adição de Proteína de Soja e/ou Lavagem da Biomassa

Efeitos da mitigação da lignina solúvel e insolúvel na hidrólise

Os efeitos isolados e combinados dos processos de mitigação – lavagem de biomassa pré-tratada ($LB_{W\sim 34}$) e adição de proteína de soja (PS) - foram avaliados na hidrólise enzimática do bagaço de cana pré-tratado hidrotermicamente para verificar qual o processo de mitigação foi tecnicamente mais eficiente. O impacto das concentrações de inibidores solúveis nos processos de mitigação mencionados foi analisado através da realização de hidrólise enzimática em licor (L) e tampão (T), que continham, respectivamente, altas e baixas quantidades de furaldeídos, compostos fenólicos, bem como mono- e oligossacarídeos. Salienta-se que estes componentes do licor são os principais inibidores e desativadores das reações bioquímicas para conversão do bagaço em EtOH (processo 2G) [8, 18, 68].

Os gráficos da Figura 12 mostram o perfil temporal da concentração de glicose (GLI) para cada condição estudada.

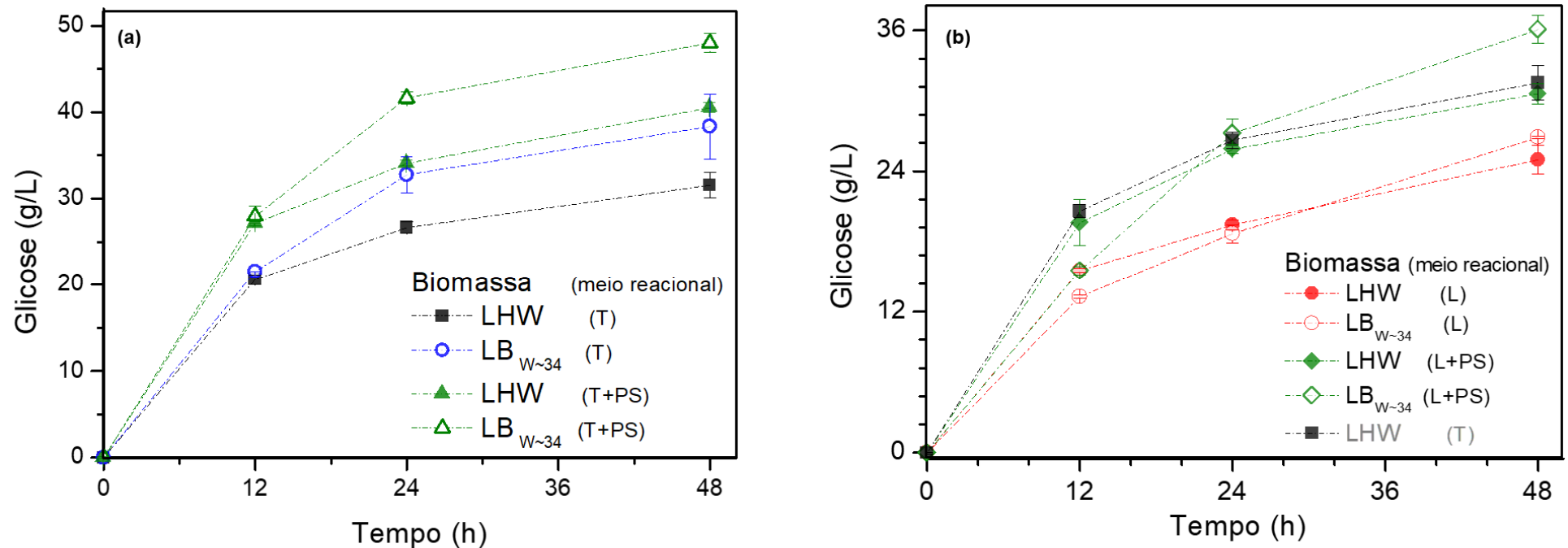


Figura 12- Perfil temporal para a concentração de glicose durante a hidrólise enzimática do bagaço de cana³⁵ para diferentes condições de operação: a primeira (a) com concentração de inibidores baixas (tampão, T) e a segunda (b) com alta concentração de inibidores solúveis (licor, L). Condições experimentais: 0 - 48h, pH = 5,0 a 50 ° C, 10 FPU/g de bagaço seco e 15% de sólidos com 12%³⁶ de proteína de sacrifício (massa de proteína de soja (PS): massa de bagaço hidrotérmico seco).

³⁵ O símbolo BAG_i foi omitido da legenda das Figura 12 -a e -b por fins estéticos, sendo que somente o subscrito (*i*) foi mencionado.

³⁶ Conforme o discutido na seção de Revisão Bibliográfica, a fração mássica de proteína de soja igual a 12% forneceu os melhores rendimentos de GLI, portanto somente esta condição de operação foi avaliada neste estudo.

Conforme as evidências experimentais, ficou claro que diferentes perfis de temporais de glicose foram observados para hidrólise realizada usando tampão e licor. A lavagem da biomassa e a adição de proteína de soja aumentaram os rendimentos de glicose para todas as condições realizadas no meio tamponado (Figura 12-a). As maiores concentrações de glicose foram obtidas quando a lavagem e a adição de proteína de soja foram combinadas ($BAG_{LB_{w=34}}(T + PS)$). A mitigação do impacto negativo dos inibidores solúveis por lavagem e da lignina insolúvel pela adição de proteína de soja na hidrólise em tampão ($BAG_{LB_{w=34}}(T + PS)$) rendeu 48,02 g / L de glicose, enquanto a amostra controle sem nenhum tratamento ($BAG_{LHW}(T)$) rendeu apenas 32,27 g / L após 48 h (54,56% e 36,67% de conversão de celulose, respectivamente). A glicose liberada para $BAG_{LB_{w=34}}(T + PS)$ foi até 17,8% maior do que aquelas obtidas somente pela lavagem ou adição de proteína. Curiosamente, o impacto positivo nas reações de hidrólise foi semelhante (às 48h) quando os processos de mitigação foram avaliados separadamente. Nestes casos, o aumento máximo no rendimento de glicose foi de ~27% após a lavagem ($BAG_{LB_{w=34}}(T) / BAG_{LHW}(T)$) e ~25% após a adição de proteína de soja ($BAG_{LHW}(T + PS) / BAG_{LHW}(T)$)

O aumento dos rendimentos de glicose durante a hidrólise nas condições $BAG_{LHW}(T + PS)$, $BAG_{LB_{w=34}}(T)$ e $BAG_{LB_{w=34}}(T + PS)$ permitiu a redução do tempo de reação em 50%, o que representa um resultado muito importante para a viabilidade econômica do processo. Após apenas 24 h de reação, a hidrólise do $BAG_{LB_{w=34}}(T)$ alcançou rendimentos de glicose semelhantes quando comparada à hidrólise do bagaço não lavado ($BAG_{LHW}(T)$) às 48h (~ 32 g/L). Da mesma forma, $BAG_{LHW}(T + PS)$ também proporcionou um rendimento de sacarificação mais rápido do que o cenário de referência ($BAG_{LHW}(T)$), alcançando em 12h o mesmo rendimento de glicose em 24h de reação de hidrólise do $BAG_{LHW}(T)$ (~ 27 g / L).

A eficácia da hidrólise enzimática em meio de licor foi prejudicada e não seguiu a mesma tendência de perfil de tempo de glicose após considerar o processo de mitigação equivalente em tampão. Como esperado, a hidrólise foi

severamente inibida na presença de licor (amostra controle na Figura 12 -b). A lavagem teve um efeito positivo, pois a hidrólise de $BAG_{LBW=43}$ (L + PS) atingiu os maiores rendimentos entre os cenários de licor. Esses tratamentos com o bagaço lavado levaram a um aumento de 54% na concentração de glicose quando comparada à hidrólise no meio licor com o bagaço não lavado (BAG_{LHW} (L)) por 48 h de reação. Além disso, os rendimentos de glicose obtidos para todos os tempos de sacarificação do bagaço não lavado na presença de proteína de soja (BAG_{LHW} (L + PS)) foram equivalentes aos obtidos pela hidrólise do bagaço utilizando tampão como meio de reação (BAG_{LHW} (T)). Mesmo utilizando uma concentração fixa de proteína de soja em todas as condições, a eficácia de cada cenário de mitigação foi altamente influenciada pelo licor ou meio tampão que apresentou diferentes concentrações de subprodutos derivados da lignocelulose como açúcares, furaldeídos e compostos fenólicos.

A Figura 13 mostra informações sobre as diferentes concentrações de sacarídeos e compostos fenólicos durante a hidrólise, a fim de ajudar na discussão dos perfis obtidos para as diferentes abordagens. A Figura 13-a mostra as concentrações de glicose (GLI), xilose (XLO), celobiose (CLO) e arabinose (ARB) após 48 h de reação. A Figura 13-b mostra a concentração média de fenólicos monoméricos medida durante a hidrólise (12, 24 e 48h). As concentrações de glicose (GLI) e fenólicos totais (FNT) no final da hidrólise foram comparados nas Figura 1- c e -d.

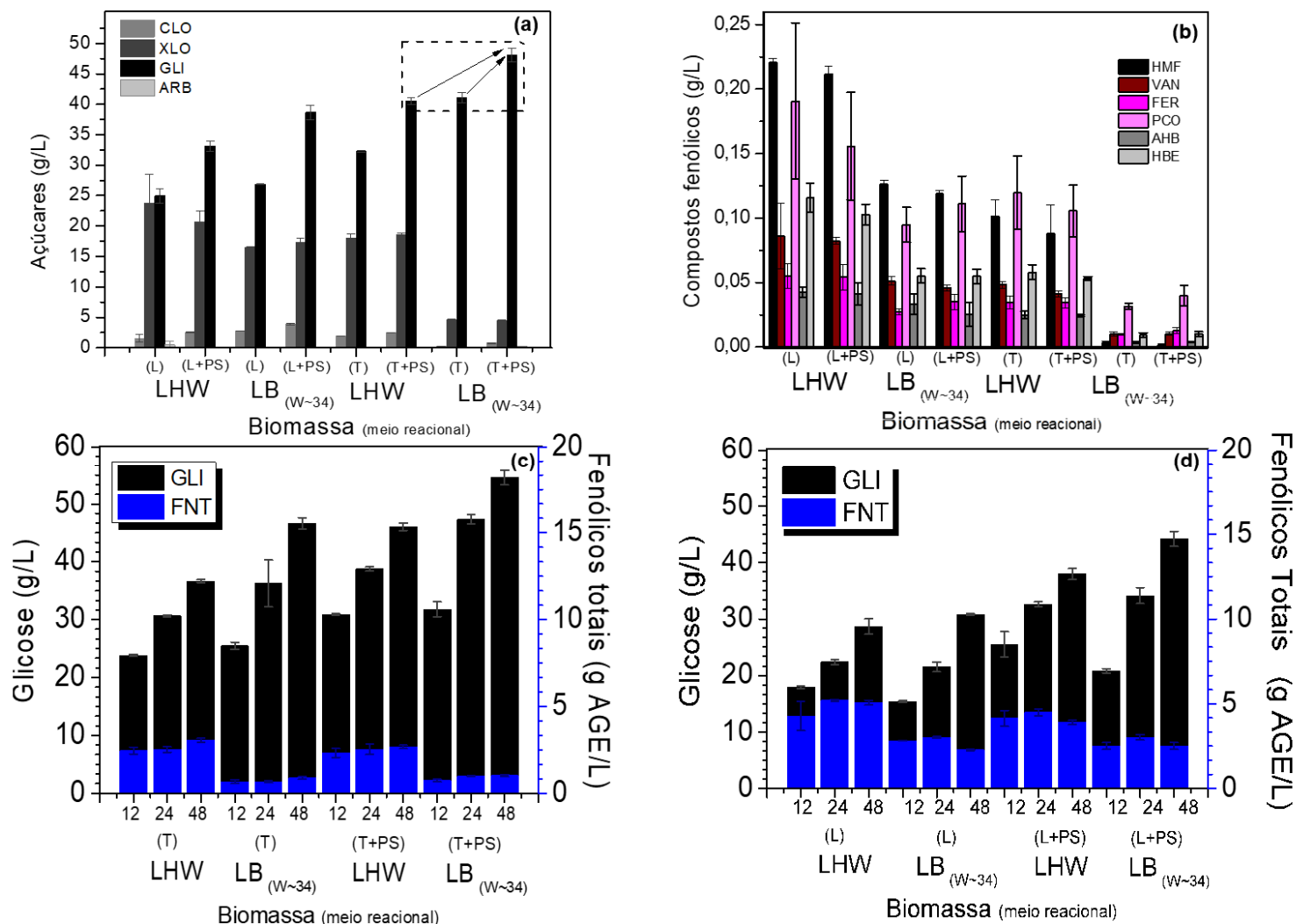


Figura 13- Açúcares e compostos fenólicos durante a hidrólise enzimática do bagaço de cana³⁷. A celobiose, xilose, glicose e arabinose produzem após 48 h de hidrólise (a). Concentrações de compostos fenólicos monoméricos (concentração média em 12, 24 e 48h) (b). Glicose e fenólicos totais durante a hidrólise enzimática realizada com tampão (c) e licor (d). O teste de Tukey aplicado nos dados de (c) e (d) mostrou, para 95% de nível de confiança, que as concentrações de fenólicos totais são constantes durante as reações de hidrólise.

³⁷ Condições experimentais: 10 FPU / g de biomassa, pH = 5,0 a 50 ° C e 15% de carga de sólidos.

Os dados experimentais mostraram que, conforme o esperado, houve menos compostos fenólicos (monoméricos e totais- FNT) quando se utilizou o bagaço lavado (Figura 13-b e -c). No caso da hidrólise realizada em tampão, a remoção dos inibidores por lavagem foi eficaz e a concentração média de FNT observada foi a mais baixa de todos os cenários. Quando o licor não foi usado, a concentração de açúcar diminuiu significativamente quando o bagaço foi lavado (-14% na concentração de XLO em $BAG_{LBW=34} / BAG_{LHW}$, por exemplo- Figura 13-a). Além disso, as concentrações de FNT variaram de $2,68 \pm 0,33$ g AGE / L em BAG_{LHW} (T) a $0,74 \pm 0,13$ g AGE / L em $BAG_{LBW=34}$ (T), o que representou uma redução de 72% (Figura 13-b). Da mesma forma, para a hidrólise realizada em licor com bagaço lavado, os FNT e a XLO também foram reduzidos em, aproximadamente, 43 e 30% ($BAG_{LHW} / BAG_{LBW=34}$ (L)). Concomitantemente à diminuição da concentração de inibidores solúveis, os rendimentos de glicose melhoraram nesses cenários.

Mesmo quando apenas a proteína de soja foi adicionada, a concentração de FNT reduziu em 23% para a hidrólise no licor (BAG_{LHW} (L) / (L + PS)). Embora menos expressivo, o mesmo fenômeno foi observado para a reação no tampão. No entanto, apesar da menor concentração de FNT, a hidrólise do bagaço lavado com o licor (L) não aumentou significativamente os rendimentos de glicose ($BAG_{LBW=34}$ (L)/ BAG_{LHW}).

Os resultados apresentados sugeriram que nenhum mecanismo de hidrólise enzimática se destacou após os processos de mitigação. Ou seja, a hidrólise enzimática não foi governada exclusivamente por um mecanismo de catálise enzimática, mas sim pela sinergia entre os efeitos de adsorção improdutiva, desativação enzimática, inibição reversível competitiva e não-competitiva. Nesse sentido, uma discussão mais aprofundada sobre a cinética enzimática fez-se necessária para elucidar quais mecanismos foram mais representativos durante os processos de mitigação de inibidores.

Taxa de formação da glicose: evidências e hipóteses

Os resultados mostraram semelhanças entre a lavagem e a adição de proteína de soja, indicando que o efeito de adsorção improdutivo e impedimento estérico de lignina insolúvel são equivalentes ao efeito de inibição /desativação de enzimas causada pela presença de inibidores solúveis no processo de hidrólise. Além disso, seus efeitos foram aparentemente independentes, visto que a contribuição no aumento da conversão de hidrólise foi somado se os dois processos de mitigação são considerados concomitantemente (como mostrado para o $BAG_{LBW=34}(T + PS)$).

Os efeitos positivos por lavagem de biomassa ou adição de proteína aplicados isoladamente são consistentes com os relatados na literatura para hidrólise de biomassa em tampão. Por exemplo, Brondi e colaboradores [5, 25] observaram que a adição de proteína de soja também permitiu a redução do tempo de reação mantendo o mesmo rendimento de sacarificação do controle para a hidrólise do bagaço de cana explodido a vapor e pré-tratado hidrotermicamente. Atualmente, a adição de proteína de soja está associada apenas à redução da ligação improdutivo de celulasas à lignina [5, 25, 87] e nenhum outro mecanismo foi reportado. Por outro lado, no caso da biomassa lavada, a remoção de licor da biomassa mitiga a inibição e desativação de enzimas causada principalmente por compostos fenólicos [7, 85]. Porém, os possíveis mecanismos que prevalecem sob diferentes concentrações de inibidores ou na combinação dos dois processos de mitigação (lavagem e adição de proteína de soja) ainda precisam ser compreendidos. Neste sentido, peculiaridades dos processos nas diferentes condições de hidrólise foram analisados a partir da variabilidade da taxa de formação de açúcar.

Os dados relatados na Tabela 21 mostraram que a adição de proteína de soja no meio de reação (tampão ou licor) aumentou a taxa inicial de produção de glicose (V_0) tanto para o bagaço lavado quanto para o não lavado.

Tabela 20– Velocidades iniciais (V_0) e finais (V_f) durante a hidrólise enzimática.

Gradiente	Condição de Operação*	Inclinação ³⁸ (\mp DP)	R ²
$V_0 = \frac{d[GLI]}{dt} \Big _{12h}$	LHW (T)	1,75 ^A \mp 0,01	1,000
	LB _(W~34) (T)	1,87 ^A \mp 0,02	1,000
	LHW (T+PS)	2,27 ^B \mp 4,03 E-3	1,000
	LB _(W~34) (T +PS)	2,33 ^B \mp 0,04	0,999
	LHW (L)	1,29 ^C \mp 0,01	1,000
	LB _(W~34) (L)	1,11 ^C \mp 4,68 E-3	1,000
	LHW (L+PS)	1,63 ^A \mp 0,08	0,991
	LB _(W~34) (L +PS)	1,29 ^C \mp 0,01	1,000
$V_f = \frac{d[GLI]}{dt} \Big _{24-48h}$	LHW (T)	0,22 ^D \mp 0,01	0,996
	LB _{W~34} (T)	0,30 ^D \mp 0,03	0,964
	LHW (T+PS)	0,27 ^D \mp 0,02	0,983
	LB _(W~34) (T +PS)	0,26 ^D \mp 0,03	0,930
	LHW (L)	0,23 ^D \mp 0,03	0,916
	LB _(W~34) (L)	0,34 ^E \mp 0,02	0,981
	LHW (L+PS)	0,20 ^D \mp 0,02	0,939
	LB _(W~34) (L +PS)	0,37 ^E \mp 0,05	0,939

*O símbolo BAG_i foi omitido da legenda por fins estéticos, sendo que somente o subscrito (i) foi mencionado.

A variação de V_0 excluiu a hipótese de que a adição de proteína de soja na hidrólise tivesse mitigado a inibição competitiva reversível durante a reação enzimática em tampão, situação em que o V_0 deve ser constante [136]. A melhora na taxa inicial de formação de glicose foi em torno de 30% para toda a hidrólise realizada em tampão com proteína de soja (ao comparar BAG_{LHW} (T + PS) / (T) e BAG_{LB_{W=34}} (T + PS) / (T)). O perfil de concentração de glicose-tempo (Figura 12(a, b)) e o teste de Tukey (Tabela 20) mostraram que as taxas iniciais de BAG_{LHW} (T + PS) e BAG_{LB_{W=34}} (T + PS) foram estatisticamente equivalentes, embora divergissem de BAG_{LHW} (T). Curiosamente, o processo de lavagem não afetou a interação entre proteína de soja e biomassa durante as primeiras 12h da reação de hidrólise em tampão, que continha baixas quantidades de contaminantes oriundos do licor.

³⁸O teste de Tukey com 95% de confiança mostrou quais velocidades (V_0 e V_f) são iguais durante as reações de hidrólise para cada cenário estudado.

Inesperadamente, em cenários de licor, o V_0 do $BAG_{LHW} (L)$ foi igual à $BAG_{LBW=34} (L + PS)$, enquanto $BAG_{LHW} (L + PS)$ e $BAG_{LBW=34} (L + PS)$ divergiram. Houve um aumento de, aproximadamente, 30% no rendimento de glicose na hidrólise do bagaço não lavado ($BAG_{LHW} (L) / (L + PS)$) na Figura 12 -b). Porém, para a hidrólise do bagaço lavado, o aumento de V_0 foi menor, sendo de ~16% (Tabela 21). Essas observações podem derivar de dois fatores: primeiro, as mudanças na concentração de açúcares provocadas pela lavagem e, segundo, pela eficácia da proteína da soja em mitigar a adsorção improdutivo no bagaço lavado.

A primeira consideração sugere que ligeiras diminuições nas concentrações de mono-/oligossacarídeos podem ser a causa das baixas taxas iniciais que eram evidentes nos cenários de licor da Figura 12 -b (Tabelas do Apêndice A mostram a remoção de açúcares em filtrados de lavagem). Embora a ação da proteína de soja sobre a lignina insolúvel seja claramente relatada na literatura [5, 22, 87], sua atividade com relação a contaminantes solúveis não pode ser um mecanismo descartado. Considerando este último fenômeno, a proteína de soja pode estar possivelmente atuando para mitigar a desativação enzimática [7, 8, 18] ou uma inibição reversível não competitiva [6, 67-69, 136-138].

Por outro lado, embora a concentração de proteína de soja tenha sido a mesma em todos os experimentos, a taxa de formação de glicose mudou suavemente na presença do licor após a lavagem, conforme mostrado na Figura 12-b e Tabela 21. Este efeito pode ser atribuído à eficácia de adsorção improdutivo (mudanças nos locais de adsorção da enzima-lignina), que foi prejudicada após a lavagem da biomassa ($BAG_{LBW=34} (L + PS)$). Nesse caso, com a retirada da lignina solúvel, o processo de lavagem pode ter favorecido a precipitação de componentes não polares do licor na superfície da biomassa (He *et al.* 2018), visto que o seguinte foi observado: $\frac{V_{0,BAG_{LHW} (L + PS)}}{V_{0,BAG_{LHW} (L)}} >$
 $\frac{V_{0,BAG_{LBW=34} (L + PS)}}{V_{0,BAG_{LBW=34} (L)}}$. Como resultado, uma estrutura semelhante à da lignina pode ter se formada, o que favoreceu a adsorção improdutivo do complexo enzimático no bagaço lavado e, conseqüentemente, reduziu as taxas iniciais de hidrólise.

Além disso, o impacto V_f após a lavagem também foi diferente para as condições de hidrólise em licor e tampão, mesmo quando as concentrações de FNT na hidrólise tenham sido reduzidas. Esse comportamento era esperado, dada alta concentração de inibidor no licor. A hidrólise do bagaço lavado aumentou o rendimento da reação bioquímica e esse efeito foi evidente na taxa de glicose no final do ensaio (V_f) das amostras $BAG_{LBW=34}$ (L) e $BAG_{LBW=34}$ (L + PS). Estatisticamente, a diminuição da concentração de FNT pode ter influenciado a V_f , conforme demonstrado na Tabela 21 e ilustrado na Figura 12-b. O comportamento desta curva mostrou uma tendência de aumento dos rendimentos de GLI no cenário $BAG_{LBW=34}$ (L) que ultrapassou o rendimento de GLI do cenário de BAG_{LHW} (L) após 48 h de reação. Para essas situações, o aumento de 48% em V_f pode estar ligado à ação sinérgica de celulasas e outras enzimas, como monoxigenases de polissacarídeo lítico (LPMOs).

De acordo com Müller e colaboradores [116, 139], o coquetel enzimático Cellic™ CTEC2 contém não apenas celulasas e hemicelulasas, mas também ~ 15% (g enzima /g de proteína) de LPMOs. A oxidação da matriz cristalina da celulose por LPMOs leva à formação de células-oligo-sacarídeos, o que facilita a ação das celulasas e pode estar relacionado à melhora do V_f durante a hidrólise enzimática do bagaço lavado. Müller *et al.* [139] relataram que a biomassa lavada ainda contém potencial de redução acessível aos LPMOs. No entanto, sua capacidade de doação de elétrons foi reduzida após a lavagem e, assim, os autores justificaram que o aumento dos rendimentos de GLI deve-se à remoção de compostos do licor, o que resulta na mitigação da inibição e/ou desativação das celulasas durante a etapa de hidrólise [139].

Variações nas quantidades de FNT e monossacarídeos nas diferentes condições de hidrólise foram observadas. A redução dos inibidores solúveis (FNT e açúcares) por lavagem não alterou significativamente a taxa de formação de glicose (V_f , 48h) quando em tampão (Tabela 20 e Figuras 12-b e -c). Em contraste, em altas concentrações de inibidores solúveis (ou seja, no licor), variações em V_f devem ser destacadas. A influência combinada de inibidores (açúcares e FNT) no licor resultou em mudanças no V_f , que aumentou de $0,23 \pm 0,03$ em BAG_{LHW} (L) para $0,34 \pm 0,02$ g/ (L.h) em $BAG_{LBW=34}$ (L). Salienta-se que,

embora a inibição reversível de enzimas ocorra em altas concentrações de xiloligômeros ou açúcares simples [138, 140-143], os compostos fenólicos também exercem um impacto dominante na inibição e seus efeitos abrangem a desativação por ligação irreversível [18, 135]. Paralelamente, de acordo com a literatura, a remoção de contaminantes do licor por lavagem não beneficiou a atividade de LPMOs do coquetel Cellic™ CTEC2 [139]. Consequentemente, pode-se inferir que o processo de lavagem mitigou principalmente o impacto negativo dos fenólicos [7, 18, 69], seguido por oligo- / monossacarídeos na atividade / estabilidade da endo-glucanase, β -glucosidade, celobiohidrolase e xilanase [66, 138, 140, 143, 144].

Considerando a adição de proteína de soja, observou-se que V_f não se alterou significativamente (Tabela 20), embora a adição tenha reduzido as concentrações de FNT no tampão e (principalmente) no licor. Esses resultados levaram a duas hipóteses. A primeira foi que a PS e o FNT interagiram, alterando as afinidades entre as enzimas e o FNT e / ou a proteína da soja e o FNT, devido às diferenças na composição do meio. A segunda foi que os fenólicos precipitaram após a adição da proteína da soja, reduzindo sua concentração e, consequentemente, reduzindo o poder inibidor / desativador do contaminante solúvel.

Em suma, a evidência experimental mostrou que tanto a lavagem quanto a adição de soja mitigaram a inibição da enzima devido, provavelmente, à adsorção improdutiva em lignina insolúvel [5], desativação por compostos fenólicos [18, 68], inibição reversível competitiva por oligossacarídeos [144] e lignina insolúvel [145] e inibição reversível não competitiva por monossacarídeos [138] e compostos fenólicos [146].

5.2. IMPACTO TÉCNICO-ECONÔMICO

Os ganhos positivos observados no rendimento dos processos de hidrólise pela mitigação de inibidores tanto pelo processo de lavagem quanto pela adição de proteína de sacrifício foram promissores. Sendo assim, realizaram-se análises de investimento dos projetos que consideram estas unidades integradas à biorrefinaria 1G2G. Apesar da relevância de todos os cenários, no contexto

industrial, cenários mais simples podem ser úteis para verificar a viabilidade econômica da biorrefinaria 1G2G. Assim, esta etapa do trabalho traz análises das estratégias mais promissoras no âmbito técnico, ou seja, aquelas com maior eficiência na sacarificação enzimática da biomassa lignocelulósica. Na análise econômica dos projeto de investimento consideraram-se sete cenários: 1G₀, como referência; Biorrefinarias 1G2G sem lavagem considerando altos e baixos rendimentos de glicose na hidrólise enzimática, 1G2G₁ e 1G2G₂, respectivamente. Ademais, as biorrefinarias 1G2G com unidades de lavagem operando com baixa ($LB_1 / LB_{W\sim 3}$) e alta ($LB_2 / LB_{W\sim 34}$) razão de lavagem, bem como a sua combinação com a mitigação com proteína de sacrifício, operando com duas varrições de preço da proteína (LP₁ e LP₂). As estimativas econômicas foram comparadas às configurações convencionais 1G e 1G2G. A determinação da configuração mais rentável foi baseada no valor presente líquido (VPL), bem como nos custos relacionados à operação dos processos na biorrefinaria 1G2G. Os impactos técnicos e econômicos na biorrefinaria 1G2G foram apresentados para cada cenário nas seções subsequentes.

5.2.1. A Unidade de Lavagem da Biomassa no Complexo Industrial

Uma maneira de tornar as tecnologias 2G mais eficientes e, portanto, mais baratas, foi considerar o processo de lavagem combinado com a produção máxima de EtOH por hectare de cana colhida nas biorrefinarias 1G2G. A remoção do LSA (neste caso, representando a concentração de FNT) e dos furaldeídos (considerando nos balanços as concentrações de FUR e HMF) por lavagem melhorou a conversão da hidrólise e, conseqüentemente, poderia reduzir as despesas de EtOH celulósico nas biorrefinarias 1G2G. Nesse contexto, os principais insumos / produtos e resultados econômicos das biorrefinarias 1G2G com e sem lavagem de biomassa estão resumidos na Figura 14 (e no Apêndice B). O valor presente líquido (VPL), as despesas de capital e operacionais (CapEx e OpEx, respectivamente), bem como a fração de biomassa enviada para a produção de 2G-EtOH e a contribuição dos processos para o OpEx total são mostradas na Figura 14 (a) e (b), respectivamente. Além disso, a Figura 14 (c) comparou a configuração 1G com os cenários 1G2G_i e LB_i

para fluxos de água, etanol, vinhaça e o excedente de energia (vendida como energia elétrica).

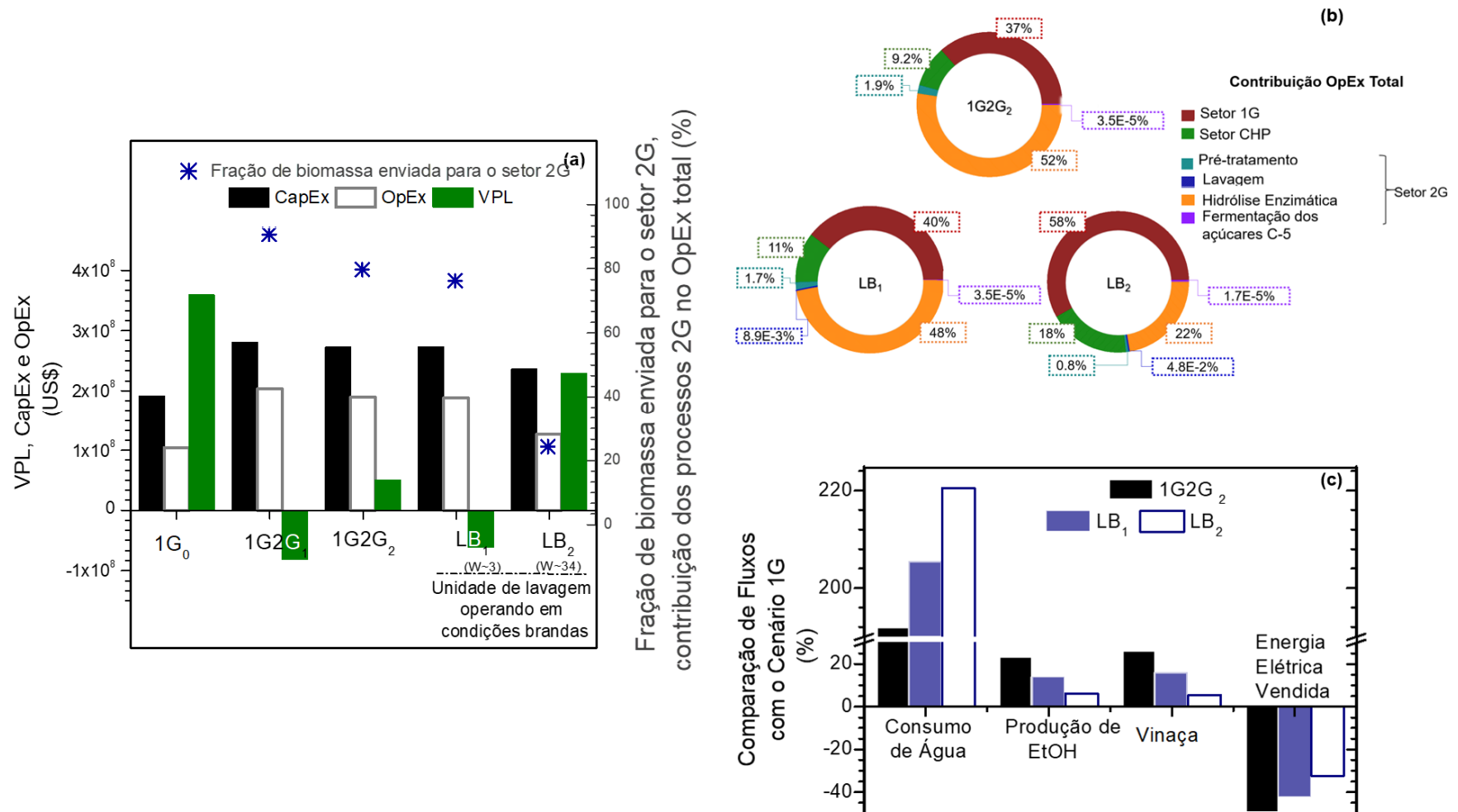


Figura 14 - Análise técnico-econômica (a), contribuição dos processos 2G no OpEx total (b) e comparação dos balanços de massa e energia dos cenários com a configuração 1G₀ (c). Foram avaliados quatro cenários: produção de EtOH de primeira geração (1G₀); biorrefinarias sem processo de lavagem, considerando 80 e 50% de conversão na hidrólise enzimática (1G2G₁ e 1G2G₂, respectivamente); e, finalmente, biorrefinarias com unidades de lavagem operando em condições brandas com razões de lavagem de 3 (LB₁) e 34 (LB₂). Especificações técnicas relevantes: fração de sólidos no reator de pré-tratamento igual a 15%, lavagem a quente realizada a 90 °C, hidrólise enzimática com 20 FPU /g de bagaço com 24h de reação (15% dos sólidos totais). Após evaporação da mistura de licor e filtrado, a mistura entra na fermentação C5 com a concentração final de 60 g /L de XLO (75% da conversão teórica foi considerada).

A biorrefinaria 1G2G com processo de lavagem branda apresentou o maior VPL para as biorrefinarias 1G2G - o cenário LB₂ na Figura 14 -a (W = 34). Embora a lavagem de biomassa no setor 2G exija mais água e energia para manter a unidade de lavagem operando com W = 34 a 90 ° C, o CapEx e o OpEx foram reduzidos em comparação aos cenários 1G2G. Como o OpEx da lavagem de biomassa estava relacionado ao custo da água, que foi pequeno –dado que a sua contribuição no OpEx total foi inferior a 0,5% (Figura 14 -b). Foi observado um aumento no VPL para LB₂ quando comparado a outros cenários de biorrefinarias 1G2G. Por outro lado, apesar da alta produção de EtOH no LB₂, o cenário 1G₀ continua sendo o projeto industrial mais lucrativo devido à eletricidade extra disponível para venda.

Uma pequena alteração nos rendimentos do processo de entrada em cada unidade de operação pode ter um grande impacto na lucratividade dos processos em larga escala. O potencial econômico das biorrefinarias estava intimamente relacionado à fração de biomassa enviada à produção de EtOH 2G, pois determinava a magnitude do processo, ou seja, quantidade de matéria-prima utilizada, tamanho do reator, consumo de água etc. Portanto, tornou-se essencial entender todo o processo integrado e o papel de cada unidade operacional no desempenho geral da biorrefinaria. A sinergia entre as unidades de processo pode ser elucidada pela análise do impacto da lavagem de biomassa no contexto das biorrefinarias 1G2G. O VPL nas biorrefinarias 1G2G considerando o projeto com lavagem (LB₂) foi maior do que sem este processo (1G2G₁ e 1G2G₂). A remoção de inibidores por lavagem melhorou o VPL, não apenas aumentando os rendimentos de GLI na hidrólise enzimática, mas também maximizando a produção de EtOH no processo de fermentação C5, que contém grandes quantidades de açúcares C5 devido à alta recuperação dos mesmos nos filtrados de lavagem. Por outro lado, a produção de EtOH não seguiu esse padrão e foi reduzida de 92,52 para 79,43 L/TC em 1G2G₂ e LB₂, respectivamente. A conversão estimada da hidrólise enzimática para os cenários 1G2G₁ e 1G2G₂ dificulta essa análise. Isso ocorre porque os projetos LB_i refletiam resultados experimentais enquanto as biorrefinarias 1G2G convencionais eram estimadas para uma perspectiva otimista, para evitar

obstáculos de convergência nas simulações de processos (consulte o Apêndice B).

Conseqüentemente, a interação entre os processos de biorrefinaria pode ser analisada alterando a taxa de lavagem (W) nos cenários LB_i : LB_1 ($W = 3$) e LB_2 ($W = 34$). A perda na produção específica de EtOH foi influenciada pela colaboração entre processos químicos (unidade EtOH 2G) e o sistema de cogeração (unidade de geração combinada de calor e energia, em inglês, “*Combined Heat and Power Plant*” - CHP). A unidade de lavagem exigiu alta energia e utilidades de processos para aquecer a água para alimentar a lavadora, bem como evaporar a mistura de licor e filtrados a montante da fermentação C5. Curiosamente, o impacto do consumo de água não influenciou negativamente a vazão da vinhaça.

A sustentabilidade do projeto para o LB_2 era realmente melhor do que para cenários sem processo de lavagem, se apenas o fluxo de efluentes fosse levado em consideração. O volume de vinhaça gerado no cenário com processo de lavagem (LB_2) foi aproximadamente 20% menor que nas demais biorrefinarias 1G2G (Figura 14 -b). Além disso, a geração de vinhaça foi comparável entre os cenários LB_2 e $1G_0$, apesar do aumento dos requisitos de taxa de fluxo de água, aproximadamente três vezes maior com a biorrefinaria 1G2G integrada à lavagem de biomassa (LB_2). O volume de vinhaça diminuiu, primeiro, porque a maior parte da água consumida para a remoção dos inibidores foi evaporada antes da fermentação dos açúcares C5 e o vapor da água não foi reciclado no processo. Além disso, foi necessário um alto desvio de bagaço para a unidade de CHP para garantir a lavagem a quente e, conseqüentemente, uma baixa fração de biomassa foi enviada para a planta 2G no cenário LB_2 . A energia adicional que estes processos demandaram impôs menor vazão de biomassa para o setor 2G, levando à produção extra de eletricidade disponível para venda, essencial para garantir a rentabilidade do cenário LB_2 .

Em poucas palavras, a perspectiva de viabilidade econômica do cenário LB_2 pode representar um avanço para a produção economicamente viável de EtOH em biorrefinarias 1G2G.

5.2.2. Unidades de Lavagem da Biomassa e Adição de Proteína de Sacrifício no Complexo Industrial

A sinergia da integração de ambas as estratégias de mitigação proporcionou uma biorrefinaria 1G2G lucrativa. Conforme mostrado na Figura 15-a, o cenário LP₁ (lavagem mais adição de proteína) apresentou um VPL positivo de ~ US\$ 9,16x10⁷ (se o custo da PS (PS_{custo}) for estimado em US\$ 1,50/kg). O excedente de eletricidade (monetizado na biorrefinaria) e a alta produção de etanol foram fatores que beneficiaram a viabilidade dos complexos industriais que consideram os processos mitigação acoplados. Tanto os custos de capital quanto os operacionais (CapEx e OpEx, respectivamente) foram menores nos cenários LP_i do que no 1G2G (Figura 15 -a).

A análise OpEx, mostrada na Figura 15 -b, demonstrou que a fração relativa aos custos operacionais de pré-tratamento e hidrólise enzimática no LP_i não superaram aqueles estimados para o cenário 1G2G. Enquanto que a fração de custos operacionais dos setores CHP (cogeração) e 1G foram mais representativos no OpEx total de LP do que para o cenário 1G2G.

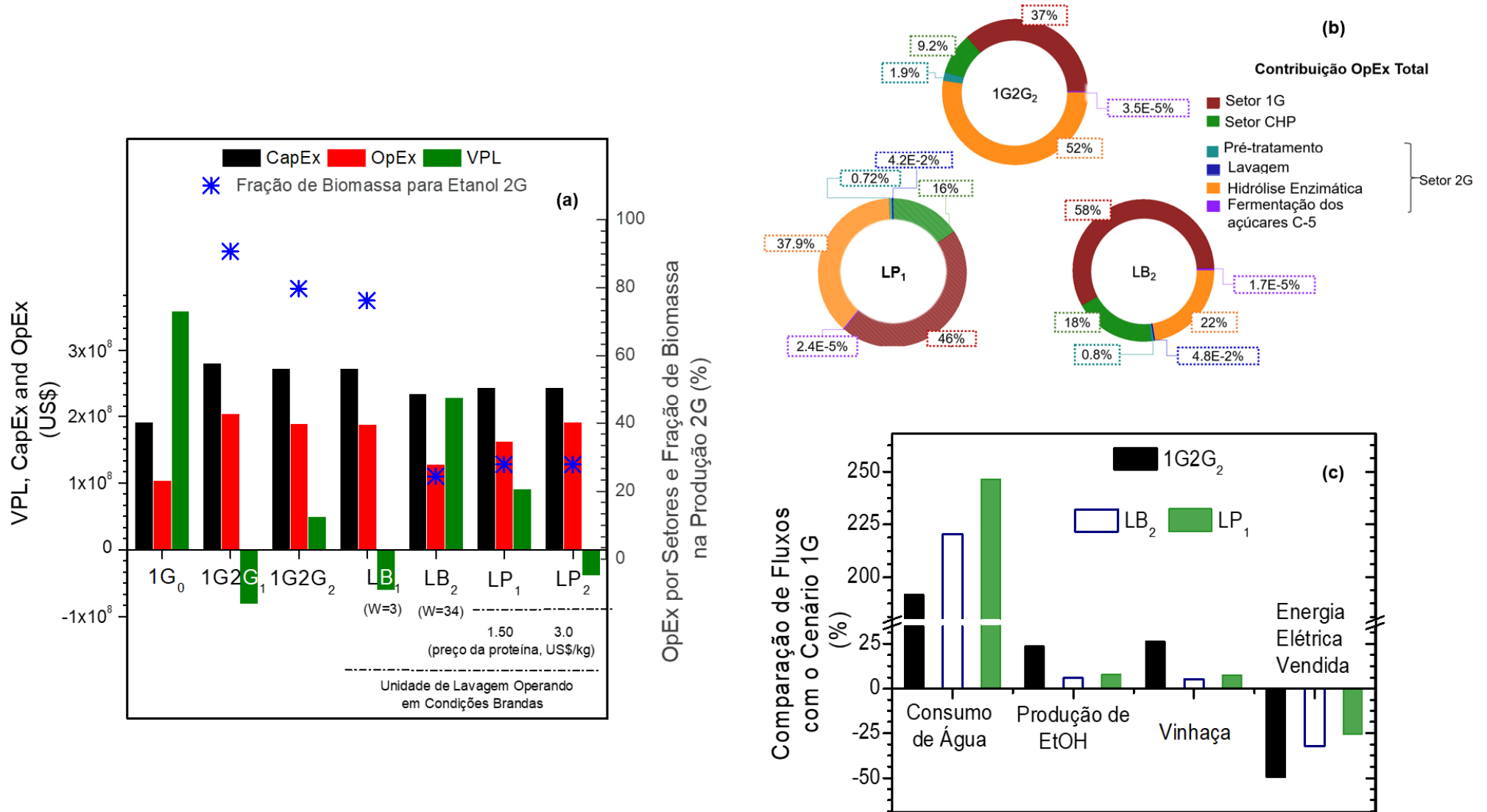


Figura 15- Análise técnico-econômica dos processos de mitigação de inibidores solúveis e insolúveis combinados. Indicadores econômicos (a) e aspectos técnicos para o complexo industrial (b). Especificações técnicas relevantes: fração de sólidos no reator de pré-tratamento igual a 15%, lavagem a quente realizada a 90 ° C, hidrólise enzimática com 20 FPU / g de bagaço com 24h de reação (15% dos sólidos totais). Após evaporação da mistura de licor e filtrado, o meio de fermentação entra na fermentação C5 com 60 g / L de XLO (75% da conversão teórica foi considerada).

O alto excedente de eletricidade e a baixa produção de etanol 2G aumentaram a viabilidade do cenário LP_i. A sinergia dos processos ao integrar as duas estratégias de mitigação não só melhorou a hidrólise enzimática, como foi mostrado com dados experimentais, mas também favoreceu o balanço energético nos processos da biorrefinaria 1G2G. As vazões de etanol, vinhaça e o excedente de eletricidade para LP_i permaneceram entre a produção de etanol tradicional (1G₀) e a configuração 1G2G_i, conforme o mostrado na Figura 15 -c. A queima do resíduo sólido da proteína de soja oriundo do reator enzimático proporcionou um excedente na venda de EE, além de promover o aumento na produtividade do etanol devido ao alto rendimento de glicose na etapa de hidrólise. Ganhos de 9,5% e 1,49% para a venda extra de eletricidade e bioetanol, respectivamente, foram verificados ao comparar os cenários LP_i com a biorrefinaria 1G2G integrada aos processos de mitigação operando separadamente (para a lavagem, corresponde o cenário LB₂) [25, 129]. Conforme discutido na seção anterior, o efeito no setor de CHP poderia ser atribuído ao alto desvio de biomassa para fornecer energia suficiente no sistema de biorrefinaria, o que levou a uma baixa fração de biomassa disponível na produção de etanol 2G para cenários LP_i (cerca de 28%). Salienta-se que a quantidade de biomassa no setor 2G foi definida pelo aumento da demanda de energia no cenário LP_i para manter a unidade de lavagem operando a 90°C, associada à maximização da produção de etanol por hectare de cana cultivado. Essa sinergia entre os processos foi essencial para o balanço de massa das biorrefinarias e, conseqüentemente, para o rendimento da produção de etanol. Curiosamente, a Figura 15 -c também mostrou que a produtividade do etanol estava claramente relacionada à geração da vinhaça. Essa evidência foi muito importante, pois demonstrou que, embora grandes quantidades de água fossem necessárias, a integração da unidade de lavagem ao complexo industrial da biorrefinaria não afetou negativamente a formação do efluente.

A análise técnica e econômica dos processos de mitigação associados à biorrefinaria 1G2G individualmente foram relatados na literatura. Somente a adição de proteína de soja também foi capaz de melhorar a produção de etanol e o excedente de bioeletricidade da indústria [25]. Porém, a análise econômica mostrou que a viabilidade em larga escala não foi alcançada para as condições

obtidas experimentalmente (12% m:m de proteína de soja, 15% m:m de bagaço de cana, 10 FPU / g de biomassa seca de enzima e 24h de reação), pois a adição de proteína de soja contribuiu para aumentos no CapEx e OpEx do complexo industrial [25]. No mesmo estudo, Brondi e colaboradores também sugeriram algumas metas de desempenho a serem alcançadas experimentalmente a fim de tornar a adição de proteína de soja economicamente viável no contexto de biorrefinaria. Um deles foi um rendimento mínimo de glicose de 80% com uma dosagem de enzima de 5,60 FPU /g de bagaço seco, uma carga de aditivo de 6% e uma carga de bagaço de 15% (m:m) no reator de sacarificação. É importante destacar que essa condição não foi alcançada experimentalmente neste trabalho, nem por Brondi *et al.* [25].

Por outro lado, a lavagem da biomassa após o pré-tratamento aumentou a viabilidade econômica da produção de etanol 1G2G em larga escala. Os parâmetros econômicos da biorrefinaria 1G2G demonstraram que a lavagem da biomassa foi uma estratégia economicamente competitiva para remover contaminantes solúveis após a etapa de pré-tratamento (LB₂). Entretanto, neste caso, o VPL relatado foi maior do que o obtido para a lavagem e adição concomitante de proteína de soja (LP₁), uma vez que custos extras (OpEx e CapEx) foram contabilizados para adição da proteína de sacrifício na hidrólise enzimática.

Em suma, a combinação da adição de proteína de soja e lavagem proporcionou um aumento de ~ 10% na produção de etanol quando comparado à configuração 1G com um VPL positivo no cenário LP₁, que não ultrapassou nem o cenário LB₂ nem o 1G₀. Esses resultados indicam que mitigar o impacto negativo da lignina solúvel e insolúvel por lavagem e adição de proteína foi uma configuração viável para a produção de etanol 2G.

5.3. IMPACTO TECNO-ECONÔMICO-AMBIENTAL

5.3.1. Análise do Ciclo de Vida (ACV)

Primeiramente, realizaram-se a análise do ciclo de vida (ACV) da produção de etanol e eletricidade nas biorrefinarias 1G2G. Alinhados com os resultados de impactos técnico e econômico, diferentes configurações de processos foram estudadas para as biorrefinarias 1G2G, incluindo a mitigação dos efeitos de inibidores e o processo de tratamento da vinhaça por biodigestão.

As configurações consideraram variações na carga de proteína e no consumo de água, bem como seu impacto no desempenho técnico-econômico e ambiental de acordo com os rendimentos de GLI de hidrólise enzimática. A integração da adição de proteína de soja ou lavagem de biomassa foram analisadas exclusivamente nos cenários P_{BDG} e $LB_{BDG\ i}$, respectivamente. A integração de ambas estratégias referem-se aos cenários $LP_{BDG\ i}$. Altas cargas de proteína foram aplicadas em P_{BDG} , $LB_{BDG\ 1,3}$, em que 12% (m: m) de proteína foram considerados, ao invés de 3% (w: w) que foi estimado no cenário $LB_{BDG\ 2}$. A taxa mássica de água na entrada da unidade de lavagem foi estimada para a diferentes remoções de inibidores para o processo sob condições de operação brandas. Assim, estimou-se a razão de lavagem (W) em, aproximadamente, 34 ($= V_{H_2O} / V_{BC^o}$) para todos os cenários, exceto para a configuração $LB_{BDG\ 2}$ em que W assumiu o valor de ~ 22. Os resultados do ACV estão mostrados na Figura 16.

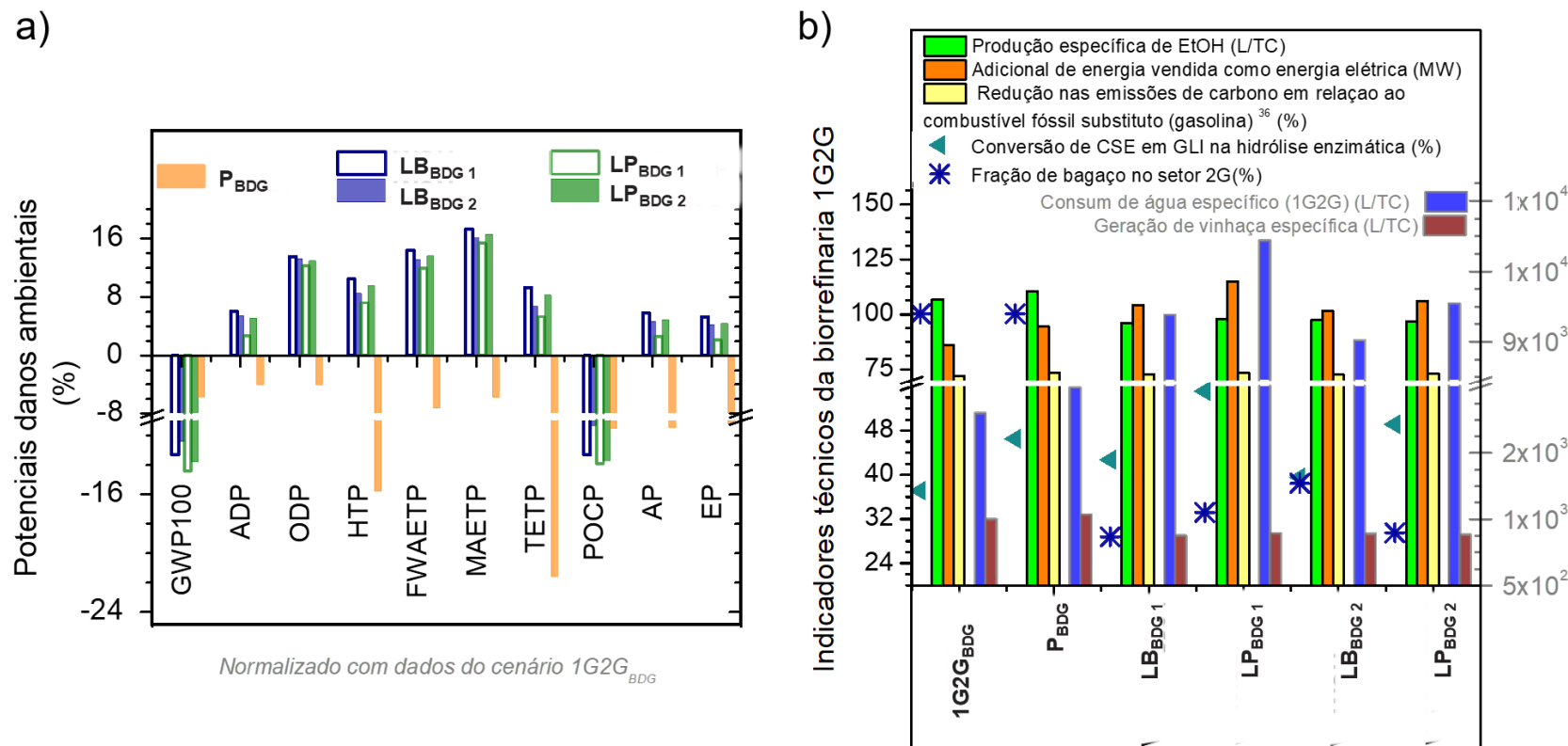


Figura 16 - Impacto ambiental com base na avaliação do ciclo de vida (ACV) da produção de EtOH para diferentes configurações das biorrefinarias 1G2G³⁹(a). Indicadores técnicos dos processos industriais (b)⁴⁰.

³⁹ Os índices de impacto ambiental foram normalizados e apresentados em porcentagem relativa. O efeito de cada impacto ambiental foi comparado com o cenários 1G2G_{BDG}. Para tal comparação, o aumento ou diminuição dos índices de cada categoria foi apresentado na forma de aumento ou diminuição percentual dos valores observados no cenário analisado em relação ao valor estimado para a biorrefinaria 1G2G_{BDG}. As pontuações de impacto ambiental não normalizadas foram apresentadas no Apêndice B. O LCIA considerou as respectivas categorias: depleção abiótica (ADP); potencial de acidificação (AP); potencial de eutrofização (EP); potencial de aquecimento global (GWP100); destruição da camada de ozônio (ODP); potencial de toxicidade humana (HTP); potencial de ecotoxicidade aquática da água doce (FWAETP) e; potencial de ecotoxicidade terrestre (TETP).

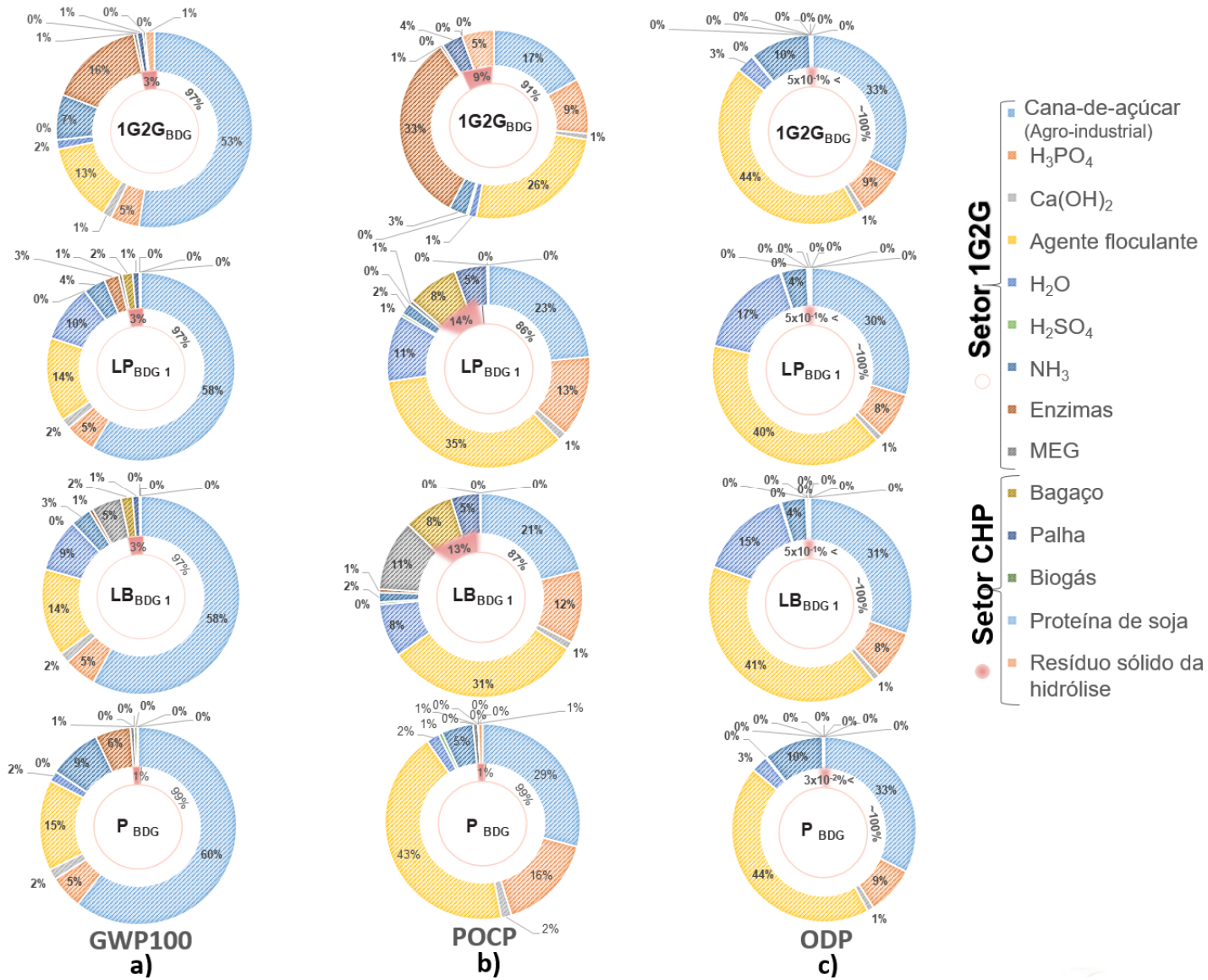
⁴⁰ Nota de eficiência energético-ambiental (%) [102]

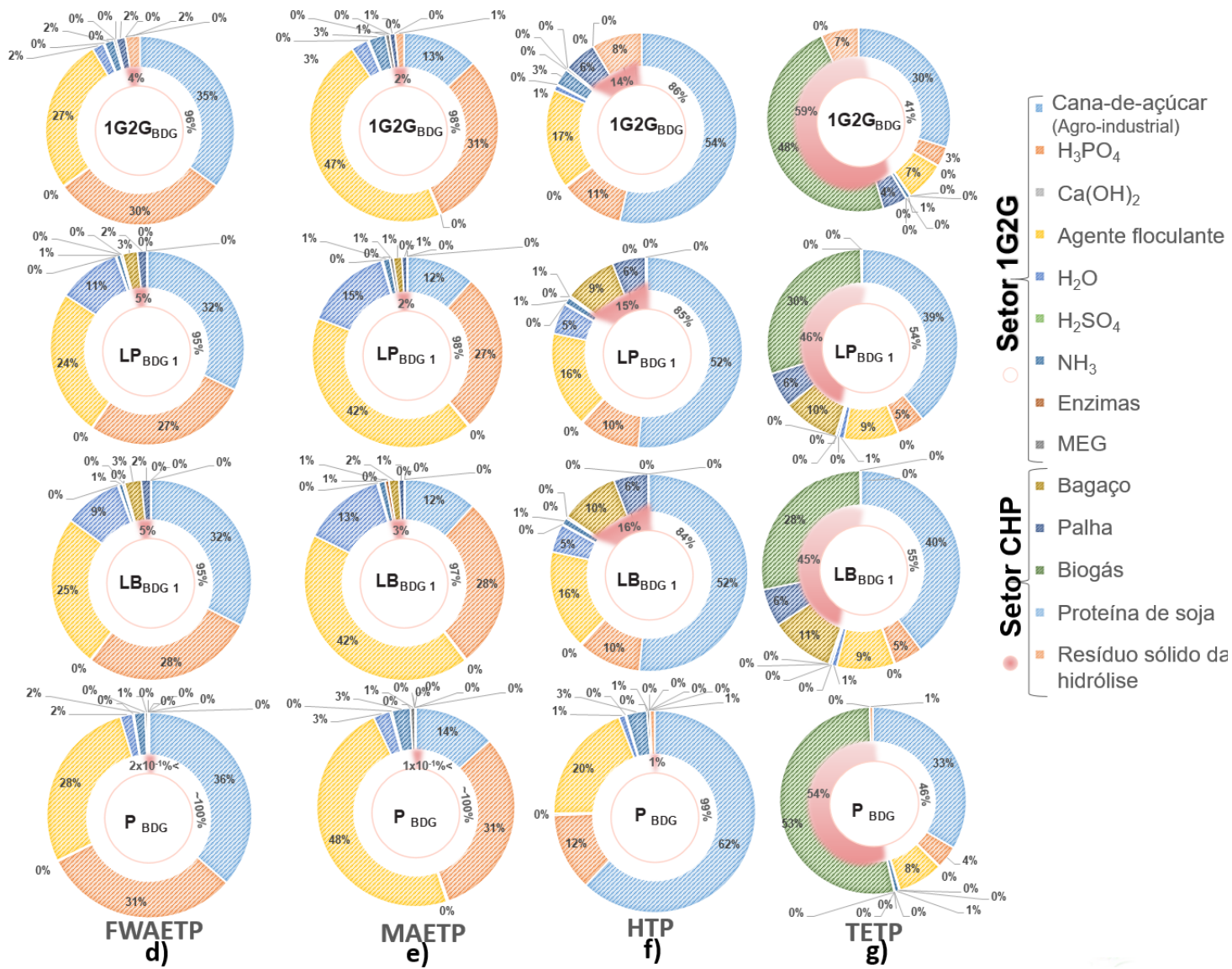
A adição de proteína na hidrólise foi a estratégia de mitigação mais sustentável com as menores pontuações ambientais para todos os potenciais de dano (P_{BDG}). Neste caso, melhorias de até 21,62% foram possíveis se o cenário for comparado com os índices da biorrefinaria 1G2G_{BDG} (Figura 16-a). Considerando ainda a biorrefinaria 1G2G_{BDG} como referência, os potenciais GWP100 e POCP foram significativamente reduzidos após a integração da estratégia de lavagem para mitigar o efeito negativo dos inibidores solúveis ($LB_{BDG\ i}$), especialmente se foi combinada com a unidade de processos para mitigação da adsorção improdutiva ($LP_{BDG\ i}$) (Figura 16-a).

Os ADP, ODP, FWAETP, MAETP, HTP, TETP, AP e EP tornaram a sustentabilidade vulnerável na biorrefinaria 1G2G_{BDG}, principalmente, para aquelas com aplicação exclusiva da lavagem da biomassa ($LB_{BDG\ i}$) ou com ambos processos de mitigação ($LP_{BDG\ i}$). Operar com baixa carga de proteína ($LP_{BDG\ 2}$) e alta vazão de água à montante da unidade de lavagem ($LB_{BDG\ 2}$) foram as piores condições operacionais para a sustentabilidade da biorrefinaria. Nestes casos, os potenciais de dano ambiental foram entre 3 e 15% mais adversos no cenário $LP_{BDG\ i}$ e $LB_{BDG\ i}$ do que no cenário 1G2G_{BDG}.

5.3.2. Aspectos Técnicos e a Performance Ambiental

A comparação da produtividade do etanol após variação da carga de proteína de soja na hidrólise enzimática e / ou consumo de água na unidade de lavagem foi fundamental, pois afetou o estoque do processo e, conseqüentemente, o desempenho ambiental das biorrefinarias 1G2G (Figuras 16-a e -b). Por outro lado, claramente, a produção de etanol 1G2G por tonelada de cana processada também foi influenciada pelo consumo de biomassa na produção industrial de etanol (Figuras 16-b). O desvio do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G foi definido principalmente pela demanda de energia das unidades de processo [129], conseqüentemente, o balanço energético tornou-se um aspecto-chave para determinar a sustentabilidade da produção de etanol 2G no âmbito industrial. Considerando as características acima mencionadas, a sinergia entre os aspectos técnicos e ambientais foi brevemente discutida usando as Figuras 16 e 17.





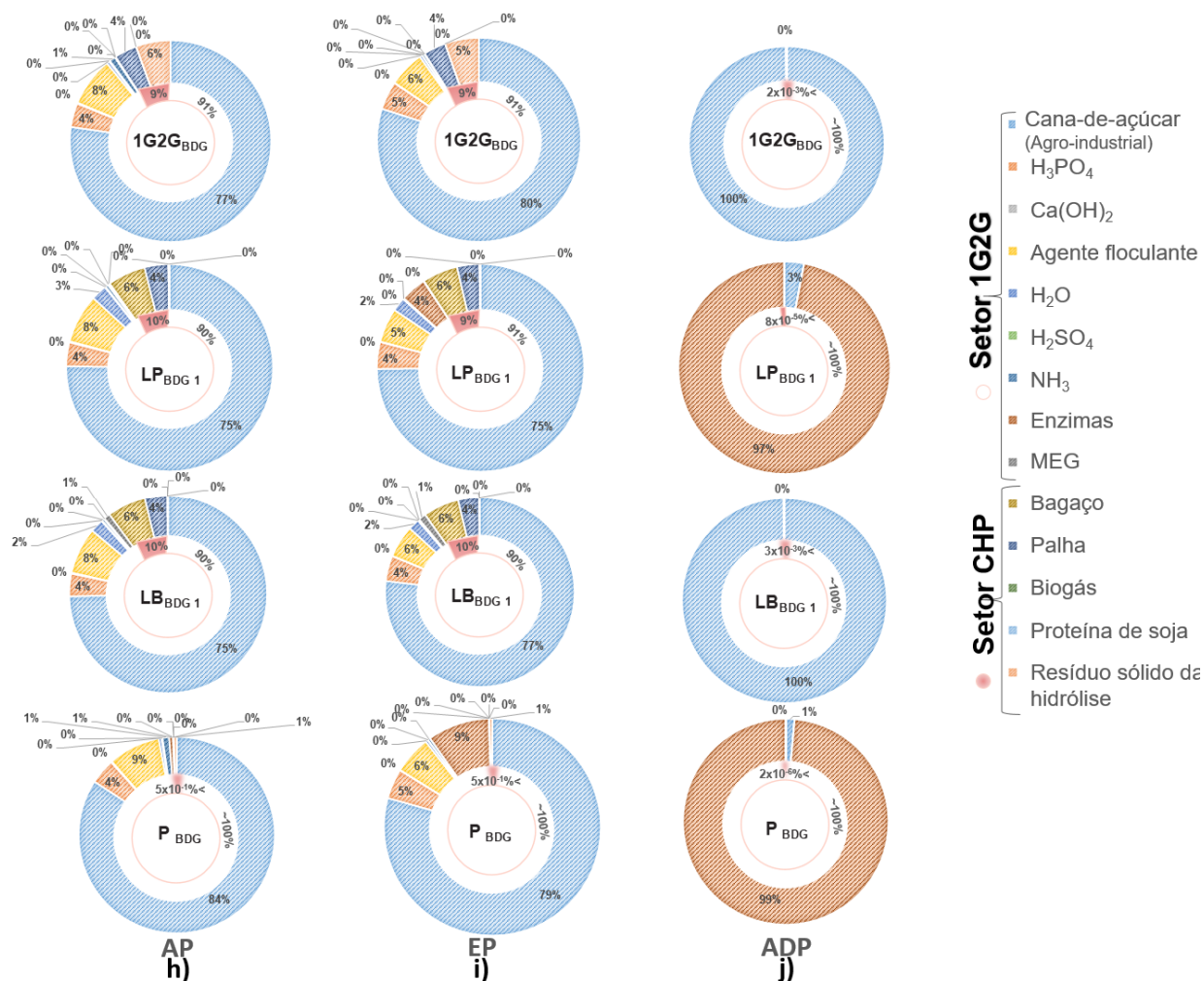


Figura 17 - Contribuição dos inventários de biorrefinarias na avaliação do ciclo de vida da produção de etanol 1G2G⁴¹.

⁴¹ O 0% indica que a pontuação ambiental foi $\leq 5 \times 10^{-10}$. Peculiaridades de cada cenário: 1G2G_{BDG}: fração de alocação = 86,59%, produção de eletricidade = 87179,90 kW; LP_{BDG 1}: fração de alocação = 81,28%, produção de energia = 114381,00 kW; LB_{BDG 1}: fração de alocação = 82,7%, produção de eletricidade = 103190,00 kW; P_{BDG}: fração de alocação = 87,10%, produção de eletricidade = 82047,90 kW.

O GWP100 é um indicador importante para biorrefinarias, devido à sua influência no desempenho econômico (CBios) e ambiental (pegada de carbono) [102]. Ambos GWP100 e POCP tiveram a mesma disparidade nas biorrefinarias (Figura 16-a). O efeito observado para GWP100 e POCP pode ser atribuído a diferentes fatores, como foi mostrado na Figuras. 17-a e -b. Curiosamente, os respectivos indicadores destes potenciais ambientais foram reduzidos principalmente em configurações com alta demanda de energia nos processos bioquímicos (Figuras. 16-a), o que significa baixo desvio de biomassa de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G (Figura 16-b).

Primeiramente, GWP100 e POCP podem variar de acordo com as entradas e a eficiência dos processos. O impacto ambiental no GWP100 variou entre 11 e 62% dependendo do custo ambiental associado à demanda e estratégia de processos para produção de enzimas [32]. Ao comparar o GWP100 e o POCP, os escores do POCP foram mais dependentes da demanda de enzimas celulolíticas e seus processos de produção do que o GWP100 [134]. De acordo com Papadaskalopoulou *et al.* [32], o impacto ambiental no GWP100 variou entre 11 e 62% dependendo do custo ambiental associado à demanda e estratégia de processos para produção de enzimas. Aqui, o consumo de enzimas depende da escala dos processos 2G, pois o consumo de enzimas foi fixado em 20 FPU/g CSE. A comparação entre as Figuras 16 -a e -b mostrou que o aumento de potenciais adversos seguiu o aumento na demanda de enzimas durante a produção de EtOH 2G. O impacto do consumo de enzimas no desempenho ambiental foi claramente observado nos cenários 1G2G_{BDG} e LB_{BDG} 1; 2, nos quais, houve redução tanto do GWP100 quanto do POCP (Figura 16-a) quando o desvio de material lignocelulósico para o setor 2G foi reduzido (Figura 16-b). Esse efeito foi mais significativo nos cenários de LB, pois a demanda de energia na unidade de lavagem definiu o desvio da biomassa da cana-de-açúcar na produção de EtOH 2G [129]. A alocação de energia para o processamento do material lignocelulósico foi o aspecto técnico mais significativo, visto que este definiu se os impactos ambientais seriam positivos ou adversos nas biorrefinarias (FIG. 2-b). Consequentemente, a sinergia dos processos proporcionou mudanças globais nos balanços de energia e massa, que influenciaram diretamente na performance ambiental da planta industrial. As

Figuras 17 -a e -b exibiram baixa influência do consumo de enzimas nas biorrefinarias que integraram os processos de mitigação (cenários LP_{BDG}, LB_{BDG} e P_{BDG}), visto que sua representatividade nos potenciais ambientais ficou abaixo de 6% e 1% para as categorias GWP100 (Figura. 17-a) e POCP (Figura. 17-b), respectivamente. Além disso, apesar da grande influência do consumo da enzima, a baixa conversão da sacarificação na unidade de hidrólise também prejudica o desempenho ambiental dos potenciais POCP e GWP100 devido à baixa produtividade do etanol [134]. Em ambos cenários LB_{BDG i} e LP_{BDG i}, quando a eficiência das reações bioquímicas 2G aumentou, os potenciais adversos dos indicadores GWP100 e POCP diminuam (Figura 16-a e -b).

Os efeitos adversos das categorias mencionadas também variaram com as emissões de gases poluentes no setor de cogeração. A minimização das emissões atmosféricas ocorreu quando o bagaço da cana-de-açúcar, o biogás, a proteína e a biomassa não hidrolisada (hidrólise a jusante) foram queimados no sistema de cogeração (Figura 16-a). A disparidade do POCP foi mais significativa do que aquela evidenciada no GWP100 entre as configurações das biorrefinarias. A contribuição do sistema CHP variou de 1 a 3% para GWP100 e de 7 a 13% para POCP, conforme o mostrado nas Figuras 17-a e -b, respectivamente.

Por outro lado, as emissões atmosféricas do sistema CHP não influenciaram significativamente o indicador ODP. A Figura 17-c mostrou que as pontuações do ODP foram mais suscetíveis às entradas de processos 1G2G do que às emissões de gases do setor de cogeração, o que representou menos de 1% da pontuação total em todos cenários. Vale ressaltar que, embora as emissões atmosféricas tenham contribuído ligeiramente para o impacto adverso do ODP, o aumento da demanda de energia após a integração da unidade de lavagem (Figura 16-b) contribuiu para aumentar em ~ 13% o efeito negativo total do ODP (Figura 16-a). Paralelamente, relatórios científicos anteriores mostraram que a variância do indicador ODP foi influenciada principalmente pelo aumento pronunciado na conversão de hidrólise, dada a fração mássica de sólidos dos processos bioquímicos fixa [134]. A mesma tendência foi observada aqui ao comparar diferentes configurações de processo. Por exemplo, a alta eficiência

da hidrólise enzimática (Figura 16-b) proporcionou baixa pontuação de ODP (Figura 16-a) quando os cenários P_{BDG} e $1G2G_{BDG}$ foram comparados. Analogamente, $LB_{BDG\ 1;2}$ ou $LP_{BDG\ 1;2}$ podem ser comparados.

Não obstante, os potenciais de ecotoxicidades refletem os danos ambientais decorrentes das emissões de compostos químicos em ecossistemas terrestres (TETP) e aquáticos (FWAETP e MAETP), bem como da saúde humana (HTP). Os FWAETP e MAETP, por exemplo, aumentaram em pelo menos 11% nos cenários $LP_{BDG\ 1;2}$ e $LB_{BDG\ 1;2}$ quando comparados à biorrefinaria $1G2G_{BDG}$. Para os HTP e TETP, o aumento nas pontuações ambientais foi inferior a 5,3%. As pontuações dos potenciais de ecotoxicidade foram definidas principalmente pelo consumo de insumos com alto impacto ambiental e também pela demanda de biomassa no sistema de cogeração para fornecer energia/utilidades suficientes para operação dos processos (Figura 17-d, -e, -f e -g). Evidentemente, a unidade de lavagem necessita de grande volume de água para a retirada dos contaminantes orgânicos da biomassa (Figura 16-b), contribuindo para que esses compostos químicos sejam adicionados à composição da vinhaça e não sejam posteriormente incinerados (no setor CHP) com parte da biomassa não hidrolisada. Conseqüentemente, o efeito sinérgico aumentaria as pontuações dos potenciais de ecotoxicidade em biorrefinarias com unidades de lavagem ($LB_{BDG\ i}$ e $LP_{BDG\ i}$). Porém, a biodigestão anaeróbia não foi projetada para atenuar o impacto ambiental dos inibidores solúveis, pois todas as simulações consideraram apenas a diminuição da demanda química de oxigênio após o tratamento bioquímico, ou seja, não houve influência no impacto ambiental final de seu uso na fertirrigação [11]. Nesse sentido, o aumento desses índices em biorrefinarias com unidades de lavagem ($LB_{BDG\ i}$ e $LP_{BDG\ i}$) não deve ser justificado pela maior concentração de contaminantes (furaldeídos, fenólicos, ácidos orgânicos, etc.) que foram lançados no efluente das biorrefinarias. Além disso, as quantidades de vinhaça geradas variaram menos de 10%, visto que esta dependeu apenas da escala de produção do etanol 2G. Este resultado pode ser claramente confirmado pela fração da biomassa na produção de etanol 2G e a respectiva produção específica de vinhaça (Figura 16-b).

O potencial de depleção abiótica (ADP) é relacionado ao impacto da escassez de recursos, sendo, portanto, um indicador de desempenho baseado na taxa anual de extração e estimativas de reserva de material [103], mostrando o impacto do uso insustentável de recursos não renováveis. Neste estudo, para todas as plantas industriais, o impacto adverso do ADP diminuiu em cenários de aumento da produtividade do etanol. O aumento das pontuações de ADP foi associado ao consumo de insumos agroindustriais e à demanda de enzimas (Figura 17-j). Ademais, a sinergia dos processos mudou a dinâmica dos inventários mássicos e de energia, o que levou à variações no consumo de enzimas – que foi a condição operacional do processo mais importante para explicar a variância do ADP [134]. Ao queimar a proteína da soja no setor CHP, ficou evidente a redução da contribuição da cana-de-açúcar no índice ADP, visto que o impacto ambiental relacionado ao aporte da proteína da soja foi menor do que aquele da cultura da cana-de-açúcar. Como resultado, a contribuição da enzima na pontuação ADP aumentou. A interligação entre o ADP e a eficiência dos processos ficou mais evidente ao se considerar os dados relativos à produção de etanol. Por exemplo, o cenário L P_{BDG 1} exigiu 33% de desvio de biomassa no setor 2G para produzir ~ 82 m³ / h de etanol, enquanto que no cenário 1G2G_{BDG}, a produção de 89 m³ / h deste biocombustível exigiu quase 3 vezes mais bagaço no setor 2G (Figura 16 –a e –b). A análise supracitada sugeriu que a sinergia de combinar baixo consumo de bagaço no processo 2G com alta conversão de hidrólise e, conseqüentemente, alto rendimento de etanol, reduziu o índice ADP devido à maior eficiência no uso de recursos abióticos.

A sinergia de integração dos processos de biorrefinaria influenciou de forma semelhante as pontuações de AP e EP. O impacto potencial da eutrofização (EP) foi mais expressivo para os processos de produção com a unidade de lavagem integrada aos processos, pois, nestes casos, as emissões de substâncias contendo nitrogênio e fósforo aumentam devido à alta demanda energética [103]. A mesma tendência ocorreu com o potencial de acidificação (AP), que é influenciado pelas emissões de substâncias acidificantes na atmosfera (NO_x, SO_x e ácidos minerais), água doce e no solo (NH₃) [103]. As principais fontes de SO_x e NO_x são os processos de combustão nas usinas de geração de energia. No caso dos óxidos de enxofre e nitrogênio, os níveis de

emissão dependem da composição dos combustíveis queimados. Além disso, deve-se ressaltar que as emissões de fósforo [147] e nitrogênio [148] para o solo durante a fertirrigação podem mudar se a biodigestão da vinhaça for integrada ou não nas biorrefinarias. Conseqüentemente, a disposição final do efluente (vinhaça) também poderia interferir no AP e EP devido às alterações na sua composição. No entanto, este efeito não foi avaliado no caso da inclusão de processos de lavagem e/ou adição de proteínas, uma vez que, nas situações mencionadas, o balanço mássico dos contaminantes presentes na vinhaça permaneceu inalterado, conforme discutido anteriormente.

De fato, também foi essencial considerar o desempenho ambiental de todos os cenários em relação aos danos potenciais dos combustíveis fósseis. Portanto, o diagrama da Figura 18 compara o desempenho do ciclo de vida da produção de etanol e gasolina.

Categoria de Impacto Ambiental	Configuração da Biorrefinaria				
	1G	1G2G _{BDG}	LP _{BDG 1}	LB _{BDG 1}	P _{BDG}
GWP100	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
ADP	0,1	0,1	1,1	0,1	0,1
ODP	0,2	0,2	1,2	0,3	0,2
HTP	2,2	2,0	1,1	2,2	1,7
FWAETP	4,0	3,8	1,2	4,4	3,6
MAETP	2,6	2,6	1,2	3,1	2,5
TETP	2,2	1,9	1,5	3,0	1,5
POCP	0,3	0,4	0,9	0,4	0,4
AP	2,5	2,4	1,1	2,6	2,2
EP	4,5	4,3	1,1	4,6	3,9

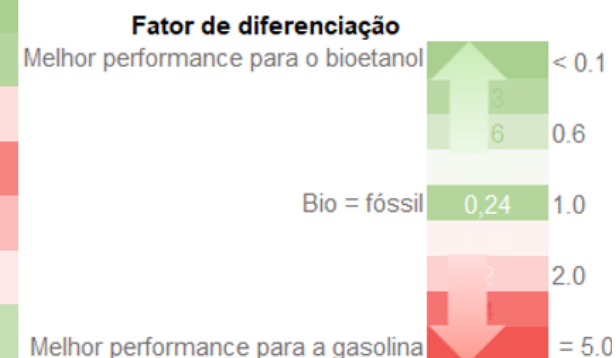


Figura 18 –Referência rápida para a comparação entre o impacto ambiental da produção de biocombustíveis e combustíveis fósseis ⁴² .

⁴² Os impactos foram expressos como fatores de diferença entre os combustíveis de base biológica e fóssil (faixa de cores) para diferentes configurações de biorrefinarias 1G2G. Os impactos foram expressos como fatores de diferença entre combustíveis de base biológica e fóssil (faixa de cores), normalizados para combustível de base fóssil (85% de gasolina e 15% de etanol anidro [133]) para diferentes configurações de biorrefinarias 1G2G. Os impactos ambientais dos combustíveis fósseis foram estimados pela abordagem do poço à roda, enquanto a abordagem do berço ao portão foi considerada para estimar o impacto ambiental da produção de biocombustíveis. Dessa forma, a contribuição do transporte e uso do combustível foi desprezada para a comparação do desempenho ambiental da produção dos combustíveis mencionados. A alocação de energia foi usada para todas ACV. O inventário completo foi anexado ao Apêndice B.

A Figura 18 mostra que o desempenho ambiental da produção de biocombustíveis foi melhorado com a adição de proteína de soja durante a hidrólise enzimática (P_{BDG}). A associação de ambos os processos de mitigação (lavagem e adição de proteína - LP_{BDG1}) proporcionou baixos efeitos adversos para as categorias GWP100 e POCP, cujas pontuações para o etanol foram menores do que para a produção de combustível fóssil. Além disso, esta configuração de biorrefinaria também apresentou impactos adversos reduzidos para as categorias HTP, FWAETP, MAETP, TETP, AP e EP, proporcionando um melhor desempenho ambiental do que aquele obtido para os cenários 1G e 1G2G $_{BDG}$. Paralelamente, o pior desempenho ambiental foi alcançado após a integração da estratégia do processo de lavagem de biomassa (biorrefinaria LB_{BDG}). Claramente, a comparação do ciclo de vida da produção de etanol e gasolina sugeriu que LP_{BDG1} foi a tecnologia de produção de biocombustíveis mais promissora. Salienta-se que a LCIA para combustível de base fóssil foi mais abrangente do que para biocombustível, uma vez que a contribuição ambiental do transporte e do uso final do etanol foram desprezados. Ao considerar a pontuação GWP100, por exemplo, a contribuição do transporte mais uso de biocombustíveis representou menos de 4% do total de CO₂ eq. emissões, o que significa oscilações entre 0,01 e 0,02 no fator de diferenciação da Figura 17. Neste sentido, a contribuição dos impactos ambientais do setor agroindustrial foi suficiente para comparar o desempenho dos cenários mesmo com o estudo ambiental aplicado à diferentes volumes de controle.

5.3.3. Aspectos Econômicos e Performance Ambiental

A valorização econômica das biorrefinarias mais sustentáveis pode ser significativa se iniciativas como os mecanismos de crédito de descarbonização forem contabilizados no fluxo de caixa do empreendimento. Com efeito, o desenvolvimento de novos processos sustentáveis para a produção do EtOH 2G em biorrefinarias deve considerar ainda a viabilidade de investimento em larga escala. No cenário econômico brasileiro, as políticas de incentivo à produção de biocombustíveis (RenovaBio) devem ser incluídas no relatório técnico-econômico e ambiental da biorrefinaria. Ao considerar os ganhos dos Créditos de Descarbonização, uma releitura dos aspectos técnico-econômicos e

ambientais foi possível. Ademais, a interação entre os balanços de massa e energia em todo complexo industrial foi considerada para que aspectos de rentabilidade e sustentabilidade do processo de produção do biocombustível demonstrassem o potencial comercial das configurações propostas. A Figura 19 traz o resumo da análise do ciclo de vida dos produtos da biorrefinaria integrada com a análise econômica do investimento que segue a política de incentivo à produção de biocombustíveis brasileira.

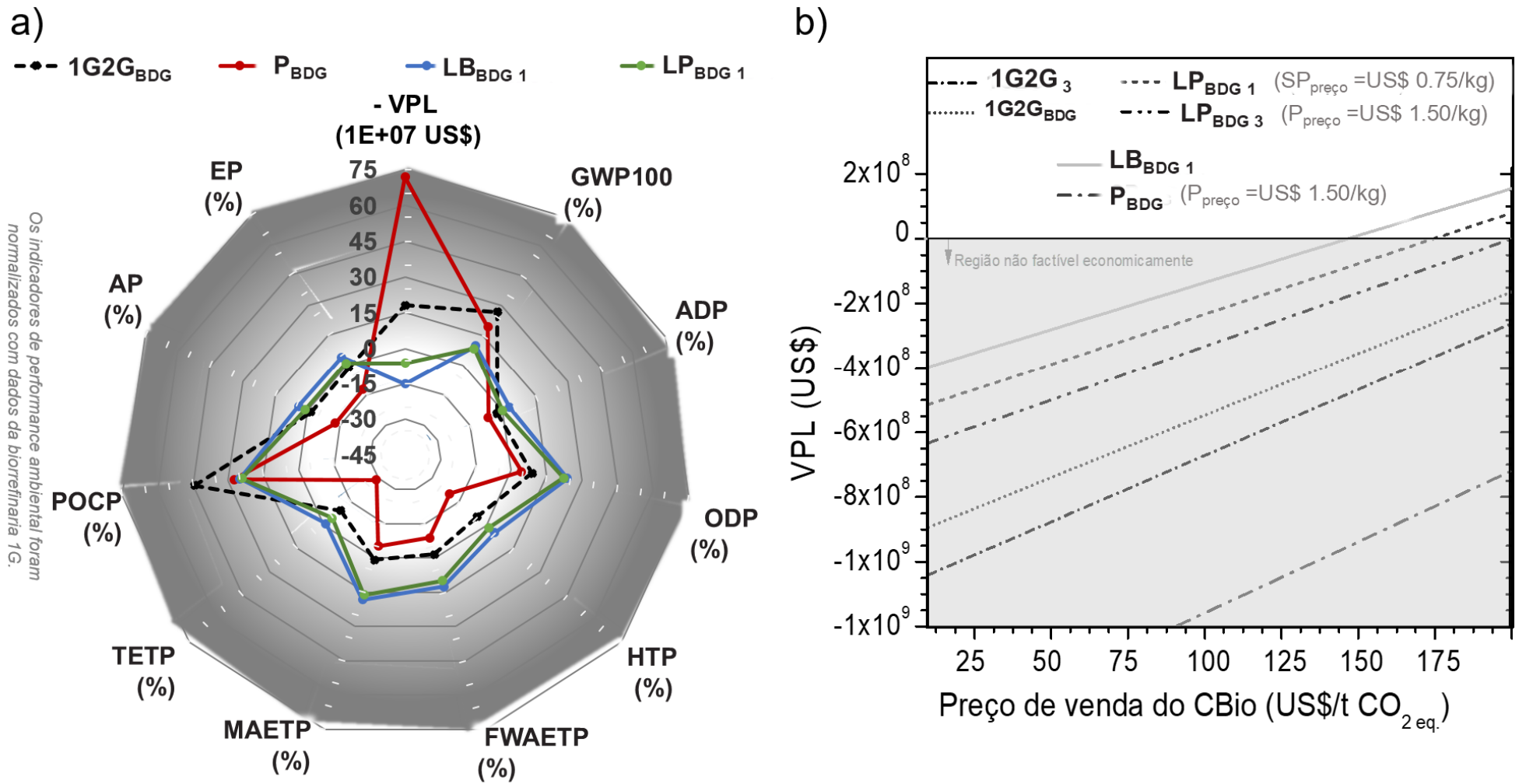


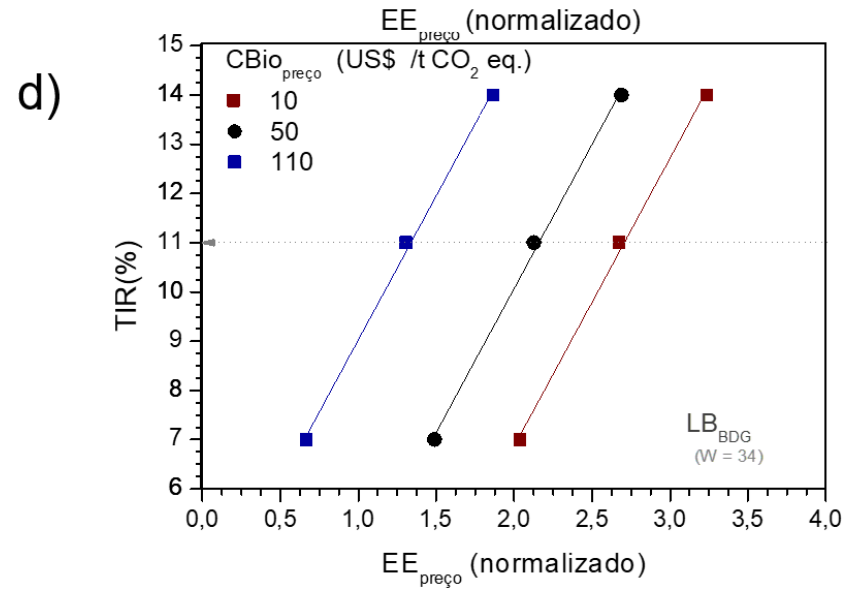
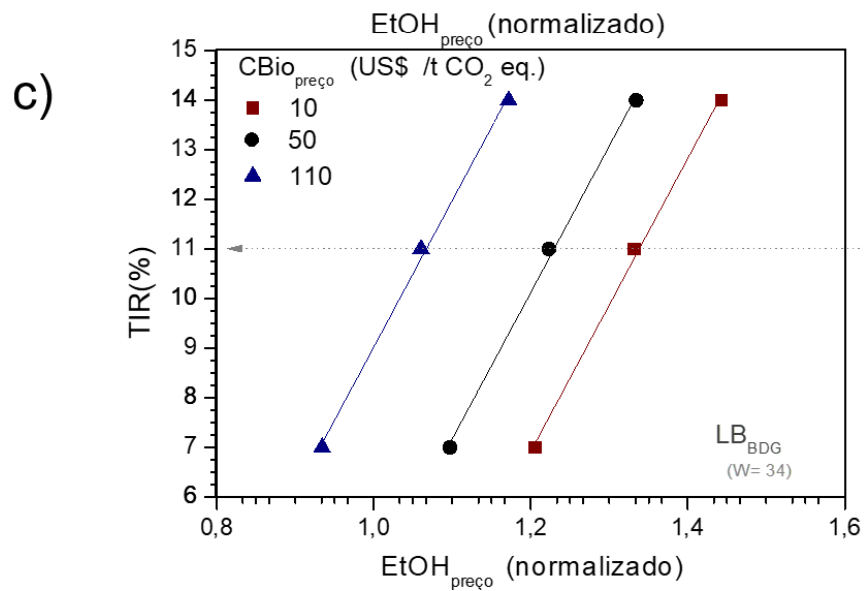
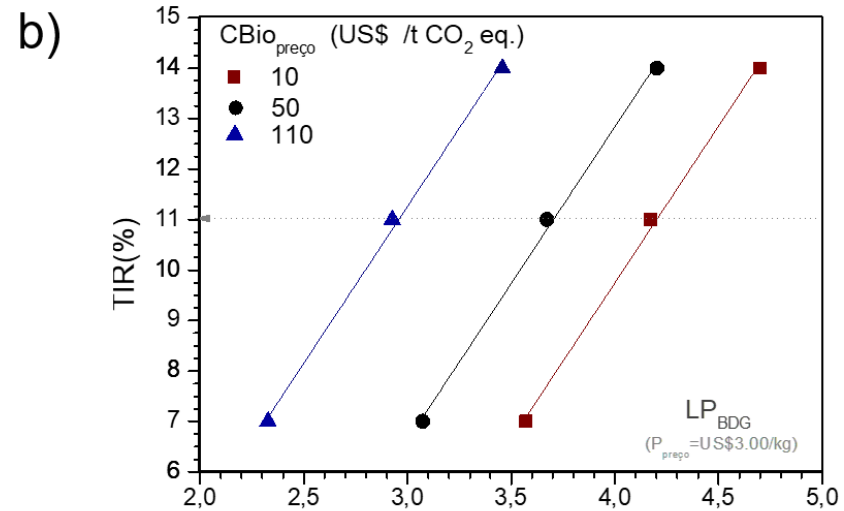
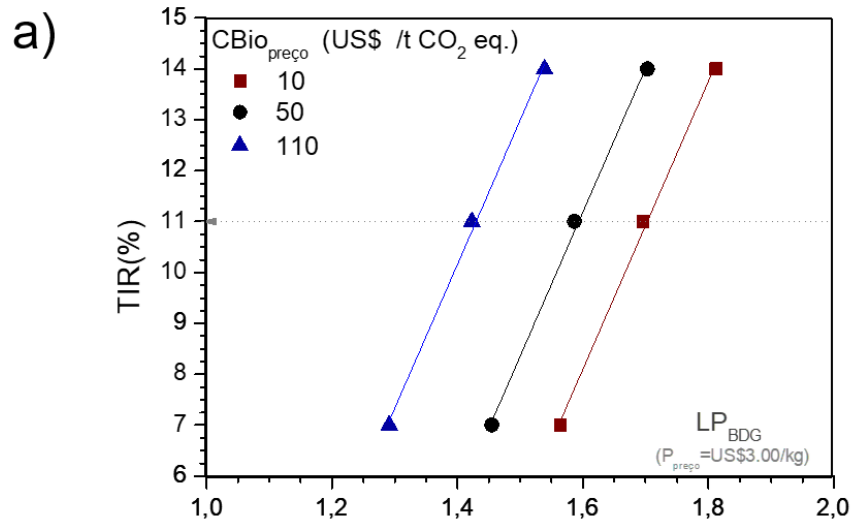
Figura 19- Análise econômica⁴³ e ambiental.

A inclusão de novas unidades de processo, a mudança das condições operacionais e a melhoria do balanço energético alteraram a eficiência industrial para a produtividade máxima do etanol e demonstraram ser essenciais para o desempenho econômico e ambiental das biorrefinarias 1G2G. A integração de unidades de lavagem de biomassa e adição de proteína de soja demonstrou ser a estratégia com maior potencial para alcançar uma biorrefinaria sustentável e lucrativa. Interessantemente, embora a redução das mudanças climáticas (GWP100) tenha aumentado a lucratividade das biorrefinarias devido à comercialização de CBios, a configuração mais lucrativa não foi aquela com melhor desempenho ambiental. A análise técnica, econômica e ambiental combinada mostrou que a sustentabilidade da biorrefinaria pode divergir. Os valores de GWP100 e POCP foram reduzidos para todas as estratégias de processo, especialmente, quando a lavagem de biomassa e adição de proteína foram incluídas nos processos de biorrefinarias. Paralelamente, a maioria das categorias restantes de potenciais ambientais aumentaram.

A análise de cada cenário, mostrou que as biorrefinarias $LP_{BDG\ i}$ e $LB_{BDG\ i}$ forneceram o maior potencial para a relação custo-eficácia e sustentabilidade da produção de EtOH. A biorrefinaria mais rentável foi a $LB_{BDG\ 1}$ e seus índices ambientais foram satisfatórios, pois foram equivalentes (ADP, TETP, AP e, EP) ou inferiores (GWP100 e POCP) aos da biorrefinaria $1G2G_{BDG}$. Além disso, os resultados da ACV, bem como o desempenho econômico (Figura 19) forneceram uma perspectiva interessante para a configuração $LP_{BDG\ 1}$. Contudo, a performance econômica do cenário $LP_{BDG\ 1}$ não superou aquela obtida para a biorrefinaria $LB_{BDG\ 1}$ - mesmo com baixo custo da proteína de soja e o alto preço de venda do CBio (Figura 19-b). Paralelamente, embora a biorrefinaria P_{BDG} tenha sido a mais ambientalmente amigável, seu potencial econômico foi o menos positivo. A combinação de lucratividade e sustentabilidade confirmou que a biorrefinaria $LB_{BDG\ 1}$ pode ser comercialmente aceitável com potencial de danos ambientais moderadamente pequeno. Por outro lado, a contabilização de “créditos de sustentabilidade” fundamentados apenas na pegada de carbono (CBios) pode não ser suficiente para auxiliar na escolha dos processos de produção mais eficazes nos quesitos econômicos e ambientais. O aumento da rentabilidade associada à venda dos créditos de carbono (CBios) observada nos

cenários estudados não englobou todos os critérios necessários para garantir maior rentabilidade às biorrefinarias mais ambientalmente favoráveis. Neste sentido, é imprescindível, então, um novo cálculo de "crédito de sustentabilidade", que pondere o efeito econômico a partir do impacto de várias categorias de potenciais danos ao meio ambiente.

Por outro lado, as instabilidades nos preços de venda dos principais produtos da biorrefinaria (EtOH, EE e CBios) também afetaram significativamente a rentabilidade das biorrefinarias. Os gráficos da Figura 20 mostram o efeito da variação dos preços de venda dos principais produtos da biorrefinaria nas taxa interna de retorno do investimento (TIR).



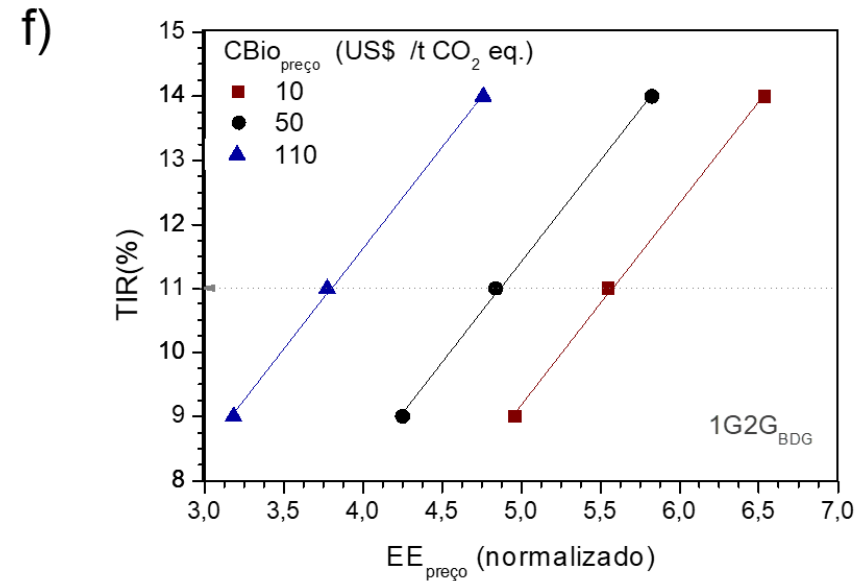
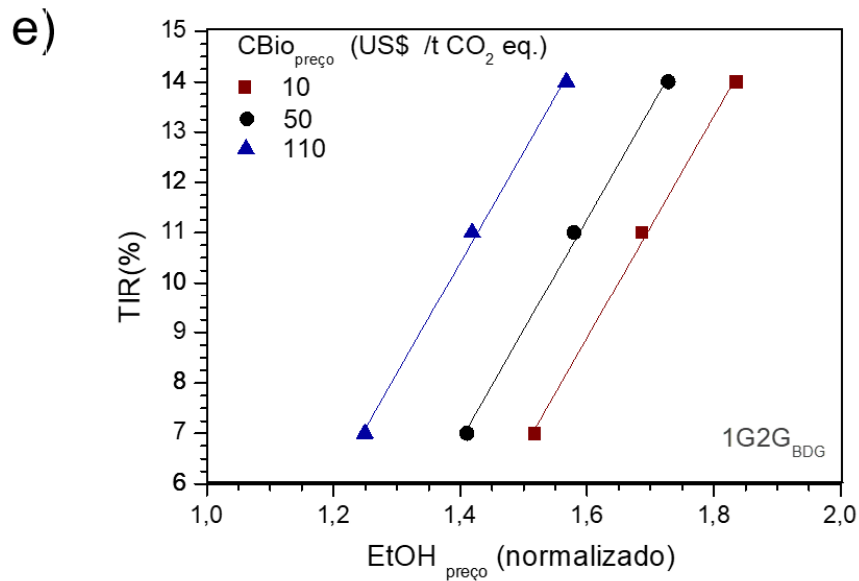


Figura 20 - Taxa interna de retorno (TIR) e perspectiva econômica de alteração do preço de venda dos produtos ($VPL = 0$)⁴⁵. A TIR variou de acordo com o preço de venda do etanol ($EtOH$) ou energia elétrica (EE)⁴⁶ para preços distintos de $CBio$.

⁴⁴ TIR.

⁴⁵ Especificações relevantes na produção de etanol 2G: Carga de sólidos no reator de pré-tratamento igual a 15%, lavagem a quente realizada a 90°C, hidrólise enzimática com 20FPU / g CSE (15% de sólidos para o processo tradicional e com lavagem acoplada). Após evaporação do licor e filtrado, o meio de fermentação entra na fermentação C5 com 60 g / L de xilose (70,80% de conversão em etanol). A fração mássica de proteína foi constante e igual a 12% e seu custo foi estimado em US\$ 3,00 / kg [25] nos cenários econômicos das figuras (a) e (b). A razão de lavagem (W) foi igual a 34 para os cenários econômicos das figuras a), b), c) e, d).

⁴⁶ A variação nos $EtOH_{preço}$ e $EE_{preço}$ foi medida usando a razão do novo preço estimado ($VPL = 0$) e a referência (estudos-chave da Figura16). Os preços da energia ($EE_{preço}$) foram constantes e iguais a US\$ 80,80 / MW / h (referência-chave) para os cenários econômicos dos gráficos a), c) e, e). Além disso, o preço de venda do $EtOH_{preço}$ foi fixado em US\$ 517,9185 / m³ (referência-chave) para os cenários econômicos dos gráficos a), c) e, e).

A alta sensibilidade do VPL ao preço de venda do etanol implica que a lucratividade da biorrefinaria esteja associada à alta produtividade do etanol. A viabilidade econômica de todas as biorrefinarias (Figura 20) foi afetada por disparidades nos preços de venda de energia elétrica (Figura 20-b, -d e, -f) e etanol (Figura 20 -a, -c e, -e) Pequenas flutuações no preço de EtOH são responsáveis por mudanças significativas na TIR (VPL = 0). O preço do etanol variou entre 0,9 a 1,8 vezes a referência-chave (que foi estimado em US\$ 0,518/L), enquanto o preço do EE aumentou pelo menos 2,5 vezes o valor comercial da eletricidade (referência-chave estimada em US\$ 80,80/ MW / h). Claramente, a robustez do desempenho econômico foi mais associada ao $EE_{\text{preço}}$ do que ao $EtOH_{\text{preço}}$.

No contexto da biorrefinaria 1G2G flexível para produção de etanol e eletricidade, esses resultados foram notáveis, uma vez que a unidade industrial foi capaz de alternar entre o etanol 2G e a produção de energia elétrica. Esta característica ofereceu a vantagem de produzir energia química e elétrica para futuras tecnologias de veículos de transporte [149]. De fato, a tendência de uso de biocombustíveis - etanol de cana-de-açúcar - como fonte de energia demonstrou ser mais promissora ambientalmente do que a prevista para a energia elétrica quando se levam em conta os custos ambientais relacionados à produção, uso e descarte de baterias [149, 150]. Nesse sentido, a demanda futura por bioenergia na forma de combustíveis líquidos pode levar ao aumento do preço de mercado do bioetanol, favorecendo a lucratividade das biorrefinarias 1G2G [122].

Paralelamente, a relação custo-benefício dos projetos industriais também dependeu da comercialização da CBios. Na Figura 20, a maior TIR foi atingida com quando o preço CBios aumentou. Nesses casos, preços de venda de etanol e eletricidade baixos foram capazes de prover uma biorrefinaria lucrativa. Apesar de políticas governamentais, que incluem incentivos fiscais e também créditos ambientais, buscarem garantir que estratégias mais sustentáveis se tornem economicamente competitivas no mercado de biocombustíveis, o conceito de desenvolvimento sustentável da produção de biocombustíveis precisa de uma mudança no paradigma das políticas públicas.

Os incentivos econômicos para aumentar a produção e a participação de biocombustíveis em um país com matriz energética podem ser ineficazes se apenas o impacto da pegada de carbono for considerado para o gerenciamento da produção industrial sustentável. Conforme discutido, algumas estratégias de processo que foram aplicadas nas biorrefinarias reduziram as emissões de carbono, entretanto aumentaram outros potenciais danos ambientais. Conseqüentemente, o incentivo econômico para promoção da produção de biocombustíveis (comercialização de CBios da Renovabio) não beneficiou a configuração do processo com o menor impacto ambiental adverso na produção em larga escala. Claramente, a ACV ofereceu uma ferramenta mais valiosa do que a pegada de carbono para uma avaliação completa dos danos ambientais para as escolhas dos processos [151]. Assim, as opções de políticas governamentais envolvendo a gestão de produtos ou processos devem considerar a avaliação do impacto do ciclo de vida relevante antes de incluir incentivos fiscais e / ou comercializar créditos de carbono.

6. CONCLUSÕES

A lavagem da biomassa e a adição de proteína de soja foram avaliadas para mitigar os impactos negativos da lignina solúvel e insolúvel nas reações bioquímicas da produção do etanol 2G. A análise de aspectos técnico-econômicos-ambientais confirmou que mitigar o efeito negativo dos contaminantes solúveis e insolúveis poderia reduzir os impactos ambientais, contribuindo para o aproveitamento lucrativo de resíduos agrícolas em futuras biorrefinarias.

Aspectos técnicos demonstraram que a combinação dos processos de lavagem e adição de proteína de soja foi mais eficaz do que a aplicação individual das estratégias de mitigação. A análise do perfil temporal da hidrólise enzimática indicou que a adsorção improdutiva em lignina insolúvel, desativação, inibição reversível competitiva e inibição reversível não competitiva agiram sinergicamente, e que tais efeitos podem ser mitigados pela remoção dos inibidores solúveis e adição de proteínas de sacrifício. Na etapa fermentativa, os ganhos em produtividade de etanol foram consequência direta dos maiores rendimentos no processo de sacarificação da biomassa. Em perspectivas

futuras, analisar o impacto na eficiência dos processos bioquímicos em escalares maiores traria uma análise mais robusta acerca da ampliação de escala e suas estimativas de projeto.

No contexto industrial, a análise de sensibilidade inicial mostrou que quanto maior a eficiência dos processos 2G, maior a viabilidade econômica do projeto da biorrefinaria integrada 1G2G. Ao incluir os processos de mitigação da lignina solúvel e insolúvel, o impacto econômico das condições de operação destas unidades foi considerado, o que evidenciou que a rentabilidade da biorrefinaria não foi afetada exclusivamente por variações na eficiência dos processos bioquímicos, mas sim pela sinergia entre as condições de operação de todo processo industrial. Neste sentido, outro fator importante foi a vazão de biomassa convertida em etanol ou energia elétrica. O desvio de biomassa para o setor de cogeração de energia foi afetado principalmente nas biorrefinarias que integraram a unidade de lavagem, visto que a demanda energética desta etapa foi significativa e alterou o balanço energético global. A integração exclusiva da unidade de lavagem precedente ao reator de hidrólise proporcionou biorrefinarias mais competitivas economicamente se operadas em condições de operação que maximizam os ganhos nos rendimentos de glicose na hidrólise enzimática. A mitigação pelo processo de lavagem nas condições de operação brandas ($W > 32$) superou o VPL das demais configurações de mitigação analisadas, mostrando que a remoção de inibidores solúveis foi relevante e se mostrou favorável para ser incorporada à biorrefinaria 1G2G. Embora menos expressivo, a inclusão da unidade de lavagem seguida pela adição de proteína no reator de hidrólise também proporcionou ganhos econômicos, fornecendo uma configuração de processos em larga escala economicamente rentável. No último caso, o preço da proteína de soja, bem como sua demanda no processo de hidrólise tiveram impacto econômico significativo na redução da viabilidade econômica dos cenários. Por fim, a avaliação econômica mostrou ainda que a rentabilidade das biorrefinarias foi mais suscetível à flutuação dos preços do etanol do que da energia elétrica.

No âmbito ambiental, o aumento da sustentabilidade foi inversamente proporcional ao retorno financeiro das biorrefinarias. Ao avaliar as categorias de impacto ambiental, reduções de até 13% nos impactos associados às mudanças

climáticas e à oxidação fotoquímica foram observadas para as estratégias propostas quando comparados à biorrefinaria sem nenhuma aplicação de unidades de mitigação de inibidores. Embora a performance ambiental tenha demonstrado maior vulnerabilidade nas biorrefinarias com mitigação de inibidores, a maioria dos indicadores não diferiu significativamente da configuração 1G2G convencional. As variações nos potenciais de depleção abiótica, acidificação e eutrofização, por exemplo, foram inferiores a 6%. O impacto ambiental mais adverso foi para a categoria de ecotoxicidades, principalmente para biorrefinarias com unidades de lavagem. Essencialmente associados ao consumo de água, os potenciais de ecotoxicidade da água doce e marinha se destacaram com aproximadamente 16% de aumento em seus respectivos indicadores. Neste estudo, salienta-se que a venda dos créditos de carbono (CBios) contribuiu para maior rentabilidade das biorrefinarias. Contudo a comercialização dos CBios não beneficiou, necessariamente, os cenários mais sustentáveis, visto que os impactos adversos da análise completa do ciclo de vida do etanol foram negligenciados pela metodologia proposta pela política nacional de incentivo à produção de biocombustíveis, a Renovabio. Neste sentido, torna-se imprescindível que as políticas governamentais de incentivo à produção de biocombustíveis sejam revistas para que estímulos fiscais e/ ou a comercialização dos créditos ambientais sejam implementados de forma a garantir que estratégias mais sustentáveis se tornem economicamente competitivas no mercado dos biocombustíveis.

FONTES DE FINANCIAMENTO

Este trabalho foi financiado pela FAPESP (processos: #2017/21173-1 (bolsa de doutorado do autor) e #2016/10636-8 (projeto temático BIOEN)), CNPq (processo: #140906/2017-7 (bolsa de doutorado do autor)) e CAPES (código financeiro #001).

7. REFERÊNCIAS

1. AJMI, A. N.; INGLES-LOTZ, R., BIOMASS ENERGY CONSUMPTION AND ECONOMIC GROWTH NEXUS IN OECD COUNTRIES: A PANEL ANALYSIS. *RENEWABLE ENERGY* **2020**, *162*, 1649-1654.
2. 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* **2017**, *10* (1), 50.
3. KIM, D., PHYSICO-CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSE: INHIBITOR EFFECTS AND DETOXIFICATION STRATEGIES: A MINI REVIEW. *MOLECULES* **2018**, *23* (2), 309.
4. SHINDE, S. D.; MENG, X.; KUMAR, R.; RAGAUSKAS, A. J., RECENT ADVANCES IN UNDERSTANDING THE PSEUDO-LIGNIN FORMATION IN A LIGNOCELLULOSIC BIOREFINERY. *GREEN CHEMISTRY* **2018**, *20* (10), 2192-2205.
5. BRONDI, M. G.; VASCONCELLOS, V. M.; GIORDANO, R. C.; FARINAS, C. S., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY* **2019**, *187* (2), 461-473.
6. QIN, L.; LI, W.-C.; LIU, L.; ZHU, J.-Q.; LI, X.; LI, B.-Z.; YUAN, Y.-J., INHIBITION OF LIGNIN-DERIVED PHENOLIC COMPOUNDS TO CELLULASE. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2016**, *9* (1), 70.
7. MICHELIN, M.; XIMENES, E.; DE LOURDES TEIXEIRA DE MORAES POLIZELI, M.; LADISCH, M. R., EFFECT OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM PRETREATED SUGARCANE BAGASSE ON CELLULOLYTIC AND HEMICELLULOLYTIC ACTIVITIES. *BIORESOURTE TECHNOLOGY* **2016**, *199*, 275-278.
8. XIMENES, E.; KIM, Y.; MOSIER, N.; DIEN, B.; LADISCH, M., DEACTIVATION OF CELLULASES BY PHENOLS. *ENZYME MICROB TECHNOL* **2011**, *48*.
9. DELGENES, J. P.; MOLETTA, R.; NAVARRO, J. M., EFFECTS OF LIGNOCELLULOSE DEGRADATION PRODUCTS ON ETHANOL FERMENTATIONS OF GLUCOSE AND XYLOSE BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*, *ZYMO MONAS MOBILIS*, *PICHIA STIPITIS*, AND *CANDIDA SHEHATAE*. *ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY* **1996**, *19* (3), 220-225.
10. LARSSON, S.; QUINTANA-SÁINZ, A.; REIMANN, A.; NILVEBRANT, N. O.; JÖNSSON, L. J., INFLUENCE OF LIGNOCELLULOSE-DERIVED AROMATIC COMPOUNDS ON OXYGEN-LIMITED GROWTH AND ETHANOLIC FERMENTATION BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*. *APPL BIOCHEM BIOTECH* **2000**, *84–86*.
11. LONGATI, A. A.; LINO, A. R. A.; GIORDANO, R. C.; FURLAN, F. F.; CRUZ, A. J. G., BIOGAS PRODUCTION FROM ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE IN SUGARCANE BIOREFINERY: A TECHNO-ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS. *WASTE AND BIOMASS VALORIZATION* **2019**.
12. YANG, Q.; PAN, X., CORRELATION BETWEEN LIGNIN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND INHIBITION TO ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. (1097-0290 (ELECTRONIC)).

13. JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C., PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSE: FORMATION OF INHIBITORY BY-PRODUCTS AND STRATEGIES FOR MINIMIZING THEIR EFFECTS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2016**, *199*, 103-112.
14. SUN, S.; HUANG, Y.; SUN, R.; TU, M., THE STRONG ASSOCIATION OF CONDENSED PHENOLIC MOIETIES IN ISOLATED LIGNINS WITH THEIR INHIBITION OF ENZYMATIC HYDROLYSIS. *GREEN CHEMISTRY* **2016**, *18* (15), 4276-4286.
15. LI, X.; ZHENG, Y., LIGNIN-ENZYME INTERACTION: MECHANISM, MITIGATION APPROACH, MODELING, AND RESEARCH PROSPECTS. **2017**, (1873-1899 (ELECTRONIC)).
16. 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* **2018**, *263*, 1-9.
17. KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, R., M., ENZYMATIC DIGESTION OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HYBRID POPLAR. **2009**, (1520-6033 (ELECTRONIC)).
18. KIM, Y.; KREKE, T.; HENDRICKSON, R.; PARENTI, J.; LADISCH, M. R., FRACTIONATION OF CELLULASE AND FERMENTATION INHIBITORS FROM STEAM PRETREATED MIXED HARDWOOD. *BIORESOUR TECHNOL* **2013**, *135*.
19. BRONDI, M. G.; VASCONCELLOS, V. M.; GIORDANO, R. C.; FARINAS, C. S. A.-O. H. O. O. X., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. LID - 10.1007/s12010-018-2834-z [DOI]. **2018**, (1559-0291 (ELECTRONIC)).
20. YANG, B.; WYMAN, C. E., BSA TREATMENT TO ENHANCE ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE IN LIGNIN CONTAINING SUBSTRATES. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING* **2006**, *94* (4), 611-617.
21. MUKASEKURU, M. R.; HU, J.; ZHAO, X.; SUN, S. F.; PASCAL, K.; REN, H.; ZHANG, J., ENHANCED HIGH-SOLIDS FED-BATCH ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SUGAR CANE BAGASSE WITH ACCESSORY ENZYMES AND ADDITIVES AT LOW CELLULASE LOADING. *ACS SUSTAINABLE CHEM. ENG.* **2018**.
22. FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S., ADDITION OF SOYBEAN PROTEIN IMPROVES SACCHARIFICATION AND ETHANOL PRODUCTION FROM HYDROTHERMALLY PRETREATED SUGARCANE BAGASSE. **2019**.
23. ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R.; WANG, D.; JENKINS, B., NON-IONIC SURFACTANTS AND NON-CATALYTIC PROTEIN TREATMENT ON ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PRETREATED CREEPING WILD RYEGRASS. *APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY* **2008**, *146* (1-3), 231-248.
24. BÖRJESSON, J.; PETERSON, R.; TJERNELD, F., ENHANCED ENZYMATIC CONVERSION OF SOFTWOOD LIGNOCELLULOSE BY POLY(ETHYLENE GLYCOL) ADDITION. *ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY* **2007**, *40* (4), 754-762.
25. BRONDI, M. G.; ELIAS, A. M.; FURLAN, F. F.; GIORDANO, R. C.; FARINAS, C. S., PERFORMANCE TARGETS DEFINED BY RETRO-TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS FOR THE USE OF SOYBEAN PROTEIN AS SACCHARIFICATION ADDITIVE IN AN INTEGRATED BIOREFINERY. *SCI REP* **2020**, *10* (1), 7367.

26. KLÖPFFER, W.; GRAHL, B., *LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA): A GUIDE TO BEST PRACTICE*. WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO.: GERMANY, 2014.
27. 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. *THE INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT* **2019**, *24* (2), 266-280.
28. MOREIRA, M. M. R.; SEABRA, J. E. A.; LYND, L. R.; ARANTES, S. M.; CUNHA, M. P.; GUILHOTO, J. J. M., SOCIO-ENVIRONMENTAL AND LAND-USE IMPACTS OF DOUBLE-CROPPED MAIZE ETHANOL IN BRAZIL. *NATURE SUSTAINABILITY* **2020**, *3* (3), 209-216.
29. WEF, W. E. F. *GLOBAL RISKS REPORT 2020*; DAVOS-KLOSTERS, 2020.
30. GHASEMI GHODRAT, A.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; MUSSATTO, S. I., WASTE MANAGEMENT STRATEGIES; THE STATE OF THE ART. IN *BIOGAS: FUNDAMENTALS, PROCESS, AND OPERATION*, TABATABAEI, M.; GHANAVATI, H., EDS. SPRINGER INTERNATIONAL PUBLISHING: CHAM, 2018; PP 1-33.
31. HEMANSI; GUPTA, R.; YADAV, G.; KUMAR, G.; YADAV, A.; SAINI, J. K.; KUHAD, R. C., SECOND GENERATION BIOETHANOL PRODUCTION: THE STATE OF ART. IN *SUSTAINABLE APPROACHES FOR BIOFUELS PRODUCTION TECHNOLOGIES: FROM CURRENT STATUS TO PRACTICAL IMPLEMENTATION*, SRIVASTAVA, N.; SRIVASTAVA, M.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N.; RAMTEKE, P. W.; GUPTA, V. K., EDS. SPRINGER INTERNATIONAL PUBLISHING: CHAM, 2019; PP 121-146.
32. PAPADASKALOPOULOU, C.; SOTIROPOULOS, A.; NOVACOVIC, J.; BARABOUTI, E.; MAI, S.; MALAMIS, D.; KEKOS, D.; LOIZIDOU, M., COMPARATIVE LIFE CYCLE ASSESSMENT OF A WASTE TO ETHANOL BIOREFINERY SYSTEM VERSUS CONVENTIONAL WASTE MANAGEMENT METHODS. *RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING* **2019**, *149*, 130-139.
33. CHANDEL, A. K.; ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; CHUNDAWAT, S. P.; PURI, M.; MEIRELES, M. A. A., COMPARATIVE ANALYSIS OF KEY TECHNOLOGIES FOR CELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION FROM BRAZILIAN SUGARCANE BAGASSE AT A COMMERCIAL SCALE. *BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING* **2019**, *13* (4), 994-1014.
34. EPE, BRAZILIAN ENERGY BALANCE 2019. ., E. D. P. E., ED. RIO DE JANEIRO. BRAZIL., 2018.
35. VALDIVIA, M.; GALAN, J. L.; LAFFARGA, J.; RAMO, J. L., BIOFUELS 2020: BIOREFINERIES BASED ON LIGNOCELLULOSIC MATERIALS - VALDIVIA - 2016 - MICROBIAL BIOTECHNOLOGY - WILEY ONLINE LIBRARY. *MICROBIAL BIOTECHNOLOGY* **2016**.
36. KONWAR, L. J.; MIKKOLA, J.-P.; BORDOLOI, N.; SAIKIA, R.; CHUTIA, R. S.; KATAKI, R., CHAPTER 3 - SIDESTREAMS FROM BIOENERGY AND BIOREFINERY COMPLEXES AS A RESOURCE FOR CIRCULAR BIOECONOMY. IN *WASTE BIOREFINERY*, BHASKAR, T.; PANDEY, A.; MOHAN, S. V.; LEE, D.-J.; KHANAL, S. K., EDS. ELSEVIER: 2018; PP 85-125.
37. LYND, L. R.; LIANG, X.; BIDDY, M. J.; ALLEE, A.; CAI, H.; FOUST, T.; HIMMEL, M. E.; LASER, M. S.; WANG, M.; WYMAN, C. E., CELLULOSIC ETHANOL: STATUS AND INNOVATION. **2017**, (1879-0429 (ELECTRONIC)).

38. SINGH, O. V.; CHANDEL, A. K., SUSTAINABLE BIOTECHNOLOGY-ENZYMATIC RESOURCES OF RENEWABLE ENERGY. **2018**.
39. VANHOLME, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W., LIGNIN BIOSYNTHESIS AND STRUCTURE. *PLANT PHYSIOL* **2010**, *153*.
40. HUANG, J.; FU, S.; GAN, L., CHAPTER 2 - STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF LIGNIN. IN *LIGNIN CHEMISTRY AND APPLICATIONS*, HUANG, J.; FU, S.; GAN, L., EDS. ELSEVIER: 2019; PP 25-50.
41. KUMAR, A. K.; SHARMA, S., RECENT UPDATES ON DIFFERENT METHODS OF PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC FEEDSTOCKS: A REVIEW. *BIORESOURCES AND BIOPROCESSING* **2017**, *4* (1), 7.
42. ESPIRITO SANTO, M.; REZENDE, C. A.; BERNARDINELLI, O. D.; PEREIRA, N.; CURVELO, A. A. S.; DEAZEVEDO, E. R.; GUIMARÃES, F. E. G.; POLIKARPOV, I., STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHANGES IN SUGARCANE BAGASSE SUBJECTED TO HYDROTHERMAL AND ORGANOSOLV PRETREATMENTS AND THEIR IMPACTS ON ENZYMATIC HYDROLYSIS. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* **2018**, *113*, 64-74.
43. CHAPTER 2 - STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF LIGNIN. IN *LIGNIN CHEMISTRY AND APPLICATIONS*, HUANG, J.; FU, S.; GAN, L., EDS. ELSEVIER: 2019; PP 25-50.
44. KIM, D., PHYSICO-CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSE: INHIBITOR EFFECTS AND DETOXIFICATION STRATEGIES: A MINI REVIEW. *MOLECULES (BASEL, SWITZERLAND)* **2018**, *23* (2), 309.
45. ZHUANG, J., FORMATION AND DEPOSITION OF PSEUDO-LIGNIN ON LIQUID-HOT-WATER-TREATED WOOD DURING COOLING PROCESS. *WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY* **2017**, v. *51* (NO. 1), PP. 165-174-2017 v.51 NO.1.
46. YAMAKAWA, C. K.; QIN, F.; MUSSATTO, S. I., ADVANCES AND OPPORTUNITIES IN BIOMASS CONVERSION TECHNOLOGIES AND BIOREFINERIES FOR THE DEVELOPMENT OF A BIO-BASED ECONOMY. *BIOMASS AND BIOENERGY* **2018**, *119*, 54-60.
47. HE, J.; HUANG, C.; LAI, C.; HUANG, C.; LI, X.; YONG, Q., ELUCIDATION OF STRUCTURE-INHIBITION RELATIONSHIP OF MONOSACCHARIDES DERIVED PSEUDO-LIGNIN IN ENZYMATIC HYDROLYSIS. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* **2018**, *113*, 368-375.
48. MARTIN, C.; GALBE, M.; NILVEBRANT, N.; JONSSON, L., COMPARISON OF THE FERMENTABILITY OF ENZYMATIC HYDROLYZATES OF SUGARCANE BAGASSE PRETREATED BY STEAM EXPLOSION. *APPL ENVIRON MICROBIOL* **2002**, *98*-100.
49. KO, J.; UM, Y.; PARK, Y.-C.; SEO, J.-H.; KIM, K., COMPOUNDS INHIBITING THE BIOCONVERSION OF HYDROTHERMALLY PRETREATED LIGNOCELLULOSE. *APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY* **2015**, *99* (10), 4201-4212.
50. KIM, Y.; KREKE, T.; KO, J. K.; LADISCH, M. R., HYDROLYSIS-DETERMINING SUBSTRATE CHARACTERISTICS IN LIQUID HOT WATER PRETREATED HARDWOOD. *BIOTECHNOL BIOENG* **2015**, *112*.
51. KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P., METHODS FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FOR EFFICIENT HYDROLYSIS AND

- BIOFUEL PRODUCTION. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* **2009**, *48*.
52. BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K.; SUBRAMANIAN, R., CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS: A REVIEW. IN *ENZYME RESEARCH*, 2011.
 53. CONDE-MEJÍA, C.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; EL-HALWAGI, M., A COMPARISON OF PRETREATMENT METHODS FOR BIOETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIALS. *PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION* **2012**, *90* (3), 189-202.
 54. EGGEMAN, T.; ELANDER, R. T., PROCESS AND ECONOMIC ANALYSIS OF PRETREATMENT TECHNOLOGIES. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2005**, *96* (18), 2019-2025.
 55. TAO, L.; ADEN, A.; ELANDER, R. T.; PALLAPOLU, V. R.; LEE, Y. Y.; GARLOCK, R. J.; BALAN, V.; DALE, B. E.; KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R.; FALLS, M.; HOLTZAPPLE, M. T.; SIERRA, R.; SHI, J.; EBRIK, M. A.; REDMOND, T.; YANG, B.; WYMAN, C. E.; HAMES, B.; THOMAS, S.; WARNER, R. E., PROCESS AND TECHNOECONOMIC ANALYSIS OF LEADING PRETREATMENT TECHNOLOGIES FOR LIGNOCELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION USING SWITCHGRASS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2011**, *102* (24), 11105-11114.
 56. MILESSI-ESTEVEZ, S. T.; CORRADINI, A. S. F.; KOPP, W.; ZANGIROLAMI, C. T.; TARDIOLI, W. P.; GIORDANO, C. R.; GIORDANO, L. C. R., AN INNOVATIVE BIOCATALYST FOR CONTINUOUS 2G ETHANOL PRODUCTION FROM XYLO-OLIGOMERS BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* THROUGH SIMULTANEOUS HYDROLYSIS, ISOMERIZATION, AND FERMENTATION (SHIF). *CATALYSTS* **2019**, *9* (3).
 57. SILVA, G. M. D. EVALUATION OF DIFFERENT CONFIGURATIONS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS AND FERMENTATION USING SUGARCANE BAGASSE FOR 2G ETHANOL PRODUCTION. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, SÃO CARLOS-SP., 2015.
 58. ROSALES-CALDERON, O.; ARANTES, V., A REVIEW ON COMMERCIAL-SCALE HIGH-VALUE PRODUCTS THAT CAN BE PRODUCED ALONGSIDE CELLULOSIC ETHANOL. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2019**, *12* (1), 240.
 59. SCHNEIDERMAN, S. J.; JOHNSON, R. W.; MENKHAUS, T. J.; GILCREASE, P. C., QUANTIFYING SECOND GENERATION ETHANOL INHIBITION: DESIGN OF EXPERIMENTS APPROACH AND KINETIC MODEL DEVELOPMENT. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2015**, *179*, 219-226.
 60. HIMMEL, M. E.; RUTH, M. F.; WYMAN, C. E., CELLULASE FOR COMMODITY PRODUCTS FROM CELLULOSIC BIOMASS. *CURRENT OPINION IN BIOTECHNOLOGY* **1999**, *10* (4), 358-364.
 61. ZHANG, Y.-H. P.; LYND, L. R., TOWARD AN AGGREGATED UNDERSTANDING OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE: NONCOMPLEXED CELLULASE SYSTEMS. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING* **2004**, *88* (7), 797-824.
 62. ZHA, Y.; MUILWIJK, B.; COULIER, L.; PUNT, P. J., INHIBITORY COMPOUNDS IN LIGNOCELLULOSIC BIOMASS HYDROLYSATES DURING HYDROLYSATE FERMENTATION PROCESSES. IN *J BIOPROCESS BIOTECHNIQ*, 2012.

63. NWEZE, J. E.; NDUBUISI, I.; MURATA, Y.; OMAE, H.; OGBONNA, J. C., ISOLATION AND EVALUATION OF XYLOSE-FERMENTING THERMOTOLERANT YEASTS FOR BIOETHANOL PRODUCTION. *BIOFUELS* **2019**, 1-10.
64. NARAYANAN, V.; SCHELIN, J.; GORWA-GRAUSLUND, M.; VAN NIEL, E. W. J.; CARLQUIST, M., INCREASED LIGNOCELLULOSIC INHIBITOR TOLERANCE OF SACCHAROMYCES CEREVISIAE CELL POPULATIONS IN EARLY STATIONARY PHASE. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2017**, 10 (1), 114.
65. LIU, Z. L.; SLININGER, P. J.; DIEN, B. S.; BERHOW, M. A.; KURTZMAN, C. P.; GORSICH, S. W., ADAPTIVE RESPONSE OF YEASTS TO FURFURAL AND 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND NEW CHEMICAL EVIDENCE FOR HMF CONVERSION TO 2,5-BIS-HYDROXYMETHYLFURAN. *JOURNAL OF INDUSTRIAL MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY* **2004**, 31 (8), 345-352.
66. HALDAR, D.; GAYEN, K.; SEN, D., ENUMERATION OF MONOSUGARS' INHIBITION CHARACTERISTICS ON THE KINETICS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. *PROCESS BIOCHEMISTRY* **2018**, 72, 130-136.
67. LI, Y.; QI, B.; WAN, Y., INHIBITORY EFFECT OF VANILLIN ON CELLULASE ACTIVITY IN HYDROLYSIS OF CELLULOSIC BIOMASS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2014**, 167, 324-330.
68. XIMENES, E.; KIM, Y.; MOSIER, N.; DIEN, B.; LADISCH, M., INHIBITION OF CELLULASES BY PHENOLS. *ENZYME MICROB TECHNOL* **2010**, 46.
69. ZHAI, R.; HU, J.; SADDLER, J. N., EXTENT OF ENZYME INHIBITION BY PHENOLICS DERIVED FROM PRETREATED BIOMASS IS SIGNIFICANTLY INFLUENCED BY THE SIZE AND CARBONYL GROUP CONTENT OF THE PHENOLICS. *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING* **2018**, 6 (3), 3823-3829.
70. FROMMHAGEN, M.; MUTTE, S. K.; WESTPHAL, A. H.; KOETSIER, M. J.; HINZ, S. W. A.; VISSER, J.; VINCKEN, J.-P.; WEIJERS, D.; VAN BERKEL, W. J. H.; GRUPPEN, H.; KABEL, M. A., BOOSTING LPMO-DRIVEN LIGNOCELLULOSE DEGRADATION BY POLYPHENOL OXIDASE-ACTIVATED LIGNIN BUILDING BLOCKS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2017**, 10 (1), 121.
71. KRACHER, D.; SCHEIBLBRANDNER, S.; FELICE, A. K. G.; BRESLMAYR, E.; PREIMS, M.; LUDWICKA, K., EXTRACELLULAR ELECTRON TRANSFER SYSTEMS FUEL CELLULOSE OXIDATIVE DEGRADATION. *SCIENCE* **2016**.
72. ADEBOYE, P. T.; BETTIGA, M.; ALDAEUS, F.; LARSSON, P. T.; OLSSON, L., CATABOLISM OF CONIFERYL ALDEHYDE, FERULIC ACID AND P-COUMARIC ACID BY SACCHAROMYCES CEREVISIAE YIELDS LESS TOXIC PRODUCTS. **2015**, (1475-2859 (ELECTRONIC)).
73. LIU, Z. L.; SLININGER, P. J.; DIEN, B. S.; BERHOW, M. A.; KURTZMAN, C. P.; GORSICH, S. W., ADAPTIVE RESPONSE OF YEASTS TO FURFURAL AND 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND NEW CHEMICAL EVIDENCE FOR HMF CONVERSION TO 2,5-BIS-HYDROXYMETHYLFURAN. *J IND MICROBIOL BIOT* **2004**, 31.
74. LARSSON, S.; QUINTANA-SÁINZ, A.; REIMANN, A.; NILVEBRANT, N.-O.; JÖNSSON, L., INFLUENCE OF LIGNOCELLULOSE-DERIVED AROMATIC COMPOUNDS ON OXYGEN-LIMITED GROWTH AND ETHANOLIC FERMENTATION BY SACCHAROMYCES CEREVISIAE. IN *TWENTY-FIRST SYMPOSIUM ON*

- BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS*, FINKELSTEIN, M.; DAVISON, B., EDS. HUMANA PRESS: 2000; PP 617-632.
75. SÁRVÁRI HORVÁTH, I.; FRANZÉN, C. J.; TAHERZADEH, M. J.; NIKLASSON, C.; LIDÉN, G., EFFECTS OF FURFURAL ON THE RESPIRATORY METABOLISM OF *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* IN GLUCOSE-LIMITED CHEMOSTATS. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY* **2003**, *69* (7), 4076-4086.
 76. ZHA, Y.; WESTERHUIS, J. A.; MUILWIJK, B.; OVERKAMP, K. M.; NIJMEIJER, B. M.; COULIER, L.; SMILDE, A. K.; PUNT, P. J., IDENTIFYING INHIBITORY COMPOUNDS IN LIGNOCELLULOSIC BIOMASS HYDROLYSATES USING AN EXOMETABOLOMICS APPROACH. *BMC BIOTECHNOLOGY* **2014**, *14* (1), 22.
 77. SAINI, J. K.; PATEL, A. K.; ADSUL, M.; SINGHANIA, R. R., CELLULASE ADSORPTION ON LIGNIN: A ROADBLOCK FOR ECONOMIC HYDROLYSIS OF BIOMASS. *RENEWABLE ENERGY* **2016**, *98*, 29-42.
 78. YANG, Q.; PAN, X., CORRELATION BETWEEN LIGNIN PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND INHIBITION TO ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. **2016**, (1097-0290 (ELECTRONIC)).
 79. KO, J. K.; XIMENES, E.; KIM, Y.; LADISCH, M. R., ADSORPTION OF ENZYME ONTO LIGNINS OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HARDWOODS. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING* **2015**, *112* (3), 447-456.
 80. GUO, F.; SHI, W.; SUN, W.; LI, X.; WANG, F.; ZHAO, J.; QU, Y., DIFFERENCES IN THE ADSORPTION OF ENZYMES ONTO LIGNINS FROM DIVERSE TYPES OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS AND THE UNDERLYING MECHANISM. *BIOTECHNOL BIOFUELS* **2014**, *7*.
 81. KO, J. K.; KIM, Y.; XIMENES, E.; LADISCH, M. R., EFFECT OF LIQUID HOT WATER PRETREATMENT SEVERITY ON PROPERTIES OF HARDWOOD LIGNIN AND ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. *BIOTECHNOL BIOENG* **2014**, *112*.
 82. LI, X.; ZHENG, Y., LIGNIN-ENZYME INTERACTION: MECHANISM, MITIGATION APPROACH, MODELING, AND RESEARCH PROSPECTS. (1873-1899 (ELECTRONIC)).
 83. MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M., FEATURES OF PROMISING TECHNOLOGIES FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2005**, *96* (6), 673-686.
 84. NAGLE, N. J.; ELANDER RT FAU - NEWMAN, M. M.; NEWMAN MM FAU - ROHRBACK, B. T.; ROHRBACK BT FAU - RUIZ, R. O.; RUIZ RO FAU - TORGET, R. W.; TORGET, R. W., EFFICACY OF A HOT WASHING PROCESS FOR PRETREATED YELLOW POPLAR TO ENHANCE BIOETHANOL PRODUCTION. **2008**, (8756-7938 (PRINT)).
 85. KIM, Y.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R., ENZYMATIC DIGESTION OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HYBRID POPLAR. *BIOTECHNOL PROG* **2009**, *25* (2), 340-8.
 86. QING, Q.; YANG, B.; WYMAN, C. E., IMPACT OF SURFACTANTS ON PRETREATMENT OF CORN STOVER. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2010**, *101* (15), 5941-5951.

87. FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S., SOYBEAN PROTEIN AS A COST-EFFECTIVE LIGNIN-BLOCKING ADDITIVE FOR THE SACCHARIFICATION OF SUGARCANE BAGASSE. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2016**, *221*, 172-180.
88. FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S., ADDITION OF SOYBEAN PROTEIN IMPROVES SACCHARIFICATION AND ETHANOL PRODUCTION FROM HYDROTHERMALLY PRETREATED SUGARCANE BAGASSE. *BIOENERGY RESEARCH* **2019**.
89. TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K., *CHEMICAL ENGINEERING DESIGN*. ELSEVIER LTD.: 2013
90. GARRETT, D. E., *CHEMICAL ENGINEERING ECONOMICS* . NEW YORK, USA., 1989.
91. MUSSATTO, S. I., CHALLENGES IN BUILDING A SUSTAINABLE BIOBASED ECONOMY. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* **2017**, *106*, 1-2.
92. FURLAN, F. F.; GIORDANO, R. C.; COSTA, C. B. B.; SECCHI, A. R.; WOODLEY, J. M.; GERNAEY, K. V.; HUUSOM, J. K.; GANI, R., PROCESS ALTERNATIVES FOR SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE. IN *COMPUTER AIDED CHEMICAL ENGINEERING*, ELSEVIER: 2015; VOL. 37, PP 1349-1354.
93. 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* **2012**, *103* (1), 152-161.
94. VAN DER POL, E. C.; BAKKER RR FAU - BAETS, P.; BAETS P FAU - EGGINK, G.; EGGINK, G., BY-PRODUCTS RESULTING FROM LIGNOCELLULOSE PRETREATMENT AND THEIR INHIBITORY EFFECT ON FERMENTATIONS FOR (BIO)CHEMICALS AND FUELS. **2014**, (1432-0614 (ELECTRONIC)).
95. FARZAD, S.; MANDEGARI, M. A.; GUO, M.; HAIGH, K. F.; SHAH, N.; GÖRGENS, J. F., MULTI-PRODUCT BIOREFINERIES FROM LIGNOCELLULOSES: A PATHWAY TO REVITALISATION OF THE SUGAR INDUSTRY? *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2017**, *10* (1), 87.
96. MANDEGARI, M. A.; FARZAD, S.; VAN RENSBURG, E.; GÖRGENS, J. F., MULTI-CRITERIA ANALYSIS OF A BIOREFINERY FOR CO-PRODUCTION OF LACTIC ACID AND ETHANOL FROM SUGARCANE LIGNOCELLULOSE. *BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING* **2017**, *11* (6), 971-990.
97. HOSSAIN, M. S.; THEODOROPOULOS, C.; YOUSUF, A., TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF HEAT INTEGRATED SECOND GENERATION BIOETHANOL AND FURFURAL COPRODUCTION. *BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* **2019**, *144*, 89-103.
98. CHAGAS, M. F.; BORDONAL, R. O.; CAVALETT, O.; CARVALHO, J. L. N.; BONOMI, A.; LA SCALA JR, N., ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC IMPACTS OF DIFFERENT SUGARCANE PRODUCTION SYSTEMS IN THE ETHANOL BIOREFINERY. *BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING* **2016**, *10* (1), 89-106.
99. TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K., *CHEMICAL ENGINEERING DESIGN: PRINCIPLES, PRACTICE, AND ECONOMICS OF PLANT AND PROCESS DESIGN*. ELSEVIER LTD.: 2013.

100. MARTÍN, M.; ADAMS II, T. A., CHALLENGES AND FUTURE DIRECTIONS FOR PROCESS AND PRODUCT SYNTHESIS AND DESIGN. *COMPUTERS & CHEMICAL ENGINEERING* **2019**, *128*, 421-436.
101. PADELLA, M.; O`CONNELL, A.; PRUSSI, M., WHAT IS STILL LIMITING THE DEPLOYMENT OF CELLULOSIC ETHANOL ANALYSIS OF THE CURRENT STATUS OF THE SECTOR. *MDPI* **2019**.
102. 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. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). BRAZIL, 2018.
103. HAUSCHILD, M. Z.; ROSENBAUM, R. K.; OLSEN, S. I., *LIFE CYCLE ASSESMENT: THEORY AND PRACTICE*. SPRINGER: 2018.
104. 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* **2011**, *36* (6), 3716-3726.
105. WBA, W. B. A. *GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2019*; 2019.
106. WANG, M.; HAN, J.; DUNN, J. B.; CAI, H.; ELGOWAINY, A., WELL-TO-WHEELS ENERGY USE AND GREENHOUSE GAS EMISSIONS OF ETHANOL FROM CORN, SUGARCANE AND CELLULOSIC BIOMASS FOR US USE. *ENVIRONMENTAL RESEARCH LETTERS* **2012**, *7* (4), 045905.
107. FURLAN, F. F.; FILHO, R. T.; PINTO, F. H. P. B.; COSTA, C. B. B.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. L. C.; GIORDANO, R. C., BIOELECTRICITY VERSUS BIOETHANOL FROM SUGARCANE BAGASSE: IS IT WORTH BEING FLEXIBLE? *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2013**, *6* (1), 142.
108. 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* **2017**, *10* (1), 51.
109. RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R., TEACHING CHEMICAL REACTION ENGINEERING USING EMSO SIMULATOR. *COMPUT APPL ENG EDUC* **2010**, *18*.
110. WAKEMAN, R. J.; TARLETON, S., *FILTRATION*. FIRST EDITION ED.; ELSEVIER: 1998; P 225.
111. TARLETON, E. S.; WAKEMAN, R. J., *SOLID/LIQUID SEPARATION: EQUIPMENT SELECTION AND PROCESS DESIGN*. 1ST EDITION ED.; 2007; P 464.
112. SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. *DETERMINATION OF STRUCTURAL CARBOHYDRATES AND LIGNIN IN BIOMASS* NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY: USA, 2008.

113. MIELENZ, R., JONATHAN, *BIOFUELS: METHODS AND PROTOCOLS*. HUMANA PRESS FROM SPRINGER SCIENCE AND BUSINESS MEDIA: USA, 2009; VOL. 581, P 115-124.
114. GHOSE, T. K., MEASUREMENT OF CELLULASE ACTIVITIES. *PURE AND APPLIED CHEMISTRY* **1987**, *59* (2), 257-268.
115. MÜLLER, G.; VÁRNAI, A.; JOHANSEN, K. S.; EIJSINK, V. G. H.; HORN, S. J., HARNESSING THE POTENTIAL OF LPMO-CONTAINING CELLULASE COCKTAILS POSES NEW DEMANDS ON PROCESSING CONDITIONS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2015**, *8*, 187-187.
116. MÜLLER, G.; CHYLENSKI, P.; BISSARO, B.; EIJSINK, V. G. H.; HORN, S. J., THE IMPACT OF HYDROGEN PEROXIDE SUPPLY ON LPMO ACTIVITY AND OVERALL SACCHARIFICATION EFFICIENCY OF A COMMERCIAL CELLULASE COCKTAIL. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2018**, *11*, 209-209.
117. BRONDI, M. G.; VASCONCELLOS, V. M.; GIORDANO, R. C.; FARINAS, C. S. A.-O. H. O. O. X., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. LID - 10.1007/s12010-018-2834-z [DOI]. (1559-0291 (ELECTRONIC)).
118. CUI, T.; LI, J.; YAN, Z.; YU, M.; LI, S., THE CORRELATION BETWEEN THE ENZYMATIC SACCHARIFICATION AND THE MULTIDIMENSIONAL STRUCTURE OF CELLULOSE CHANGED BY DIFFERENT PRETREATMENTS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2014**, *7* (1), 134.
119. SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; RODRIGUEZ, G. Y.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C., EXTRACTIVE BATCH FERMENTATION WITH CO₂ STRIPPING FOR ETHANOL PRODUCTION IN A BUBBLE COLUMN BIOREACTOR: EXPERIMENTAL AND MODELING. *ENERGY & FUELS* **2014**, *28* (12), 7552-7559.
120. MILLER, G. L., USE OF DINITROSALICYLIC ACID REAGENT FOR DETERMINATION OF REDUCING SUGAR. *ANALYTICAL CHEMISTRY* **1959**, *31* (3), 426-428.
121. XU, B.; CHANG, S. K. C., TOTAL PHENOLIC, PHENOLIC ACID, ANTHOCYANIN, FLAVAN-3-OL, AND FLAVONOL PROFILES AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PINTO AND BLACK BEANS (*PHASEOLUS VULGARIS* L.) AS AFFECTED BY THERMAL PROCESSING. *AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2009**, *57* (11), 4754-4764.
122. FURLAN, F. F.; DE ANDRADE LINO, A. R.; MATUGI, K.; CRUZ, A. J. G.; SECCHI, A. R.; DE CAMPOS GIORDANO, R., A SIMPLE APPROACH TO IMPROVE THE ROBUSTNESS OF EQUATION-ORIENTED SIMULATORS: MULTILINEAR LOOK-UP TABLE INTERPOLATORS. *COMPUTERS & CHEMICAL ENGINEERING* **2016**, *86*, 1-4.
123. ROCHA, G. J. M.; MARTÍN, C.; VINÍCIUS, F. N.; GÓMEZ, E. O.; GONÇALVES, A. R., MASS BALANCE OF PILOT-SCALE PRETREATMENT OF SUGARCANE BAGASSE BY STEAM EXPLOSION FOLLOWED BY ALKALINE DELIGNIFICATION. *BIORESOUR TECHNOL* **2012**, *111*.
124. DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL, R.; BONOMI, A., INTEGRATED VERSUS STAND-ALONE SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE AND TRASH. *BIORESOUR TECHNOL* **2012**, *103*.

125. CONAB, ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 3RD SURVEY(2019/20) ED.; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB): BRAZIL, 2019; VOL. 6, P 1:62.
126. BRAZIL., C. B. O., EXCHANGE RATE OF BRL/USD. 01/09/2019 TO 01/03/2020 ED.; CENTRAL BANK OF BRAZIL.: GOVERNMENT DATABASE .
127. 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* **2016**, *55* (37), 9865-9872.
128. 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* **2012**, *109* (4), 1083-1087.
129. PINTO, A. S. S.; ELIAS, A. M.; FURLAN, F. F.; RIBEIRO, M. P. A.; GIORDANO, R. C.; FARINAS, C. S., TECHNO-ECONOMIC FEASIBILITY OF BIOMASS WASHING IN 1G2G SUGARCANE BIOREFINERIES. *BIOENERGY RESEARCH* **2021**.
130. IPCC *GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES.*; 2006.
131. 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.; B., A.; 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. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (**ANP**). BRAZIL, 2018.
132. ELIAS, A. M. CONTRIBUIÇÕES DA ENGENHARIA DE SISTEMAS EM BIOPROCESSOS À TRANSIÇÃO PARA A ECONOMIA NEUTRA EM CARBONO: ANÁLISE TECNOCONÔMICA-AMBIENTAL DE BIORREFINARIAS. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, SÃO CARLOS (SP, BRASIL), 2020.
133. CAVALETT, O.; CHAGAS, M. F.; SEABRA, J. E. A.; BONOMI, A., COMPARATIVE LCA OF ETHANOL VERSUS GASOLINE IN BRAZIL USING DIFFERENT LCIA METHODS. *THE INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT* **2013**, *18* (3), 647-658.
134. ELIAS, A. M.; LONGATI, A. A.; DE CAMPOS GIORDANO, R.; FURLAN, F. F., RETRO-TECHNO-ECONOMIC-ENVIRONMENTAL ANALYSIS IMPROVES THE OPERATION EFFICIENCY OF 1G-2G BIOETHANOL AND BIOELECTRICITY FACILITIES. *APPLIED ENERGY* **2021**, *282*, 116133.
135. KIM, Y.; XIMENES, E.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R., SOLUBLE INHIBITORS/DEACTIVATORS OF CELLULASE ENZYMES FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *ENZYME MICROB TECHNOL* **2011**, *48*.
136. NELSON, D. L.; COX, M. M., *LEHNINGER PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY*. SEVENTH EDITION. ED.; W.H. FREEMAN: 2017.
137. KIM, Y.; XIMENES, E.; MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R., SOLUBLE INHIBITORS/DEACTIVATORS OF CELLULASE ENZYMES FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY* **2011**, *48* (4-5), 408-415.

138. HSIEH, C.-W. C.; CANNELLA, D.; JØRGENSEN, H.; FELBY, C.; THYGESEN, L. G., CELLULASE INHIBITION BY HIGH CONCENTRATIONS OF MONOSACCHARIDES. *J. AGRIC. FOOD CHEM* **2014**, *62* (17), 3800–3805.
139. MÜLLER, G.; VÁRNAI, A.; JOHANSEN, K. S.; EIJSINK, V. G. H.; HORN, S. J., HARNESSING THE POTENTIAL OF LPMO-CONTAINING CELLULASE COCKTAILS POSES NEW DEMANDS ON PROCESSING CONDITIONS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2015**, *8* (1), 187.
140. XUE, S.; UPPUGUNDLA, N.; BOWMAN, M. J.; CAVALIER, D.; DA COSTA SOUSA, L.; E DALE, B.; BALAN, V., SUGAR LOSS AND ENZYME INHIBITION DUE TO OLIGOSACCHARIDE ACCUMULATION DURING HIGH SOLIDS-LOADING ENZYMATIc HYDROLYSIS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS* **2015**, *8* (1), 195.
141. ANDRIĆ, P.; MEYER, A. S.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K., REACTOR DESIGN FOR MINIMIZING PRODUCT INHIBITION DURING ENZYMATIc LIGNOCELLULOSE HYDROLYSIS: I. SIGNIFICANCE AND MECHANISM OF CELLOBIOSE AND GLUCOSE INHIBITION ON CELLULOLYTIC ENZYMES. *BIOTECHNOLOGY ADVANCES* **2010**, *28* (3), 308-324.
142. NELSON, D. L., *LEHNINGER PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY*. FOURTH EDITION. NEW YORK : W.H. FREEMAN, 2005.: 2005.
143. XIAO, Z.; ZHANG, X.; GREGG, D. J.; SADDLER, J. N. IN *EFFECTS OF SUGAR INHIBITION ON CELLULASES AND B-GLUCOSIDASE DURING ENZYMATIc HYDROLYSIS OF SOFTWOOD SUBSTRATES*, PROCEEDINGS OF THE TWENTY-FIFTH SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS HELD MAY 4–7, 2003, IN BRECKENRIDGE, CO, TOTOWA, NJ, 2004//; FINKELSTEIN, M.; McMILLAN, J. D.; DAVISON, B. H.; EVANS, B., EDS. HUMANA PRESS: TOTOWA, NJ, 2004; PP 1115-1126.
144. QING, Q.; YANG, B.; WYMAN, C. E., XYLOOLIGOMERS ARE STRONG INHIBITORS OF CELLULOSE HYDROLYSIS BY ENZYMES. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* **2010**, *101* (24), 9624-9630.
145. SMITH, B. T.; KNUTSEN, J. S.; DAVIS, R. H., EMPIRICAL EVALUATION OF INHIBITORY PRODUCT, SUBSTRATE, AND ENZYME EFFECTS DURING THE ENZYMATIc SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY* **2010**, *161* (1), 468-482.
146. BOUKARI, I.; O'DONOHUE, M.; RÉMONDA, C.; CHABBERTA, B., *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B: ENZYMATIc* **2011**, *72*, 130-138.
147. DE SOUZA ABUD, A. K.; DE FARIAS SILVA, C. E., CHAPTER 21 - BIOETHANOL IN BRAZIL: STATUS, CHALLENGES AND PERSPECTIVES TO IMPROVE THE PRODUCTION. IN *BIOETHANOL PRODUCTION FROM FOOD CROPS*, RAY, R. C.; RAMACHANDRAN, S., EDS. ACADEMIC PRESS: 2019; PP 417-443.
148. RABELO, S. C.; DA COSTA, A. C.; VAZ ROSSEL, C. E., CHAPTER 17 - INDUSTRIAL WASTE RECOVERY. IN *SUGARCANE*, SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C., EDS. ACADEMIC PRESS: SAN DIEGO, 2015; PP 365-381.
149. MESSAGIE, M.; BOUREIMA, F.-S.; COOSEMANS, T.; MACHARIS, C.; MIERLO, J. V., A RANGE-BASED VEHICLE LIFE CYCLE ASSESSMENT INCORPORATING VARIABILITY IN THE ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF DIFFERENT VEHICLE TECHNOLOGIES AND FUELS. *ENERGIES* **2014**, *7* (3).

150. ANDERSSON, Ö.; BÖRJESSON, P., THE GREENHOUSE GAS EMISSIONS OF AN ELECTRIFIED VEHICLE COMBINED WITH RENEWABLE FUELS: LIFE CYCLE ASSESSMENT AND POLICY IMPLICATIONS. *APPLIED ENERGY* **2021**, *289*, 116621.
151. ÖGMUNDARSON, Ó.; HERRGÅRD, M. J.; FORSTER, J.; HAUSCHILD, M. Z.; FANTKE, P., ADDRESSING ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY OF BIOCHEMICALS. *NATURE SUSTAINABILITY* **2020**, *3* (3), 167-174.

ANEXOS E APÊNDICES

ANEXOS

Sumário

ANEXO A: INFORMAÇÕES RELEVANTES PARA A SIMULAÇÃO DE PROCESSOS NA BIORREFINARIA	5
1. BIORREFINARIA 1G2G	6
2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO ETOH 1G	8
2.1. <i>Extração e tratamento do caldo</i>	<i>9</i>
2.2. <i>Fermentação C6 / C12.....</i>	<i>14</i>
2.3. <i>Destilação</i>	<i>18</i>
2.4. <i>Sistema de cogeração</i>	<i>20</i>
3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO ETOH-2G	23
3.1. <i>Pré-tratamento hidrotérmico</i>	<i>23</i>
3.2. <i>Lavagem</i>	<i>27</i>
3.2.1 <i>Curvas de lavagem: conceitos e ajustes experimentais.....</i>	<i>27</i>
3.2.1 <i>Simulação do Processo de Lavagem</i>	<i>3</i>
3.3. <i>Hidrólise Enzimática</i>	<i>3</i>
3.4. <i>Fermentação C5</i>	<i>5</i>
3.5. <i>Efluente líquido (vinhsça).....</i>	<i>6</i>
ANEXO B: INFORMAÇÕES PERTINENTES À PEGADA DE CARBONO	10
1. CULTIVO E PRODUÇÃO	11
2. LOGÍSTICA DE DESTRIÇÃO	11
3. QUEIMA DO BIOCOMBUSTÍVEL EM VEÍCULOS LEVES	13
4. CÁLCULO DA INTENSIDADE DE CARBONO	15
5. REFERÊNCIAS DOS ANEXOS	18

ANEXO A: Informações Relevantes para a Simulação de Processos na Biorrefinaria

A fim de esclarecer como os processos foram modelados, o Anexo A resume as considerações/ estimativas aplicadas nas simulações dos processos químicos (operações unitárias, reações bioquímicas, cogeração de energia etc.) da biorrefinaria 1G2G. Esta tese de doutorado foi elaborada durante a vigência do projeto BIOEN (processo FAPESP nº **2016/10636-8**) pelo grupo de pesquisa LaDaBio do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - Campus de São Carlos (SP) [11, 25, 107, 127, 129, 134]. Os dados experimentais obtidos nesse doutorado complementam este documento, visto que estes foram usados para atualizar os balanços para a simulação da biorrefinaria. As atualizações elaborados pelo autor referem-se às unidades de pré-tratamento, lavagem e hidrólise enzimática com e sem adição de proteína de soja. Assim, o documento apresentado no Anexo A é o material de suporte para elucidar os processos simulados ou também para futuras atualizações/modificações da biorrefinaria 1G2G.

1. BIORREFINARIA 1G2G

A seguir é apresentado a descrição do processo e os principais parâmetros operacionais para as etapas que constituem a biorrefinaria de produção de EtOH 1G2G. Este conjunto de dados aqui apresentados correspondem às seguintes simulações:

- extraction_and_treatment.mso;
- concentration_and_fermentation.mso;
- distillation.mso;
- CHP.mso;
- CHP_NC.mso;
- pretreatment.mso;
- hydrolysis.mso;
- fermentation_xylose;
- washer.mso;
- planta_1G_2G.mso.

Todos os arquivos citados anteriormente representam as etapas que podem compor o processo de produção de EtOH-1G2G. A biorrefinaria foi elaborada para ser capaz de produzir EtOH de primeira e segunda geração (hidratado ou anidro), além de energia elétrica. A capacidade de moagem da planta simulada é de 833,33 t/h. O bagaço produzido é queimado na caldeira para garantir a autossuficiência energética da planta, enquanto que o excedente pode ser destinado à produção de EtOH-2G. Também é garantida uma reserva de segurança de bagaço para eventuais imprevistos operacionais da unidade e para a partida da próxima safra. A palha produzida no campo (37,32 t/h) também é alimentada à caldeira para permitir que uma maior quantidade de bagaço possa ser destinada à produção de EtOH-2G. Embora este cenário não tenha sido estudado, é possível também utilizar biogás como combustível para caldeira, sendo este subproduto obtido através da biodigestão da vinhaça e/ou da xilose, subprodutos do processo. As frações C12 e C6 são co-fermentadas, enquanto que a fração C5 é fermentada separadamente. Adicionalmente, vale lembrar que na etapa 2G foram utilizados o pré-tratamento hidrotérmico para o

bagaço, seguido pela hidrólise enzimática da biomassa. A Tabela A.1 mostra os componentes das frações líquidas e sólidas das correntes de processo da biorrefinaria 1G2G.

Tabela A. 1 - Componentes das Correntes presentes nos processos da biorrefinaria 1G2G.

Componentes das Correntes			
Líquidas e Gasosas		Sólidas	
1)	Água	26)	Celulose
2)	Sacarose	27)	Hemicelulose
3)	Glicose	28)	Lignina
4)	Xilose	29)	Cinzas
5)	Etanol	30)	Enzima
6)	Dióxido de Carbono	31)	Levedura (<i>S. cerevisiae</i>)
7)	Monóxido de Carbono	32)	Hidróxido de cálcio
8)	Oxigênio	33)	Fosfato de cálcio
9)	Nitrogênio	34)	Impurezas insolúveis
10)	Hidrogênio		
11)	Metano		
12)	Amônia		
13)	Lignina (LSA)		
14)	Xilana		
15)	Ácido acético		
16)	Furfural (FUR)		
17)	Hidroximetilfurfural		
18)	Glicerol		
19)	Outros açúcares		
20)	Monoetilenoglicol (MEG)		
21)	Ácido sulfúrico		
22)	Ácido fosfórico		
23)	Impurezas solúveis		

24)	Celobiose
25)	Hidróxido de amônia

PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO EtOH 1G

A seguir serão descritas as principais etapas do processo. É importante ressaltar que as Figuras descrevem as etapas da maneira que estas foram implementadas no EMSO™, e também foi criada uma codificação para diferenciá-las. Além disso, entre parêntesis é possível encontrar um único arquivo .mso correspondente, com exceção da etapa de cogeração, em que há duas simulações. A primeira configuração, CHP.mso, o usuário deve utilizar quando um dos principais objetivos da planta é exportar energia elétrica. Já quando o usuário deseja produzir energia elétrica somente para garantir a autossuficiência da planta, recomenda-se utilizar a configuração CHP_NC.mso. A principal diferença entre estas duas configurações de processo é que no primeiro caso há a presença de uma turbina de condensação, enquanto que o mesmo não ocorre no segundo caso.

- E100 - extração e tratamento (extraction_and_treatment.mso);
- E200 - concentração e fermentação C-12/C6 (concentration_and_fermentation.mso);
- E300 – purificação/destilação (distillation.mso);
- E400 – cogeração (CHP.mso e CHP_NC.mso);
- E500 - pré-tratamento (pretreatment.mso);
- E1000-lavagem (washer.mso);
- E600 – hidrólise (hydrolysis.mso);
- E700 - fermentação C5 (fermentation_xylose.mso);
- E800 – biodigestão (biodigestion.mso).

Sendo assim, cada equipamento é caracterizado de acordo com a etapa a qual pertence e a ordem em que aparece (Por exemplo, E101, E102). A nomenclatura para as correntes presentes no processo seguem a mesma lógica,

sendo que “S” representa as correntes físicas que conectam os equipamentos, enquanto que “W” representa a corrente de potência e “Q” a corrente de calor.

6.1.2.1. Extração e tratamento do caldo

A Tabela A.2 mostra a composição da cana-de-açúcar. A composição da fibra foi atualizada com os dados experimentais apresentados na seção de resultados.

Tabela A. 2 - Composição da cana-de-açúcar.

Componente	Composição mássica (%)
Água	69,864
Sacarose	14,033
Glicose	1,303
Fibras	13,653
Terra/Cinza	1,147

FONTE: Rocha *et al.* (2012).

A Tabela A.3 apresenta a composição da palha de cana-de-açúcar.

Tabela A. 3 - Composição da palha de cana-de-açúcar.

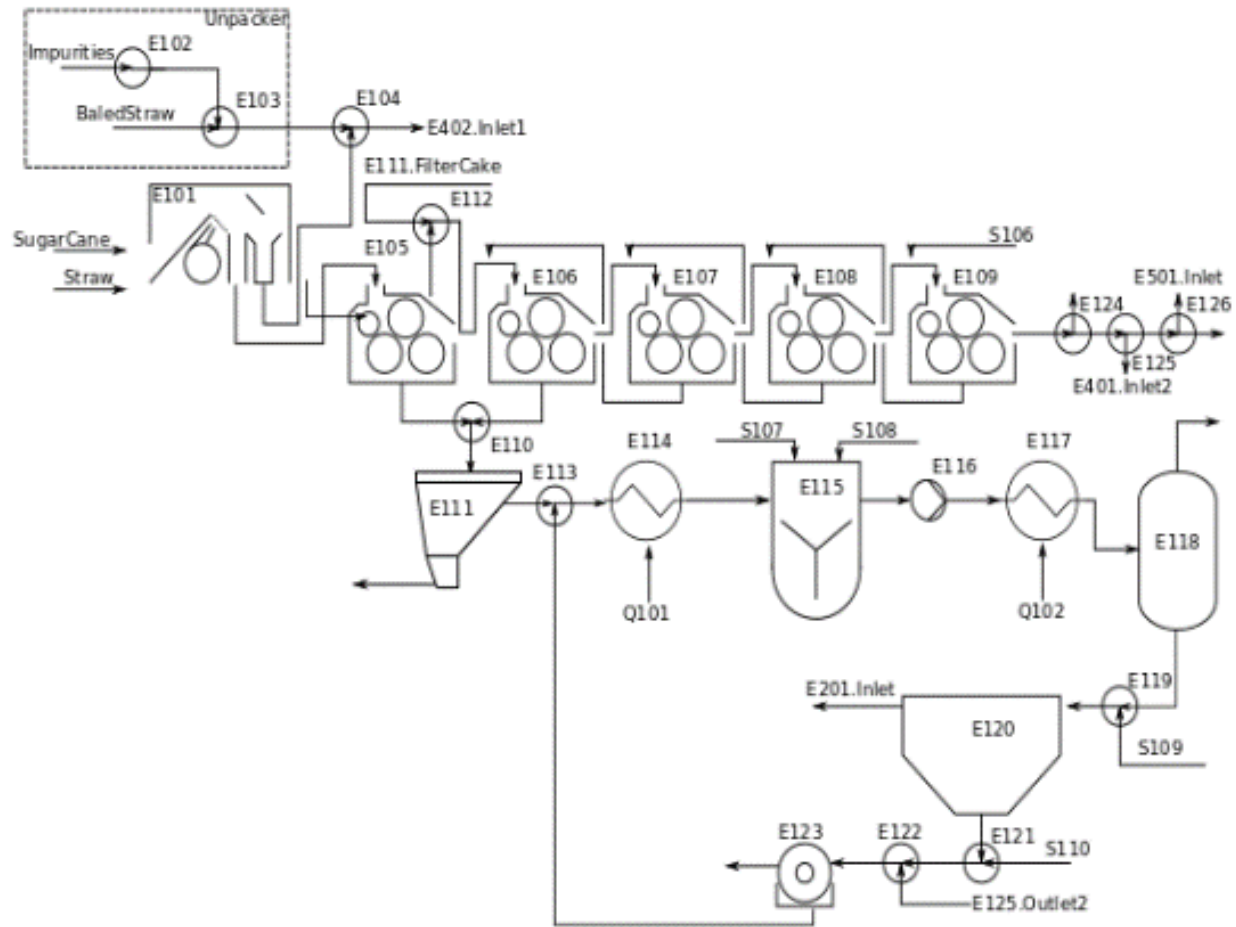
Componente	Composição mássica (%)
Celulose	46,05
Hemicelulose	27,20
Lignina	24,67
Cinzas	2,08

FONTE: Bonomi *et al.* (2012).

Inicialmente a cana-de-açúcar e palha enfardada passam por um processo de limpeza a seco. A palha enfardada limpa é enviada à caldeira enquanto que a cana-de-açúcar limpa passa por 5 ternos de extração. Para aumentar o rendimento do processo, água de embebição (S106) é adicionada no último terno. Parte do bagaço resultante é destinada a uma reserva de segurança (5% do total de bagaço produzido-base mássica), enquanto que o restante é destinado à caldeira e ao pré-tratamento, podendo ou não haver sobra. Os separadores (“*splitters*”) E124, E125 e E126 são os equipamentos responsáveis pelo direcionamento do bagaço. Os caldos primário e secundário são misturados e enviados à peneira. Posteriormente, o caldo filtrado do tambor rotativo se junta ao caldo filtrado da peneira e passa por um processo de aquecimento. O caldo aquecido é então enviado ao tanque de calagem, onde ácido fosfórico (S107) e cal (S108) são adicionados. A mistura resultante é bombeada para o segundo aquecedor e posterior redução de temperatura e pressão (realizado no equipamento *flash*). Antes da entrada do caldo no decantador, é feita a adição de polímeros (S109) na proporção de 6 ppm em

relação à vazão de caldo. Neste caso, a corrente S109 contém somente água, pois a quantidade de polímero é ínfima, não impactando de forma significativa no balanço de massa. Água (S110) e bagacilho são adicionados ao lodo que deixa o decantador para aumentar o rendimento da filtração no tambor rotativo. A Figura A.1 descreve as etapas de extração e tratamento do caldo.

Figura A. 1 - Etapa de extração e tratamento do caldo



FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

Os principais parâmetros e variáveis da etapa de extração e tratamento do caldo estão apresentados na Tabela A. 4.

Tabela A. 4 - Principais parâmetros e variáveis das etapas de extração e tratamento do caldo.

Equipamento	Variável/Parâmetro	Condições de Operação ⁴⁷	Referência
Limpeza a seco (E101)	Perdas de açúcares	0,5%	Fernandes (2011)
	Eficiência de remoção de impurezas minerais	60%-80%	Empral (2015)
	Eficiência de remoção de impurezas vegetais	65%	Jornal da Cana (2015)
	Consumo de energia	16 kW.h/TCA ⁴⁸	Macedo <i>et al.</i> (2001)
Moendas (E105 a E109)	Recuperação de açúcares	96%	Walter <i>et al.</i> (2014)
	Umidade do bagaço	50%	Hugot (1986)
	Quantidade de água de embebição em relação à quantidade de cana	30%	Ensinas (2008)
1º aquecedor (E114)	Temperatura de água de embebição	50°C	Ensinas (2008)
	Temperatura de saída do caldo diluído	70°C	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
Tanque de calagem (E115)	Coeficiente global de troca térmica	0,85 kW/m ² /K	Ensinas (2008)
	Razão entre a vazão de óxido de cálcio	0,5-0,8 kg/TCA	Ribeiro (2015) Honig (1953)
2º aquecedor (E117)	Concentração de ácido fosfórico	85%	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
	Temperatura de saída do caldo	105°C	Ribeiro (2015)
	Coeficiente global de troca térmica	0,69 kW/m ² /K	Ensinas (2008)

⁴⁷ Porcentagens mássicas.

⁴⁸ Tonelada de cana-de-açúcar.

Tabela A. 4 (continuação) - Principais parâmetros e variáveis das etapas de extração e tratamento do caldo.

Equipamento	Variável / Parâmetro	Condição de Operação¹	Referência
Decantador (E120)	Temperatura de operação	97°C	Ensinas (2008)
	Concentração de sólidos no lodo (sólidos solúveis e insolúveis)	9,0%	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
	Eficiência da decantação dos sólidos insolúveis	99,7%	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
	Retenção de sólidos (eficiência)	70% (média) 90% (máximo)	Ribeiro (2015)
Tambor rotativo (E123)	Umidade da torta	75-80%	Castro e Andrade (2006)
	Perda de açúcar na torta em relação ao lodo	1,8-2,0%	Castro e Andrade (2006)
	Adição de bagacilho no lodo	6-8 kg/TCA	Castro e Andrade (2006)
	Adição de água no filtro	30 kg/TCA	ANA (2012)

6.1.2.2. Fermentação C6 / C12

O caldo clarificado do decantador passa por uma bomba e em seguida é misturado ao licor de hexoses resultante do processo de hidrólise. O caldo rico em açúres (C6) é concentrado no evaporador.

O caldo concentrado segue então para posterior resfriamento. Antes do caldo concentrado entrar no fermentador, ele é misturado a uma solução de amônia e também ao reciclo de leveduras com o auxílio dos misturadores E207 e E208. O dióxido de carbono contendo EtOH passa então por uma coluna de absorção e o EtOH recuperado retorna à dorna de tratamento da levedura. Já o vinho resultante passa por uma centrífuga, onde as leveduras seguem para o tratamento, enquanto que o vinho de levedurado segue para o trem de colunas de destilação. Os equipamentos E211, E212 e E213 representam os

misturadores que fazem o retorno do EtOH recuperado e da levedura centrifugada. S201, S202, S203 e S204 representam a fonte de amônia, água para torre de absorção, água para diluição de levedura e ácido sulfúrico respectivamente. Vale ressaltar também que o fermentador é representado pelos equipamentos E207 e E208, onde no reator E207 a sacarose é toda convertida em glicose e no reator E208 ocorrem as demais reações que compõem o processo de fermentação. A Figura A.2 descreve a etapa de concentração e fermentação do caldo.

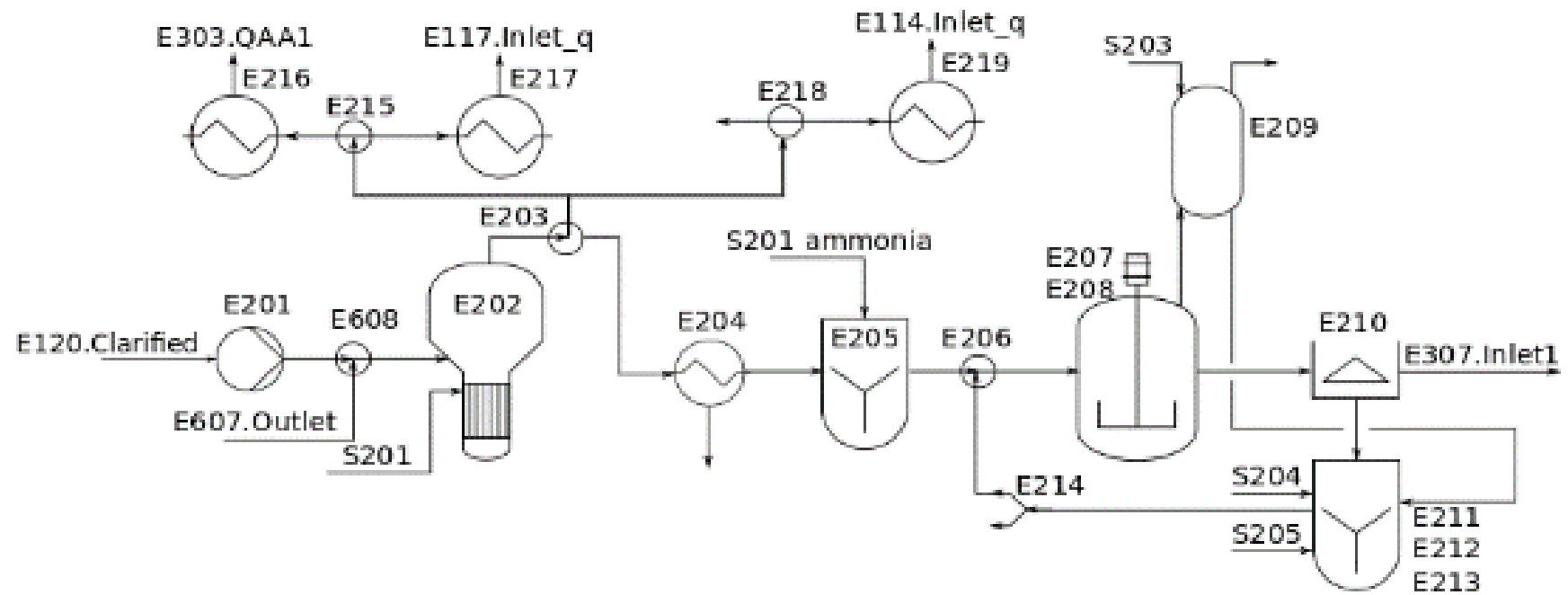


Figura A. 2 - Etapa de concentração e fermentação do caldo C12/C6.

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

Principais parâmetros e variáveis das etapas de concentração e fermentação C12/C6 foram dispostos na Tabela A.5.

Tabela A. 5 - Principais parâmetros e variáveis das etapas de concentração e fermentação C12/C6.

Equipamento	Variável/Parâmetro	Condições de Operação	Referência
Evaporador (E202)	Temperatura de operação	115°C	Chieppe Junior (2012)
	Brix de saída do caldo	20°Brix	Chieppe Junior (2012)
Resfriador (E204)	Temperatura de saída do caldo	33 °C	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
Fermentador (E207 e E208)	Temperatura de operação	30 °C	Vasconcelos (2011)
	Fator de recuperação de EtOH (base mássica)	0,9996	CTBE (2016)
Coluna de absorção (E209)	Razão entre a vazão molar de líquido e a vazão molar de gás	1,5	CTBE (2016)
	Temperatura de operação	30 °C	Paternina (2011)
	Pressão de operação	1 atm	Paternina (2011)
Centrífuga (E210)	Umidade do creme de levedura (base mássica)	30 %	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
	Razão entre a vazão mássica de creme de levedura e a vazão de sólidos que entra no processo	0,99	Bonomi <i>et al.</i> (2012)

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

As reações envolvidas nos equipamentos E207 e E208 são apresentadas na Tabela A.6.

Tabela A. 6 - Reações consideradas na etapa de fermentação.

Reação	Conversão(%)
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$	100,00
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$	90,48
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O + 2CO_2 + 4H_2$	1,19
$C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,67
$0,174C_6H_{12}O_6 + 0,12NH_3 \rightarrow CH_{1,74}O_{0,6}N_{0,12}$	1,37

FONTE: Dias (2008).

6.1.2.3. Destilação

O vinho de levedurado C6/C12 é misturado ao vinho C5 e posteriormente enviado ao trem de colunas de destilação responsável pela produção de EtOH hidratado. O EtOH hidratado é enviado então para uma coluna extrativa, onde o solvente monoetilenoglicol (S301) é adicionado e é produzido EtOH anidro. As colunas de destilação são configuradas de modo que as frações mássicas de EtOH no EtOH hidratado e no EtOH anidro sejam 0,935 e 0,993, respectivamente. A Figura A. 3 representa a etapa de destilação.

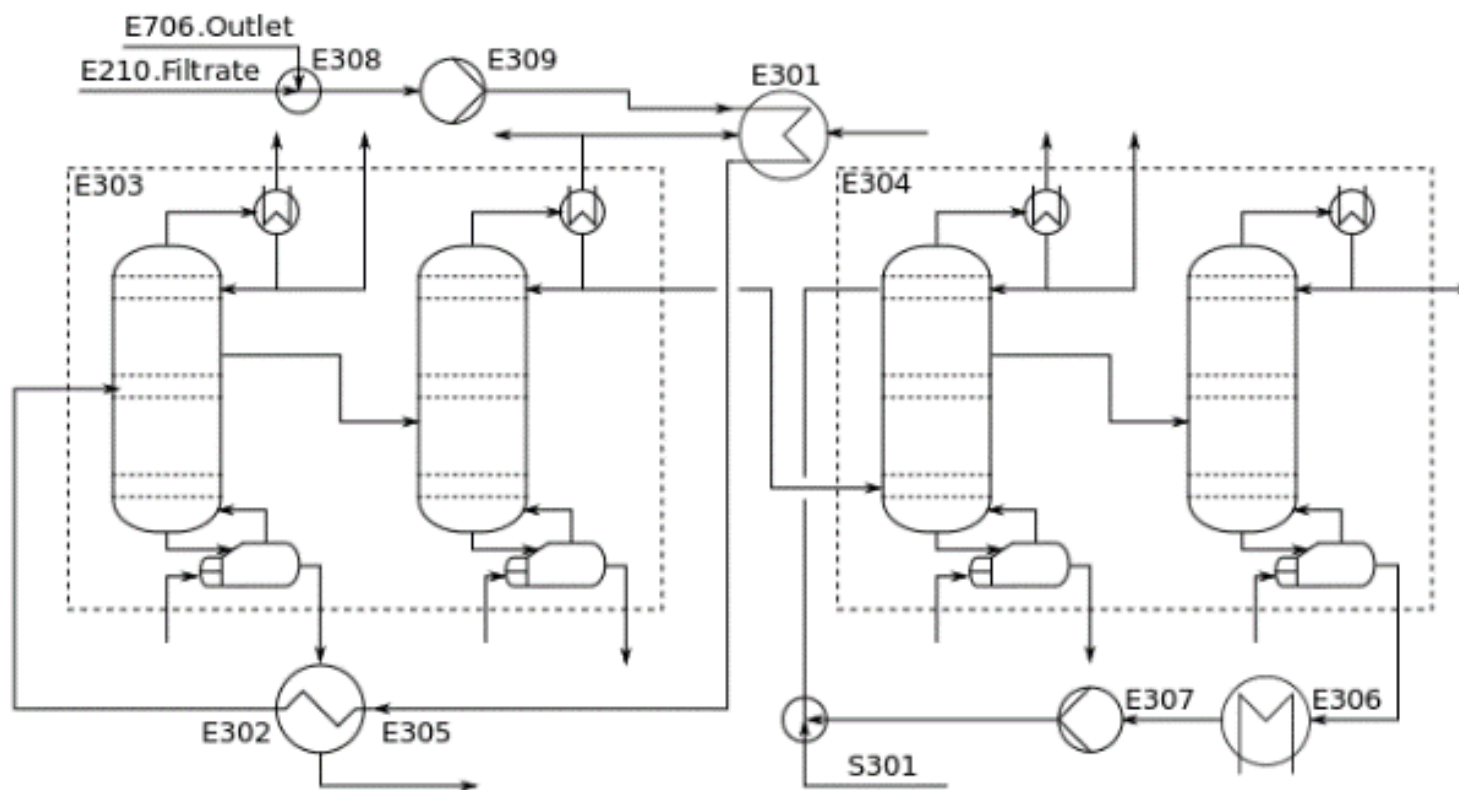


Figura A. 3 - Etapa de destilação.

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

6.1.2.4. Sistema de cogeração

A caldeira pode operar com diferentes fontes de combustíveis, neste caso, duas fontes foram utilizadas: bagaço e palha. Consideraram-se que em todos os casos as reações de combustão foram totais, ou seja, somente dióxido de carbono e água são obtidos como produtos da reação exotérmica. A Tabela A.7 mostra as reações de combustão que podem ser especificadas pelo usuário e os valores de variação de entalpia para cada reação.

Tabela A. 7 - Reações de combustão consideradas na caldeira.

Reação	Entalpia (kJ/kg)	Entalpia (kJ/kg)
$C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 \rightarrow 5 H_2O + 6 CO_2$	-17299,1	-2804,2
$C_5H_8O_4 + 5 O_2 \rightarrow 4 H_2O + 5 CO_2$	-16446,0	-2170,9
$C_{10}H_{11,6}O_{3,9} + 10,95 O_2 \rightarrow 5,8 H_2O + 10 CO_2$	-27000,0	-5243,4

FONTE: Dias (2011).

A Figura A.4 o sistema de cogeração sem turbina de condensação. No primeiro caso, opta-se pela não utilização da turbina de condensação, pois o objetivo da planta é a produção de EtOH (hidratado ou anidro).

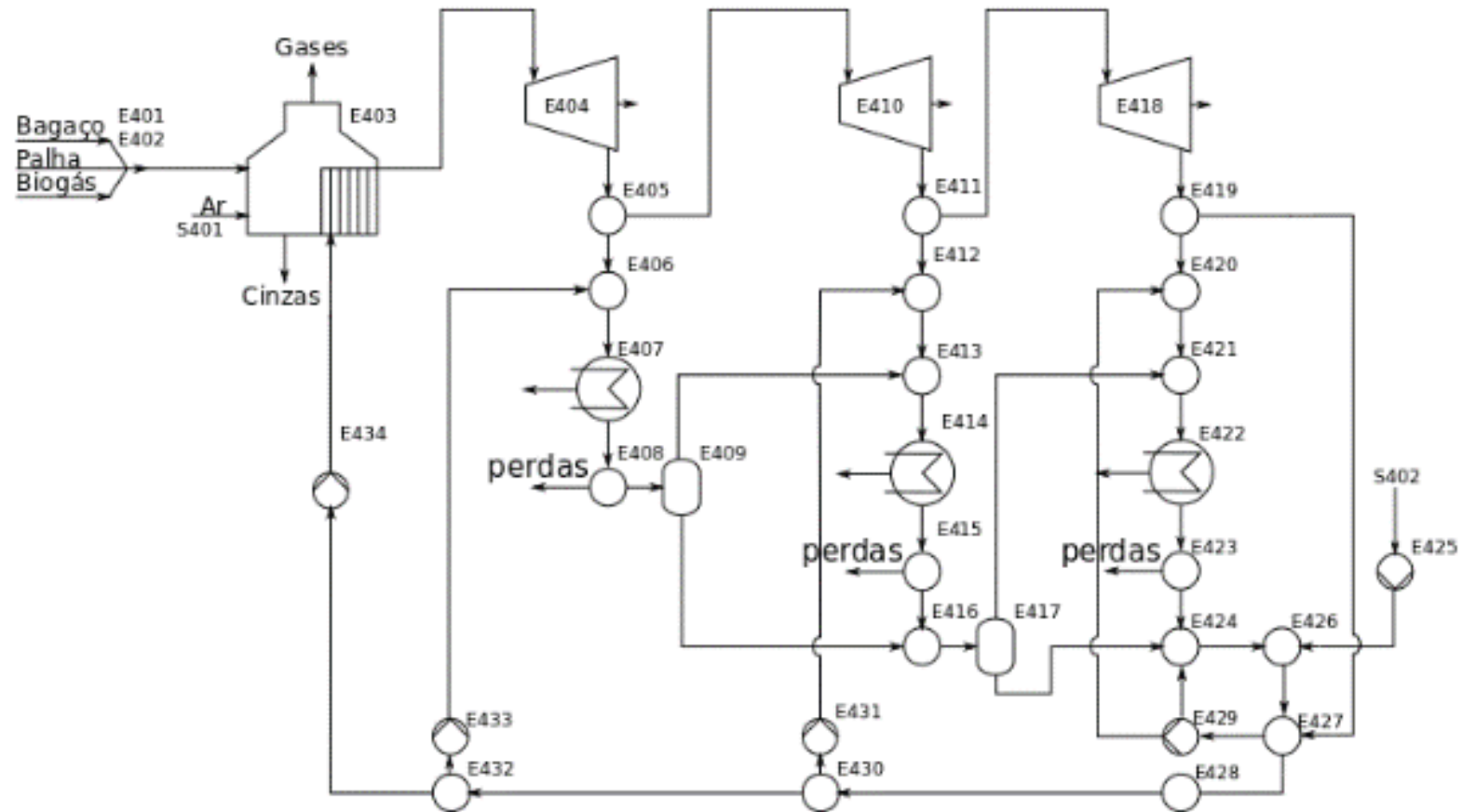


Figura A. 4 - Sistema de cogeração sem turbina de condensação

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

O vapor gerado na caldeira é direcionado para três turbinas de contrapressão. Na turbina E405, vapor a 17,4 bar é produzido para a etapa de pré-tratamento, já na E411, vapor a 6 bar é produzido como FONTE de calor para as colunas de desidratação, enquanto que na E148, vapor de escape a 2,5 bar é produzido para o restante do processo. Como dito anteriormente, com os trocadores de calor E408, E415 e E419 é possível calcular a demanda de calor necessária para cada linha de vapor e inclusive simular as perdas de carga nas linhas. A reposição de água é feita através da corrente S403.

Os principais parâmetros e variáveis da etapa de cogeração para o processo de cogeração foram dispostos na Tabela A.8.

Tabela A. 8 - Principais parâmetros e variáveis da etapa de cogeração para o processo.

Equipamento	Variável/Parâmetro	Condições de Operação	Referência
Caldeira (E403)	Temperatura do vapor	485 °C	BVC (2016)
	Pressão do vapor	65 bar	BVC (2016)
	Excesso de ar	30%	BVC (2016)
Turbinas	Temperatura do gás de escape	170 °C	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
	Eficiência isoentrópica	80%	Bereche (2011)
	Eficiência mecânica	95,8%	Bereche (2011)
Perdas do processo (E408) (E415) (E423)	Fração mássica de perda	4 %	Alves (2011)
Desaerador (E427)	Título	0	Alves (2011)

PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO EtOH-2G

Pré-tratamento hidrotérmico

Os rendimentos considerados foram baseados nos dados utilizados para os balanços de massa para o cálculo da remoção dos inibidores solúveis, como o descrito nas seções anteriores.

A Figura A.5 apresenta o diagrama da etapa de pré-tratamento hidrotérmico como foi implementado no EMSO™.

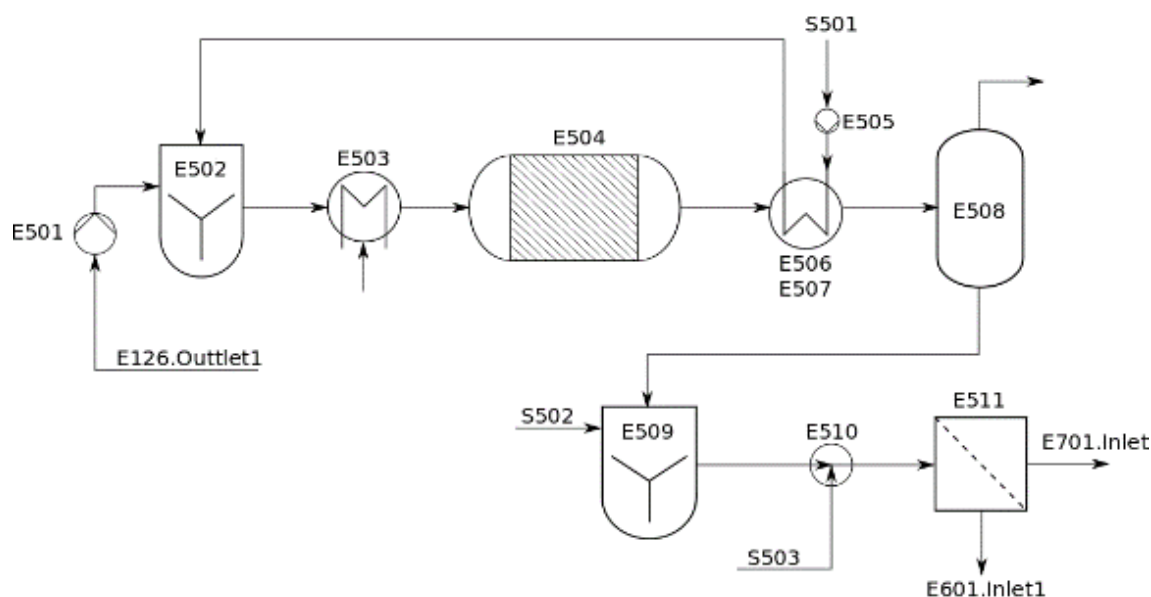


Figura A. 5- Etapa de pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar.

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

No processo descrito na Figura A.5, inicialmente o bagaço sofre um aumento de pressão, para posteriormente ser misturado com a água de diluição, previamente aquecida e pressurizada. Na sequência, a mistura é aquecida até a temperatura do pré-tratamento (195 °C) utilizando vapor de alta pressão (17,4 bar) e segue para o reator de pré-tratamento. Após o pré-tratamento, a mistura passa por um trocador de calor (no qual a água é a utilidade fria), sendo resfriada até 90 °C, e segue para um tanque flash. Neste equipamento ocorre o

abaixamento da pressão até 1 atm, sem que ocorra equilíbrio de fases líquido-vapor, ou seja, não há perdas por evaporação.

Os ácidos gerados durante o pré-tratamento, principalmente o ácido acético, são neutralizados empregando-se amônia. Como o pKa do ácido acético é 4,75 a 25 °C e o pH ideal para a hidrólise é 5,0, considerou-se que somente é adicionada uma quantidade de amônia suficiente para neutralizar 50% (base mássica) do ácido acético produzido. A mistura neutralizada é enviada para um filtro. A fração líquida resultante, rica em produtos da hidrólise da hemicelulose, é passa por um evaporador e segue para a etapa de fermentação da xilose, enquanto a fração sólida segue para a etapa de lavagem. A Tabela A.9 mostra as condições de operação deste processo.

Tabela A. 9 - Principais variáveis e parâmetros da etapa de pré-tratamento⁴⁹.

Equipamento	Variável/Parâmetro	Condições de Operação	Referência anterior	Condições de Operação Atualizadas ³
Misturador (E502)	Fração de sólidos	10% (m/m)	Silva (2015)	15% (m/m)
Trocador de calor (E503)	Temperatura de saída do fluido frio	>180 °C	Mori (2015)	>180 °C
Reator (E504)	Tempo de residência	10-15 min	BVC (2016)	10-15 min
Trocador de calor (E506 e E507)	Temperatura final do pré-tratamento	80 °C	BVC (2016)	90 °C
	Eficiência do filtro (retenção de insolúveis em base mássica)	99,5%	BVC (2016)	99,5%
Filtro (E511)	Umidade do bagaço tratado após filtração (base mássica)	50%	BVC (2016)	73,6%
	Temperatura de saída	80 °C	BVC (2016)	90 °C

⁴⁹ A atualização foi fundamentada nos resultados experimentais apresentados na seção de resultados e discussão. As condições apresentadas foram consideradas nas simulações da biorrefinaria 1G2G.

A Tabela A.10 traz informações do principal conjunto de reações envolvidas no pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela A. 10 –Conjunto de principais reações e conversões mássicas para o pré-tratamento hidrotérmico (195°C por 10 minutos a 200 rpm) do bagaço de cana-de-açúcar.

Principais Reações e Condições de Operação (195°C, 10 min., 200 rpm)	Conversão (%)		
	Silva (2015)	Condições de Operação Atualizadas ⁵⁰	
	10% de sólidos	10% de sólidos	15% de sólidos
<i>Celulose em glicose</i>			
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	8,12	5,18	1,61
<i>Celulose em hidroximetilfurfural</i>			
$C_6H_{10}O_5 \rightarrow C_6H_6O_3 + 2H_2O$	0,07	0,30	0,35
<i>Celulose em outros compostos orgânicos</i>			
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 12C_{0,5}HO_{0,5}$	5,28	0,60	0,86
<i>Hemicelulose em xilose</i>			
$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	46,53	6,25	10,61
<i>Hemicelulose em furfural</i>			
$C_5H_8O_4 \rightarrow C_5H_4O_2 + 2H_2O$	3,89	6,54	11,27
<i>Hemicelulose em ácido acético</i>			
$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow \frac{5}{2} C_2H_4O_2$	7,39	-	-
<i>Hemicelulose em outros compostos orgânicos</i>			
$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow 10 C_{0,5} HO_{0,5}$	25,77	25,98	25,66
<i>Lignina insolúvel em solúvel</i>			
$C_{10}H_{11,6}O_{2,9(S)} \rightarrow C_{10}H_{11,6}O_{2,9(L)}$	17,2	9,37	19,25

⁵⁰ A atualização foi fundamentada nos resultados experimentais apresentados na seção de resultados e discussão. As condições apresentadas foram consideradas nas simulações da biorrefinaria 1G2G.

Lavagem

3.2.1 Curvas de lavagem: conceitos e ajustes experimentais

Os conceitos teóricos discutidos nesta seção estão detalhados no livro intitulado “*Filtration*” de Wakeman e Tarleton (1998) [110, 152].

A dispersão hidrodinâmica do fluido de lavagem na torta depende de vários fenômenos, dentre eles: a difusão do soluto entre o licor de lavagem e o filtrado retido nos poros; a variação na taxa de penetrabilidade do fluido em diferentes regiões devido a distribuição randômica dos poros na torta; e ainda diferentes velocidades da molécula de soluto que permeia o sólido, que é controlada pelos canais de escoamento.

O resultado destas interações podem ser descritos pelos fenômenos de transporte difusivos e convectivos. Partindo-se de conceitos de difusão, difusividade molecular, isotermas de sorção do soluto e da equação da continuidade é possível obter as equações hidrodinâmicas de dispersão teóricas que podem ser resolvidas analiticamente e escrita em função do número de dispersão ($D_n = v L/D_L$). O balanço de massa para o soluto é dada pela equação de difusão com difusividade molecular substituída pelo coeficiente de dispersão axial. A dispersão radial pode ser negligenciada frente à axial, então:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v \frac{\partial \phi}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (1)$$

Na qual ϕ é a concentração de soluto na fase líquida. Ao considerar a sorção / dessorção do soluto nas partículas do sólido linear ($\phi_s = K \phi$), ou seja, a concentração do soluto será diretamente proporcional à concentração de soluto no líquido ao redor do sólido. Então, reescreve-se [153]:

$$\left\{ 1 + K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \right\} \frac{\partial \phi}{\partial t} + v \frac{\partial \phi}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (2)$$

D_L é o coeficiente de dispersão axial, ε é a porosidade da torta. Dado as condições iniciais:

$$\begin{aligned}
t = 0, z \geq 0 &\rightarrow \phi = \phi_0 \\
t > 0, z = 0 &\rightarrow \phi = \phi_L
\end{aligned}
\tag{3}$$

ϕ é a concentração do soluto no filtrado ao final do processo, ϕ_L é a concentração do soluto na alimentação do líquido de lavagem e ϕ_0 é a concentração do soluto no licor presente na biomassa a ser lavada.

E a solução analítica é dada por,

$$\frac{\phi - \phi_L}{\phi_0 - \phi_L} = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{1 - \lambda W}{2\sqrt{\lambda W}} \sqrt{\frac{vL}{D_L}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D_L} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{1 + \lambda W}{2\sqrt{\lambda W}} \sqrt{\frac{vL}{D_L}} \right) \right\}
\tag{4}$$

Com

$$\lambda = \left\{ 1 + K \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \right\}^{-1} \quad e$$

$$W = \frac{(5) \text{ Volume de Líquido usado na Lavagem}}{\text{Volume de Líquido no Sólido antes do Início da Lavagem}}$$

Se os efeitos de sorção são negligenciados, K e λ assumem valores iguais a zero e um, respectivamente.

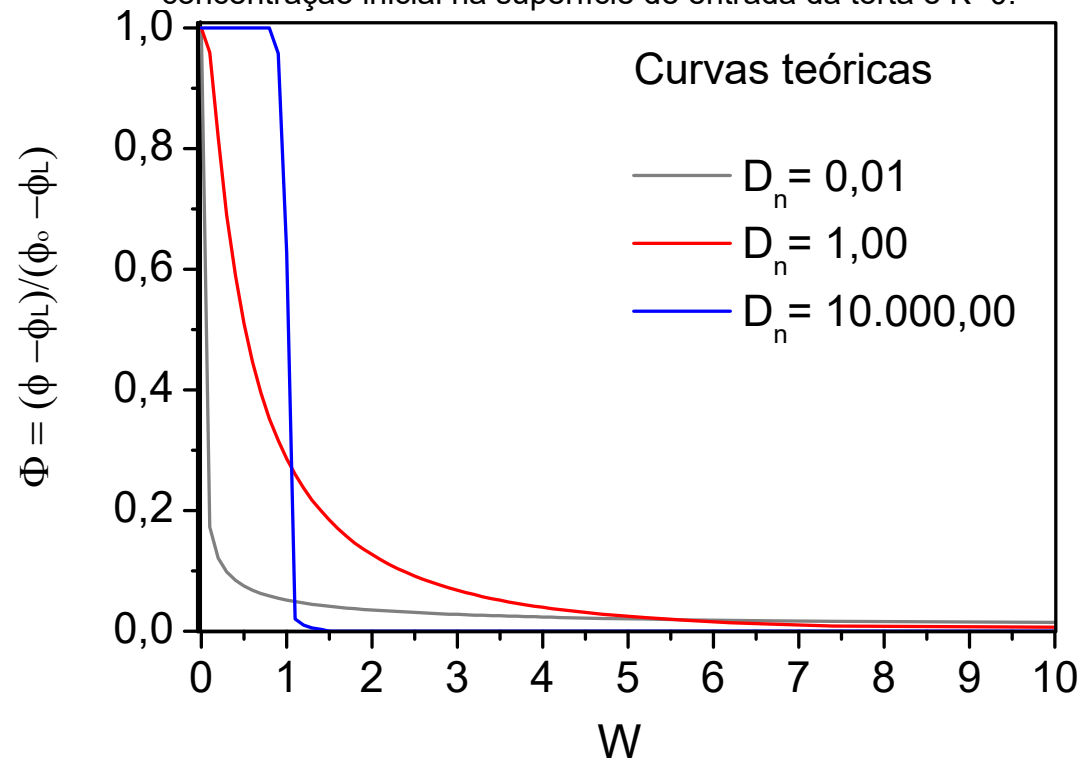
O termo $\left(\frac{vL}{D_L} \right)$ pode ser interpretado como a relação entre o número de Reynolds (Re) da água que percola a torta no processo de lavagem com o número de Schmidt (Sc) que descreve a razão entre a difusividade molecular do momento e a difusividade molecular de massa.

$$\frac{vL}{D_L} = \frac{\rho v x}{\mu} \frac{\mu}{\rho D} \frac{L}{x} \frac{D}{D_L} = \operatorname{Re} \operatorname{Sc} \frac{L}{x} \frac{D}{D_L} = \operatorname{Pe} \frac{L}{x} \frac{D}{D_L}
\tag{6}$$

Em que x é o diâmetro da partícula, L é a espessura da torta, Re é o número de Reynolds e Sc é o número de Schmidt (sendo que $Pe = ReSc$). Os valores dos coeficientes de difusão podem estar tabelados em livros de transferência de massa. Os cálculos para a lavagem das tortas de filtro geralmente são baseados em valores teóricos deste parâmetro considerando a difusão molecular binária em solventes puros. Entretanto, é importante ressaltar que a presença de muitos solutos em soluções complexas como licor de pré-tratamento para dificultar a aplicação desta simplificação, principalmente para altas concentrações.

A solução teórica dada pela equação 5 representa uma família de curvas representadas na Figura A.6, ou seja, curvas de lavagem para diferentes números de dispersão.

Figura A. 6– Concentração adimensional no filtrado calculada a partir do modelo de dispersão com um degrau na mudança de concentração inicial na superfície de entrada da torta e $K=0$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A integração da curva de lavagem de determinado soluto na variável W (razão de lavagem) fornece o balanço de massa para a remoção do mesmo (F^i). Assim sendo, a massa de soluto removida da torta de filtro pelo processo de lavagem pode ser definida pela equação 7.

$$F^i = \int_0^W \frac{\phi_i - \phi_L}{\phi_0 - \phi_L} dW$$

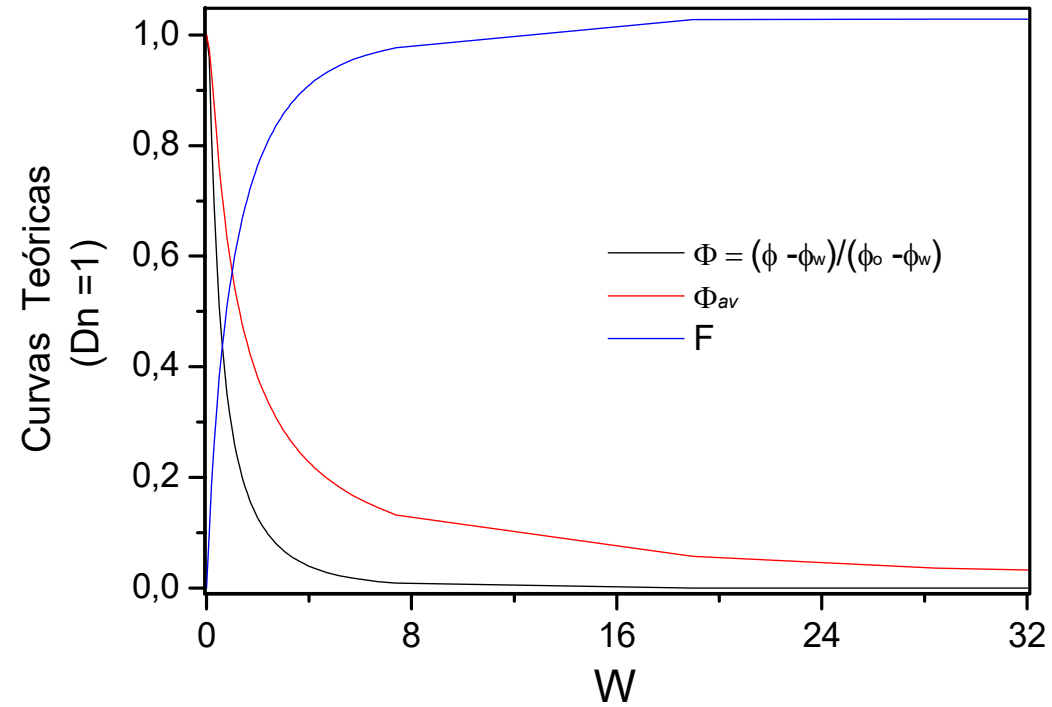
(71)

Ademais, projetos de ampliação de escala dos sistemas de lavagem considerando a mistura dos efluentes de lavagem a partir de dados experimentais de escala laboratorial podem basear-se na estimativa da concentração adimensional de soluto da mistura dos efluentes de lavagem (Φ_{av}^i) definida pela equação 8.

$$\Phi_{av}^i = \frac{1}{W} \int_0^W \frac{\phi_{exp} - \phi_L}{\phi_0 - \phi_L} dW = \frac{F}{W} \quad (8)$$

A Figura A.7 ilustra estas curvas para o modelo de dispersão teórico representado na Figura A.6 com $Dn = 1$.

Figura A. 7 - Curvas de lavagem ($\phi = f(W)$), balanço de massa (F) e estimativa d mistura de efluentes (ϕ_{av}).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Devido às hipóteses assumidas para a resolução analítica do problema, o ajuste aos dados experimentais pode não ajustar-se ao modelo teórico simplificado. Afim de ajustar modelos mais próximos à realidade, é possível considerar diferentes hipóteses, como por exemplo a difusão molecular em contracorrente ou a restauração da torta.

A Figura A.8 traz o fluxograma que indica como os protocolos de lavagem de lavagem operando sob condições severas (LS) e brandas (LB), foram realizados.

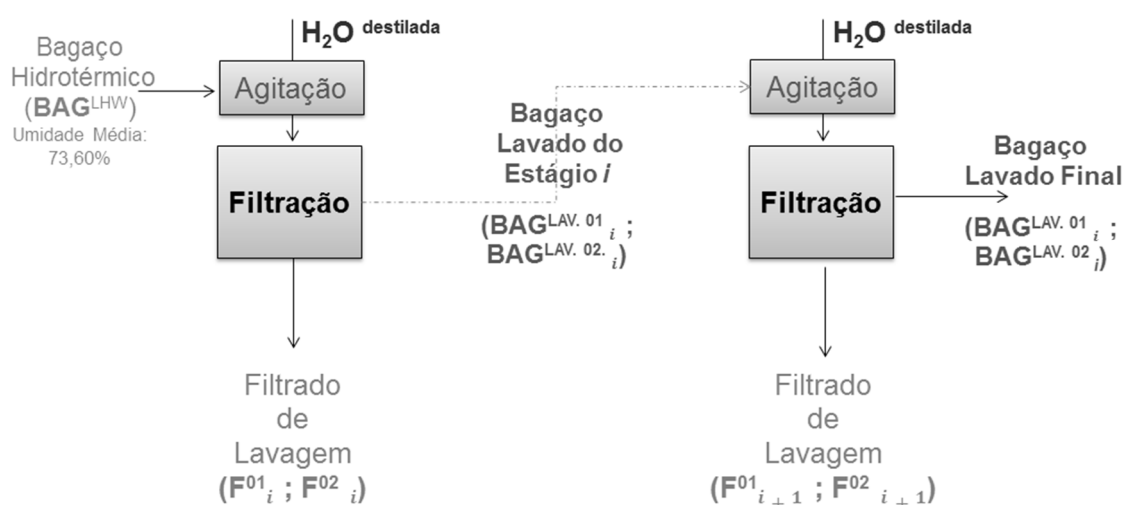


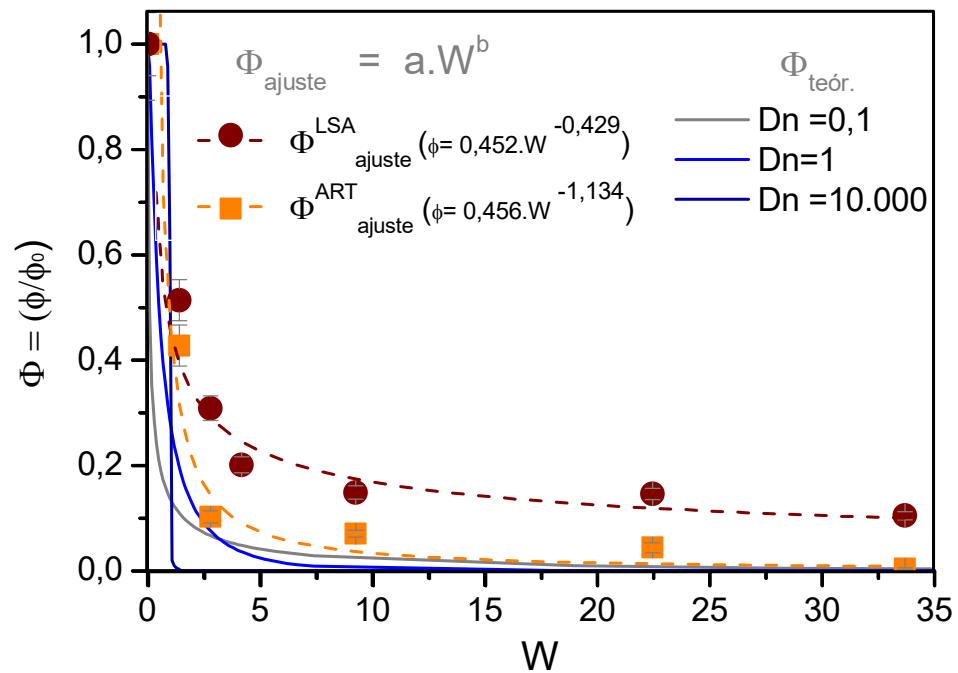
Figura A. 8 - Diagrama de Blocos para os protocolos de lavagem do bagaço hidrotérmico de cana-de-açúcar: considerando apenas água destilada nas unidades de lavagem. A LS consistiu em 6 estágios (com fração de sólidos de ~3% (m:m) por estágio) sob agitação de 10.000 rpm por 10 min. Enquanto que na LB, o número de estágios foi reduzido à metade, a biomassa permaneceu em contato com a água até que houvesse homogeneização do lama ($t < 1$ min., ou seja, 10x menos tempo do que no protocolo anterior) e com fração mássica de sólidos 5 vezes maior (ou seja, 15% de sólidos por estágio).

FONTE: Elaborado pelo autor.

Embora modelos mais sofisticados possam ajustar-se com maior acurácia aos dados experimentais de remoção do soluto no processo de lavagem, neste trabalho realizaram-se ajustes empíricos simples. A Figura A.9 exemplifica mostrando os dados experimentais obtidos para o protocolo de

lavagem operando sob condições brandas (LB) e também o ajuste empírico em comparação aos dados teóricos para diferentes números de dispersão (Dn).

Figura A. 9 – Ajustes e pontos experimentais da lavagem para a remoção de lignina solúvel (LSA) e açúcares redutores totais (ART), bem como os modelos teóricos para diferentes números de dispersão (Dn).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Conforme o ilustrado na Figura A.9, o comportamento geral das curvas de lavagem experimentais foram semelhantes àqueles encontrados a partir da modelagem da transferência de massa. Neste sentido, realizaram-se ajustes empíricos para representar a remoção dos componentes do licor na forma de curvas de lavagem, $\Phi = f(W)$. Os ajustes empíricos seguem o modelo exponencial da curva apresentada na equação 9.

$$\Phi = a.W^b \quad (9)$$

A Tabela A.11 mostra os parâmetros ajustados para cada protocolo de lavagem considerado.

Tabela A. 11 - Ajustes experimentais para as curvas de lavagem do bagaço hidrotérmico.

Soluto, <i>i</i>	Processo de Lavagem	Parâmetros		R²
		a	B	
ART	Severa	10,611	-1,779	0,9
	Branda	0,456	-1,134	0,7
LSA	Severa	1,420	-1,015	0,9
	Branda	0,453	-0,429	0,8

Os gráficos de Φ vs. W foram apresentados na seção de resultados.

3.2.1 Simulação do Processo de Lavagem

O processo de lavagem (E901) considera água limpa e segue a *configuração* testada experimentalmente para condições de operação brandas (protocolo LB). As hipóteses assumidas para o balanço de massa e energia do processo de lavagem foram as seguintes:

- Perdas de massa decorrentes da evaporação da fração líquida são desprezadas;
- Perdas da fração sólida durante os processos de filtração da lavagem são desprezíveis;
- A composição da biomassa não é alterada durante o processo. As condições de temperatura e pressão de operação não são suficientes para que haja a remoção de lignina insolúvel pelo deslocamento do equilíbrio $LIA \leftrightarrow LSA$ ou mesmo a hidrólise dos carboidratos estruturais do material lignocelulósico;
- A separação por filtração durante os processos de lavagem não alteram a umidade da biomassa, sendo esta iguais para todas tortas de filtro;
- Há gradiente de transferência de massa máximo na remoção dos inibidores solúveis, ou seja, somente água pura é considerada;
- Não há transferência de calor no processo, ou seja, a entalpia total da corrente permanece constante devido às variações de temperatura ($\Delta T = 0$);
- Perdas de carga no processo foram desprezadas;
- Somente água pura é utilizada na entrada do processo de lavagem (gradiente de transferência de massa máximo);
- A densidade do bagaço (ρ_{BAG}), bem como a do licor (ρ_{Licor}) e dos filtrados (ρ_{Fi}) foram consideradas igual a 1 g/cm^3 (densidade equivalente à da água (ρ_{H_2O}));

O processo de deslicorização do bagaço hidrotérmico foi representado por curvas de lavagem. A remoção dos inibidores solúveis totais foi representada pela curva de lignina solúvel (LSA) enquanto que, os açúcares redutores e demais componentes das correntes da biorrefinaria foram representados por curvas de açúcares redutores totais (ART). Esta aproximação é razoável, visto que os inibidores em questão possuem estrutura química semelhantes (Figura

1). Ademais, os açúcares redutores representam adequadamente compostos mais solúveis presentes na fração líquida das correntes envolvidas.

As curvas de lavagem apresentadas na Tabela A.11 foram utilizadas para realizar os balanços de massa. A remoção da LSA foi representada a remoção dos inibidores advindos da degradação da estrutura lignocelulósica (componentes i= 13, 16, 17 e 23 da Tabela A.1). Enquanto que a remoção dos açúcares e demais elementos químicos das correntes líquidas seguem o padrão da curva de lavagem do ART.

Os balanços por soluto no processo de lavagem foram realizados para o volume de controle apresentado na Figura A.10. O volume de controle adotado para os balanços será global para todos os componentes das correntes.

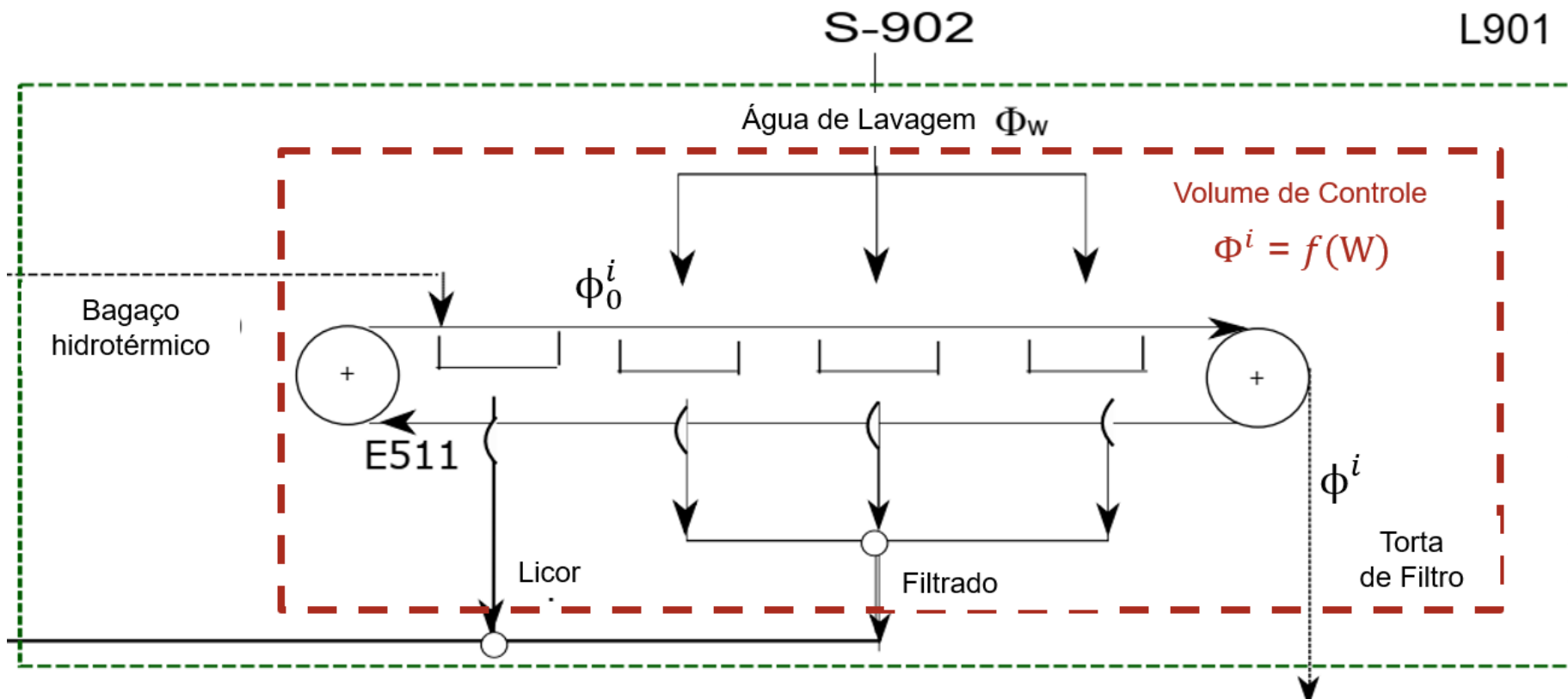


Figura A. 10– Diagrama com a descrição das correntes e equipamentos do processo de lavagem sugerido na biorrefinaria 1G2G.
 FONTE: Elaborado pelo autor.

Os balanços mássicos globais foram escritos em função de $\dot{F}_{S \text{ ou } L}$ [massa/tempo], correspondente à vazão mássica dos componentes (S ou L)) na entrada/saída do processo. De acordo com as hipóteses, a fração sólida não há mudança da composição após os estágios de lavagem, assim sendo, a equação 1 pode ser escrita em função de $\dot{F}_{S \text{ ou } L}$.

$$\dot{F}_S^{\text{entrada}} = \dot{F}_S^{\text{saída}} \Big|_S, \quad \forall S \in I \mid 1 \leq S \leq 34 \quad (2)$$

Sendo a umidade da fração sólida também constante, tem-se que, embora a composição da água de embebição do bagaço seja alterada, não há variação da massa de sua massa durante o processo de lavagem (a composição mássica é alterada, mas a massa de água não). Ademais, considerou-se que as perdas de líquido por evaporação foram desprezíveis durante a lavagem. Portanto, o balanço mássico para a água (L, i=1) é dado pela equação 2.

$$\dot{F}_1^{\text{entrada}} = \dot{F}_1^{\text{saída}} \Big|_L \quad (3)$$

O somatório da composição das correntes líquidas (L) e sólidas (S) em termos de frações mássicas mássica (z_i) seguem:

$$\sum_{L=1 \text{ ou } S=26}^{L=25 \text{ ou } S=34} z_{L \text{ ou } S} = 1 \quad (4)$$

O balanço de massa global no líquido que representa a remoção do inibidores remanescentes no licor embebido no bagaço após a lavagem pode ser escrito como:

$$\dot{F}_{L-\text{água de lavagem}}^{\text{entrada}} + \dot{F}_{L-\text{licor de embebição do bagaço}}^{\text{entrada}} = \dot{F}_{L-\text{filtrado}}^{\text{saída}} + \dot{F}_{L-\text{filtrado de embebição do bagaço}}^{\text{saída}} \quad (5)$$

Como somente água limpa ($i = 1$) entra no balanço global do processo de lavagem. Então, $\dot{F}_{L-\text{água de lavagem}}^{\text{entrada}}$ é igual a zero para $\forall L = i \in I \mid i \neq 1$.

A razão de lavagem do processo global (W) deve ser especificada pelo usuário para que a remoção dos solutos seja representada pela curva de lavagem. Reescrevendo o balanço global por componente em função de Φ^i e W , tem-se:

$$\dot{F}_L^{\text{entrada}} \cdot z_L \Big|_{\text{licor de embebição do bagaço}} = \Phi^L \cdot W \cdot \dot{F}_L^{\text{entrada}} \cdot z_L \Big|_{\text{licor de embebição do bagaço}} + \dot{F}_L^{\text{saída}} \cdot z_L \Big|_{\text{filtrado de embebição do bagaço}} \quad (6)$$

Rearranjando o balanço,

$$\dot{F}_L^{\text{saída}} \cdot z_L \Big|_{\text{filtrado de embebição do bagaço}} = (1 - \Phi^L \cdot W) \cdot \dot{F}_L^{\text{entrada}} \cdot z_L \Big|_{\text{licor de embebição do bagaço}} \quad (7)$$

Salienta-se que a viabilidade técnica da recirculação de água nos processos, por exemplo, pode ter grande impacto na operação da biorrefinaria. Embora a recirculação da deste mineral tenha sido aplicada, a viabilidade desta alternativa não foi verificada experimentalmente. Neste caso, durante a recuperação da água, pelo processo de evaporação, compostos voláteis como o FUR poderiam ser arrastados e, conseqüentemente, prejudicariam os processos operando com água de reuso.

Hidrólise Enzimática

A fração sólida proveniente do filtro da lavagem ou do pré-tratamento é enviada para a etapa de hidrólise onde a celulose é convertida a glicose. A Figura A.11 apresenta o diagrama desta etapa do processo. Inicialmente água é adicionada ao bagaço tratado para que a razão sólido/líquido seja alcançada. Na sequência ocorre o aquecimento (ou resfriamento, dependendo dos parâmetros de processo escolhidos) da corrente e adição das enzimas. No reator de hidrólise considera-se que somente a reação de hidrólise da celulose ocorre. Finalmente, a mistura resultante é filtrada, sendo a fração líquida enviada para a etapa de concentração, juntamente com o caldo da cana-de-açúcar, enquanto a fração sólida, constituída principalmente por lignina, é enviada para a caldeira.

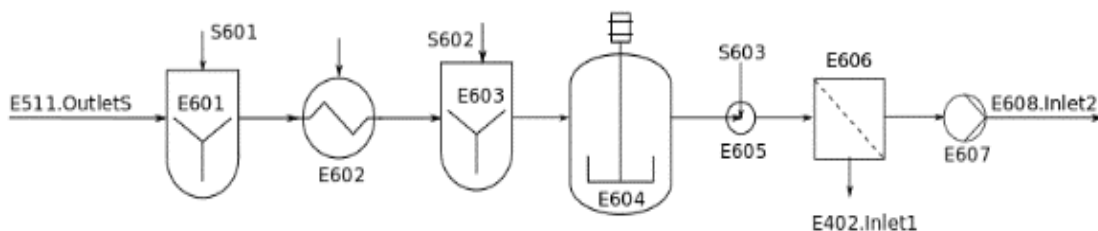


Figura A. 11 - Etapa de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar.

FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

Os principais parâmetros e variáveis de processo dessa etapa foram apresentados na Tabela A.12.

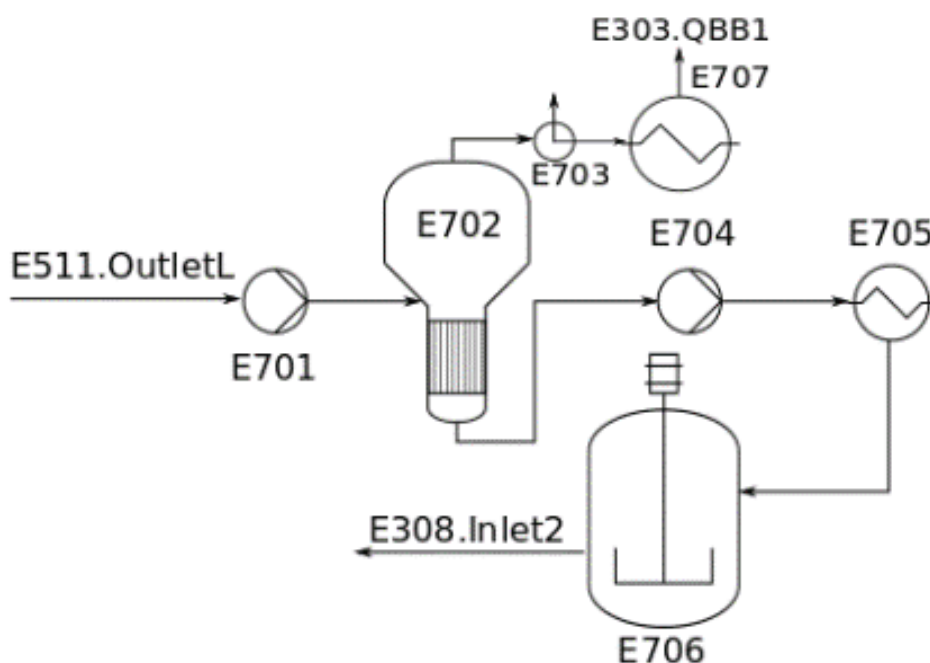
Tabela A. 12 - Principais variáveis e parâmetros da etapa de hidrólise.

Equipamento	Variável / Parâmetro	Condições de Operação	Referência	Condições de Operação Atualizadas
Misturador (E601)	Fração de sólidos	15-25 % (m/m)	BVC (2016)	15 % (m/m)
Trocador de calor (E602)	Temperatura	50 °C	BVC (2016)	50 °C
Misturador (E603)	Carga enzimática (atividade)	15 FPU/g de celulose (500 FPU/g)	Angarita (2015)	10-22 FPU/g de celulose (~470 FPU/g)
Reator (E604)	Tempo de batelada	36-48 h	BVC (2016)	12 - 48 h
Filtro (E606)	Conversão (base mássica)	75%	Longati <i>et al.</i> (2019)	23-55%
	Umidade do sólido (base mássica)	50%	BVC (2016)	-
Dosador de Proteína de Soja	Carga de Sólidos	-	-	12% (massa de proteína : massa de biomassa)

Fermentação C5

Uma das opções para a utilização da fração líquida que deixa o filtro E511 é a fermentação da xilose (fração C5) em um processo SIF (Isomerização e fermentação simultâneas). Inicialmente, a corrente é pressurizada e enviada para o evaporador para concentração. Posteriormente, a pressão do caldo concentrado é novamente ajustada e a temperatura é reduzida à temperatura de operação do reator de fermentação. A Figura A.12 apresenta esta etapa do processo.

Figura A. 12 - Etapa de concentração e fermentação da xilose.



FONTE: Documentos do grupo LaDaBio.

A Tabela A. 13 apresenta os principais parâmetros e variáveis desta etapa do processo.

Tabela A. 13 - Principais parâmetros e variáveis da etapa de concentração e fermentação da xilose.

Equipamento	Variável/Parâmetro	Condições de Operação	Referência
Evaporador (E702)	Concentração final de xilose	50 g/l	NREL (1993)
Trocador de calor (E705)	Temperatura final	33 °C	BVC (2016)
Reator (E706)	Tempo de residência	24 -48 h	BVC (2016)

Na Tabela A.14 são apresentadas as reações consideradas na etapa fermentativa da fração C5.

Tabela A. 14 - Reações consideradas na etapa de fermentação da xilose (Silva, 2013).

Reação	Conversão (%)
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$	90,48
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_4O + 2CO_2 + 4H_2$	1,19
$C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,67
$3C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5C_2H_6O + 5CO_2$	66,50
$C_5H_{10}O_5 + H_2 \rightarrow C_5H_{12}O_5$	18,70
$2C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5C_2H_4O_2$	1,50
$3C_5H_{10}O_5 + 5H_2 \rightarrow 5C_3H_8O_3$	2,80

Efluente Líquido (vinhaça)

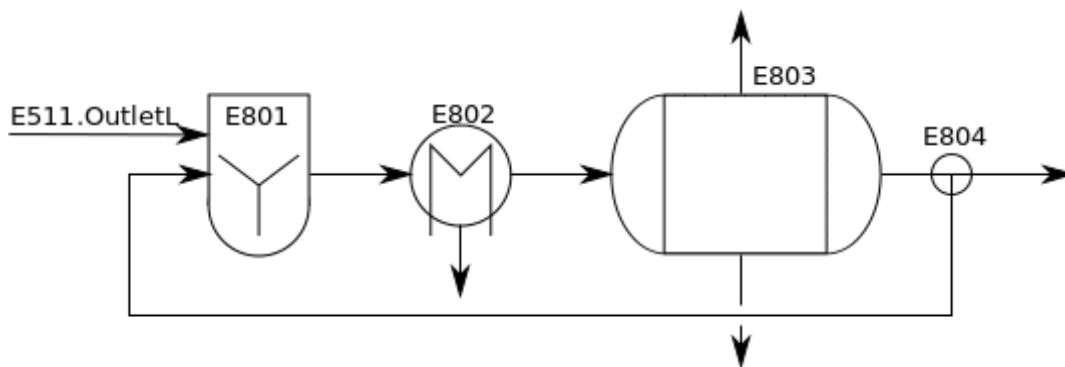
É possível realizar os efluentes líquidos, como, por exemplo, a vinhaça, para a fertirrigação com ou sem passar pelo processo de biodigestão anaeróbica.

Digestão anaeróbia

A concepção completa de uma unidade industrial deve ser fundamentada na análise de projetos cujos processos sejam satisfatoriamente eficientes para garantir o equilíbrio entre rentabilidade e sustentabilidade do investimento. Ao considerar aspectos ambientais, a biodigestão da vinhaça é promissora.

No processo industrial, a vinhaça gerada na destilaria deve ser enviada para um digestor anaeróbio de alta taxa de recuperação. Como simplificação, considera-se que todos os compostos orgânicos solúveis são igualmente convertidos a metano e dióxido de carbono. Nesta etapa, inicialmente a fração líquida de vinhaça ou licor do pré-tratamento é misturada com uma parte da corrente saída do reator de biodigestão (“bypass”). Assim, ajusta-se a carga de DQO (demanda química de oxigênio) na entrada desta unidade de processo. Posteriormente, a temperatura da corrente é ajustada. Na saída do biodigestor há três correntes: uma gasosa, composta por dióxido de carbono e metano; assim como uma mistura de lodo e compostos orgânicos solúveis em água que não foram convertidos no processo. A Figura A.13 apresenta o diagrama simplificado do processo. Tanto a vinhaça quanto o licor (rico em xilose) são processados sob as mesmas condições de operação. O reator opera em estado estacionário e é adiabático.

Figura A. 13 - Etapa de biodigestão da xilose ou vinhaça.



A Tabela A.15 apresenta os principais parâmetros e variáveis envolvidos nesse processo.

Tabela A. 15 - Principais variáveis e parâmetros da etapa de biodigestão da xilose/vinhaça.

Equipamento	Variável/parâmetro	Condições de Operação	Referência
Misturador (E801)	Carga de DQO no biodigestor	20 - 60 kg/m ³ /dia	Baez-Smith (2006)
Trocador de calor (E802)	Temperatura	40 °C	Baez-Smith (2006)
	Tempo de retenção hídrica	10,8 h	Souza (1992)
Biodigestor (E803)	Umidade do lodo (base mássica)	96,5 -98,5 %	Medonça e Campos (2016)

Após o processo de biodigestão, os nutrientes contidos na vinhaça são geralmente conservados. A maioria do conteúdo orgânico da vinhaça é removido na digestão anaeróbia, o que caracteriza uma corrente e saída do biorreator com baixa quantidade de material orgânico remanescente e rica em inorgânicos- que incluem os macro (N, P, e K) e micronutrientes vegetais (Fe, Zn, Mn, Cu e Mg), além dos metais não essenciais. A aplicação de efluentes do digestor anaeróbico em áreas agrícolas retorna esses nutrientes para um ciclo de nutrientes produtivo. Salienta-se que a redução de DQO durante a biodigestão reduz os impactos ambientais da estratégia de fertirrigação (menor carga orgânica) [154, 155].

O alto teor proteico do lodo viabiliza a aplicação desta biomassa como ração animal [155], contudo o impacto desta estratégia não foi abordado no presente estudo. Por outro lado, recuperar efluentes gasosos da biodigestão da vinhaça para produzir energia na biorrefinaria 1G2G tem grande potencial de melhorar tanto os índices de performance econômica quanto ambiental.

O potencial de aplicação do metano liberado na biodigestão da vinhaça como fonte de energia renovável nas biorrefinarias está relacionado principalmente à dois fatores: abundância (vazão mássica significativa) e baixa corrosividade. Os balanços de massa indicam que durante a biodigestão da vinhaça são produzidos cerca de 7,96 m³ de metano (CH₄) por tonelada de cana-

de-açúcar ¹. Embora essa prática não seja comum no Brasil, uma quantidade consideráveis de energia pode ser obtida a partir do biogás oriunda da biodigestão da vinhaça. Esta estratégia pode melhorar tanto o balanço energético quanto as emissões de gases do efeito estufa da produção de etanol nas biorrefinarias 1G2G. Ademais, o reaproveitamento deste gás é beneficiado pela baixa corrosividade do biogás gerado na biodigestão da vinhaça, cuja composição apresenta baixo teor de enxofre [119, 156]. Mesmo que a produção de eletricidade a partir do biogás implique na construção de uma nova estrutura com investimentos relevantes, adicionar este processo à produção de etanol tem grande potencial de agregar ganhos econômicos e ambientais para a biorrefinaria 1G2G. No que diz respeito ao “ciclo do carbono”, de fato, o reaproveitamento do CH₄ é uma alternativa para minimizar as emissões de gases do efeito estufa (GEE). Assim, é essencial valorizá-lo (CH₄) em um esquema integrado e sustentável de produção de biocombustíveis, energia e outros produtos químicos.

ANEXO B: Informações Pertinentes à Pegada de Carbono

O Anexo B resume as considerações/ estimativas aplicadas na análise ambiental proposta pela Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio, 2017).

A Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) estabelece diretrizes e instrumentos para a descarbonização da matriz brasileira de transportes, incluindo a criação de um mercado de carbono no país, com a comercialização dos Créditos de Descarbonização (CBios) (lei nº 13.576 de dez./2017). Com esta política de descarbonização, as companhias distribuidoras de combustíveis poderão adquirir CBios para compensar as emissões relacionadas às vendas de combustíveis fósseis. Esta iniciativa contribuirá para o atendimento à meta nacional de descarbonização.

Mensurar a Pegada de Carbono (do inglês, “*Carbon Footprint*”) da cadeia produtiva de uma biorrefinaria 1G2G requer a contabilização da emissão de CO₂ pela abordagem do poço à roda (“*well –to- wheels*”) da análise do ciclo de vida (ACV) do etanol. A ACV focada na pegada de carbono é feita somente com o inventário das emissões de gases do efeito estufa (GEE) geradas nas fases agrícola, industrial, de distribuição e uso do biocombustível. A seguir, os pontos mais importantes dos cálculos e estimativas considerados foram detalhados com base no documento RenovaCalc [157].

1. CULTIVO E PRODUÇÃO

O impacto ambiental limitado ao volume de controle que abrange as etapas do cultivo até a produção do biocombustível é conhecida como abordagem do campo ao portão (ou, do inglês, “*cradle-to-processes gate*”). Esta estratégia compreende, em primeiro lugar, na realização dos balanços de massa e/ou energia envolvidos nas etapas agroindustriais. Em seguida, a partir do inventário da biorrefinaria 1G2G obtido pelas simulações do processos, é preciso converter o inventário para uma única base de cálculo, que pode ser monetária, mássica ou energética. No caso da biorrefinaria, há a produção de dois produtos: o etanol e energia elétrica. Então, a alocação energética torna-se mais viável [26].

Feita a padronização, a intensidade da emissão de carbono do biocombustível é calculada a partir do índice referente à categoria de mudança climática da ACV que contabiliza a “g CO₂ eq./MJ”. A fim de converter o inventário mássico da biorrefinaria em emissões de CO₂ eq., realizou-se o levantamento dos índices mencionados no banco de dados do “*Intergovernmental Panel on Climate Change*” [158].

Contudo, para que seja feita a contabilização dos créditos de carbono (CBios), faz-se necessário ainda amplificar as fronteiras do sistema, contabilizando as emissões em CO₂ eq. das etapas de transporte e queima do biocombustível. Os cálculos são análogos e foram detalhados nas seção subsequentes.

2. LOGÍSTICA DE DISTRIBUIÇÃO

De acordo com a Nota Técnica para o cálculo dos créditos de carbono (CBios) referentes à política da RenovaBio (RenovaCalc^{MD}), no caso da produção do biocombustível etanol (1G2G), seleciona-se automaticamente a distância média de 400 Km para o sistema logístico Rodoviário (padrão) de distribuição [157]. Adoraram-se ainda a massa específica, o poder calorífico inferior de acordo com a mesma referência.

Ademais, consideraram-se as emissões do sistema de logística rodoviária referentes ao transporte em caminhões movidos à diesel. Uma vez que a tecnologia de motorização utilizada no Brasil se assemelha mais à dos veículos que circulam na Europa [159], a estimativa das emissões de GEE da frota diesel de caminhões em circulação no Brasil deve ser feita preferencialmente a partir dos fatores de emissão de CO₂ para veículos pesados europeus com autonomia/consumo assumido (CA) de 5 km/L [130]. O cálculo das emissões de CO₂ durante o transporte do biocombustível da biorrefinaria até os postos de venda foi baseado nos dados apresentados do IPCC [130] para caminhões movidos a diesel. O cálculo do fator de emissão igual a 74100 kg/TJ, estimado para este caso, assumi que 100% do carbono presente no combustível é oxidado durante ou imediatamente após o processo de combustão, independentemente de o CO₂ ter sido emitido em outras formas[130]. Para uma análise mais criteriosa, os fatores de emissão de CO₂ podem ser ajustados para levar em consideração o carbono não oxidado ou o carbono emitido como um gás diferente do CO₂ [160].

A partir destas considerações, calcula-se, então, as emissões de CO₂ eq. na fase de transporte do biocombustível pela equação 19l.

$$T_{CO_2 eq.}^{Diesel} = \frac{PCI^D * \rho^D}{CA^D} * E_{CO_2}^D * FC * D * \frac{1}{PCI^E} \quad (19)$$

{

$$\begin{aligned} T_{CO_2 eq.}^{Diesel} &= \frac{42,29 * 0,850}{5} * 74100 * 10^{-6} * 400 \\ &= 213,092 \text{ kg } CO_2 \text{ eq.} \cdot \frac{1}{6 \text{ t de EtOH}} * \frac{1 \text{ kg}}{28,26 \text{ MJ}} \end{aligned}$$

}

Em que $T_{CO_2 eq.}^{Diesel}$ é fluxo de emissão de CO₂ relativo ao transporte de toda a produção anual do biocombustível, considerando caminhões movidos à diesel (peso máx. 16t., carga máx. de 6t. [161]) com autonomia de consumo (CA^D) de 5 km/L. PCI^i é o poder calorífico inferior do diesel ($i = D$) e etanol ($i = E$) (42,29 e

28, 26 MJ/kg, respectivamente), ρ^D é a massa específica do diesel (0,850 t./m³) e $E_{CO_2}^D$ é a emissão de CO₂ para a combustão do diesel em caminhões pesado (kg CO₂/TJ) [130]. F_c é o fator de correção de unidades (=10⁻⁶). D é a distância percorrida (= 400 km, segundo Matsuura *et al.* [102]).

Embora o cálculo do etanol possa ser feito pela mesma análise, é preciso considerar que as emissões referentes ao seu uso como combustível podem contribuir também para emissões de origem fóssil quando este estiver misturado à gasolina.

3. QUEIMA DO BIOCOMBUSTÍVEL EM VEÍCULOS LEVES

Na análise de ciclo de vida pela abordagem “*well-to-wheels*” as emissões de CO₂ da fase de uso direto são necessárias tanto para produtos quanto matérias-primas (produtos de petróleo, gás natural, carvão, biocombustíveis e petróleo bruto). Combustíveis e matérias-primas envolvem emissões de uso direto, o que requer a coleta de dados de uso do combustível e sua multiplicação pelos fatores de emissão do combustível mais representativo. Os fatores de emissão de combustão para combustível / matéria-prima são bem documentados por muitas fontes internacionalmente reconhecidas, como no Relatório de Avaliação do IPCC [130, 158] e também aqueles incluídos nas ferramentas de cálculo do GHG Protocol [162]. Na prática, as emissões variam entre aplicações e países com base nos seguintes aspectos:

- Tecnologia: a integridade da combustão pode variar de aplicação para aplicação;
- Mistura exata de combustível: a mistura exata de combustível pode variar de região para região e de empresa para empresa; por exemplo, os tipos de hidrocarbonetos aromáticos misturados à gasolina podem alterar as emissões de combustão. Alguns biocombustíveis encontraram uso comercial generalizado em alguns países, impulsionado por políticas específicas. Os biocombustíveis podem ser usados puros ou como aditivos para combustíveis fósseis comerciais regulares. A última abordagem geralmente evita a necessidade de modificações técnicas de motores existentes para novos combustíveis.

Essas variações são facilmente observadas ao considerar a utilização do etanol, visto que este biocombustível pode ser usado no transporte rodoviário puro (100 %, Brasil) ou misturado à gasolina em vários volumes (5-12 por cento na Europa e América do Norte, 10 % na Índia, enquanto 25% é comum no Brasil) [159].

No Brasil, o etanol anidro (principal produto da biorrefinaria 1G2G) que é misturado à gasolina. O Decreto nº 3.966. 10/10/01 (Portaria Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) nº 75. 05/03/15) estabelece que este tipo de biocombustível é misturado à gasolina na proporção de 27% para a gasolina comum e 25% para gasolina premium, vigente a partir do dia 16/03/2015. Na ausência de fatores de emissão locais, aqueles para fontes móveis (*road vehicles*) recomendados no *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories – The Reference Manual – Volume 3 – Energy* [158] podem ser utilizados como referência. Entretanto, devem ser sempre levadas em consideração as diferenças entre a composição dos combustíveis automotivos utilizados no Brasil - especialmente para veículos a gasolina C e etanol hidratado puro - e a dos países da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico - OCDE e Estados Unidos, de onde se originam os fatores de emissão do IPCC [159].

A fim de evitar a super- ou subnotificação das emissões de CO₂ é importante avaliar a origem do biocombustível de modo a identificar e separar fósseis de matérias-primas biogênicas. O etanol da fermentação de produtos agrícolas geralmente será puramente biogênico – carbono neutro - ou seja, a porção biogênica do etanol puro nestes combustíveis é 100 por cento e a emissão de CO₂ não é contabilizada nos balanços de intensidade de carbono (fonte renovável). Isso ocorre porque as emissões de CO₂ dos biocombustíveis ser reportado separadamente como um item de informação para evitar dupla contagem, uma vez que já é tratado na unidade AFOLU (*“Agriculture, Forestry and other Land Use”*). A participação do carbono biogênico no combustível pode ser reconhecida por qualquer um dos dados de atividade de refino (por exemplo, subtraindo a quantidade de entradas não fósseis para o biocombustível queimado ou mistura de biocombustível) ou fatores de emissão (por exemplo, multiplicando o fator de emissão fóssil por sua fração no biocombustível

queimado ou na mistura de biocombustíveis, para obter um novo fator de emissão), mas não ambos simultaneamente. Se o consumo nacional desses combustíveis for comercialmente significativo, os fluxos de carbono biogênico e fóssil precisam ser contabilizados com precisão, evitando assim a contagem em duplicidade [159].

O cálculo da intensidade de carbono na biorrefinaria 1G2G deve, portanto, considerar os fatores de emissão mais representativos para seu combustível. No caso, o etanol anidro é misturado à gasolina desde 1975 (*política Pró-Álcool*) no Brasil. Dados da emissão de CO₂ para a combustão de gasolina comum em motores flex para o cenário brasileiro estão disponíveis na base de dados do IPCC [130], cuja referência foi o relatório da Qualidade do ar no Estado de São Paulo (CETESB, 2010). A emissão reportada para a queima de gasolina C (22% de etanol, v:v) em veículos leves foi de 178 g CO₂/km com motor flex e autonomia de consumo de 12,2 km/L (CETESB, 2010). A Eq. 2 mostra a fórmula usada no cálculo das emissões do uso direto do biocombustível no motor de combustão de carros (veículos leves).

Ao considerar estes dados é possível calcular as emissões de CO₂ para a queima do produto final da biorrefinaria pela equação 20 [163].

$$U^{gasolina\ C} = \frac{CA^G * E_{CO_2}^G * 0,78}{\rho^G * PCI^G} \quad (20)$$

Em que $U^{gasolina\ C}$ é a emissão do uso do biocombustível em veículos leves (g CO₂ eq. /MJ), CA^G é o consumo/autonomia do veículo (km/L), 0,78 corresponde à fração de gasolina queimada na gasolina C (22% de etanol, CO₂ biogênico), $E_{CO_2}^G$ é a emissão de CO₂ para a combustão de gasolina C (g CO₂ eq. /km), ρ^G é a massa específica e PCI^G é o poder calorífico.

4. CÁLCULO DA INTENSIDADE DE CARBONO

O cálculo da intensidade de carbono (IC) considera todas as emissões que compreendem a abordagem “well-to-wheels”. Neste caso, então, temos:

$$IC = GWP_{100}^{EtOH} + T + U \quad (21)$$

Sendo o GWP_{100}^{EtOH} as emissões anuais correspondentes dos processos agro-industriais (abordagem “cradle-to-gate”), T e U referem-se, respectivamente, às emissões de CO₂ na etapa de transporte (T^{Diesel}) e uso como biocombustível ($U^{gasolina C}$).

Ao adequar o índice à unidade funcional (MJ de biocombustível), calcula-se a diferença obtida corresponde ao potencial de redução de GEE por MJ de combustível consumido em veículos. Este valor gera a Nota de Eficiência Energético-Ambiental (NEA, kg CO₂ eq. /MJ),

$$NEA = E_{CFE} - IC \quad (22)$$

Sendo E_{CFE} a emissão do combustível fóssil equivalente, no caso a gasolina (Tabela 4).

Em seguida, a NEA é convertida em CBios ao multiplica-la pela produção de etanol total anual após a alocação energética. Cada CBIO equivale a uma tonelada de CO₂ que deixa de ser emitida na atmosfera.

De acordo com o preço de venda, os CBios foram capitalizados no fluxo de caixa da biorrefinaria para, então, calcular o VPL do projeto de investimento estudado. O imposto que está em pauta na votação do senado é de 15%. O preço dos CBios é variável, assim propõe-se um estudo de sensibilidade econômica. De acordo com informações disponibilizadas pela bolsa de valores, o preço dos CBios está entre R\$ 15 a R\$ 50 por unidade. O último valor equivale a, aproximadamente, US\$ 12 por CBIO, preço que está, em média, abaixo do valor negociado em mercados internacionais, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 21 – Preços dos créditos de carbono comercializados em diferentes regiões/ países.

Região ou país	Preço do Crédito de Carbono (US\$ /t CO₂ eq.)
Brasil (América do Sul)	12,03
Argentina (América do Sul)	5,94
Califórnia (América do Norte)	15,30
Canadá (América do Norte)	21,10
Suíça (Europa)	119,43

FONTE: Banco Mundial [164].

5. REFERÊNCIAS

1. AJMI, A.N. AND R. INGLES-LOTZ, BIOMASS ENERGY CONSUMPTION AND ECONOMIC GROWTH NEXUS IN OECD COUNTRIES: A PANEL ANALYSIS. *RENEWABLE ENERGY*, 2020. 162: P. 1649-1654.
2. JUNQUEIRA, T.L., ET AL., TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS AND CLIMATE CHANGE IMPACTS OF SUGARCANE BIOREFINERIES CONSIDERING DIFFERENT TIME HORIZONS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS*, 2017. 10(1): P. 50.
3. KIM, D., PHYSICO-CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSE: INHIBITOR EFFECTS AND DETOXIFICATION STRATEGIES: A MINI REVIEW. *MOLECULES*, 2018. 23(2): P. 309.
4. SHINDE, S.D., ET AL., RECENT ADVANCES IN UNDERSTANDING THE PSEUDO-LIGNIN FORMATION IN A LIGNOCELLULOSIC BIOREFINERY. *GREEN CHEMISTRY*, 2018. 20(10): P. 2192-2205.
5. BRONDI, M.G., ET AL., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY*, 2019. 187(2): P. 461-473.
6. QIN, L., ET AL., INHIBITION OF LIGNIN-DERIVED PHENOLIC COMPOUNDS TO CELLULASE. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS*, 2016. 9(1): P. 70.
7. MICHELIN, M., ET AL., EFFECT OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM PRETREATED SUGARCANE BAGASSE ON CELLULOLYTIC AND HEMICELLULOLYTIC ACTIVITIES. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2016. 199: P. 275-278.
8. XIMENES, E., ET AL., DEACTIVATION OF CELLULASES BY PHENOLS. *ENZYME MICROB TECHNOL*, 2011. 48.
9. DELGENES, J.P., R. MOLETTA, AND J.M. NAVARRO, EFFECTS OF LIGNOCELLULOSE DEGRADATION PRODUCTS ON ETHANOL FERMENTATIONS OF GLUCOSE AND XYLOSE BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*, *ZYMO MONAS MOBILIS*, *PICHA STIPITIS*, AND *CANDIDA SHEHATAE*. *ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY*, 1996. 19(3): P. 220-225.
10. LARSSON, S., ET AL., INFLUENCE OF LIGNOCELLULOSE-DERIVED AROMATIC COMPOUNDS ON OXYGEN-LIMITED GROWTH AND ETHANOLIC FERMENTATION BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*. *APPL BIOCHEM BIOTECH*, 2000. 84-86.
11. LONGATI, A.A., ET AL., BIOGAS PRODUCTION FROM ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE IN SUGARCANE BIOREFINERY: A TECHNO-ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS. *WASTE AND BIOMASS VALORIZATION*, 2019.
12. YANG, Q. AND X. PAN, CORRELATION BETWEEN LIGNIN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND INHIBITION TO ENZYMIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. (1097-0290 (ELECTRONIC)).
13. JÖNSSON, L.J. AND C. MARTÍN, PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSE: FORMATION OF INHIBITORY BY-PRODUCTS AND STRATEGIES FOR MINIMIZING THEIR EFFECTS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2016. 199: P. 103-112.
14. SUN, S., ET AL., THE STRONG ASSOCIATION OF CONDENSED PHENOLIC MOIETIES IN ISOLATED LIGNINS WITH THEIR INHIBITION OF ENZYMIC HYDROLYSIS. *GREEN CHEMISTRY*, 2016. 18(15): P. 4276-4286.
15. LI, X. AND Y. ZHENG, LIGNIN-ENZYME INTERACTION: MECHANISM, MITIGATION APPROACH, MODELING, AND RESEARCH PROSPECTS. 2017(1873-1899 (ELECTRONIC)).
16. LONGATI, A.A., ET AL., DEFINING RESEARCH & DEVELOPMENT PROCESS TARGETS THROUGH RETRO-TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS: THE SUGARCANE BIOREFINERY CASE. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2018. 263: P. 1-9.
17. KIM, Y., ET AL., ENZYMIC DIGESTION OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HYBRID POPLAR. 2009(1520-6033 (ELECTRONIC)).
18. KIM, Y., ET AL., FRACTIONATION OF CELLULASE AND FERMENTATION INHIBITORS FROM STEAM PRETREATED MIXED HARDWOOD. *BIORESOUR TECHNOL*, 2013. 135.

19. BRONDI, M.G., ET AL., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. LID - 10.1007/s12010-018-2834-z [doi]. 2018(1559-0291 (ELECTRONIC)).
20. YANG, B. AND C.E. WYMAN, BSA TREATMENT TO ENHANCE ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE IN LIGNIN CONTAINING SUBSTRATES. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, 2006. 94(4): P. 611-617.
21. MUKASEKURU, M.R., ET AL., ENHANCED HIGH-SOLIDS FED-BATCH ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SUGAR CANE BAGASSE WITH ACCESSORY ENZYMES AND ADDITIVES AT LOW CELLULASE LOADING. ACS SUSTAINABLE CHEM. ENG., 2018.
22. FLORENCIO, C., A.C. BADINO, AND C.S. FARINAS, ADDITION OF SOYBEAN PROTEIN IMPROVES SACCHARIFICATION AND ETHANOL PRODUCTION FROM HYDROTHERMALLY PRETREATED SUGARCANE BAGASSE. 2019.
23. ZHENG, Y., ET AL., NON-IONIC SURFACTANTS AND NON-CATALYTIC PROTEIN TREATMENT ON ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PRETREATED CREEPING WILD RYEGRASS. APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY, 2008. 146(1-3): P. 231-248.
24. BÖRJESSON, J., R. PETERSON, AND F. TJERNELD, ENHANCED ENZYMATIC CONVERSION OF SOFTWOOD LIGNOCELLULOSE BY POLY(ETHYLENE GLYCOL) ADDITION. ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, 2007. 40(4): P. 754-762.
25. BRONDI, M.G., ET AL., PERFORMANCE TARGETS DEFINED BY RETRO-TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS FOR THE USE OF SOYBEAN PROTEIN AS SACCHARIFICATION ADDITIVE IN AN INTEGRATED BIOREFINERY. SCI REP, 2020. 10(1): P. 7367.
26. KLÖPFFER, W. AND B. GRAHL, LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA): A GUIDE TO BEST PRACTICE. 2014, GERMANY: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO.
27. MAGA, D., ET AL., COMPARATIVE LIFE CYCLE ASSESSMENT OF FIRST- AND SECOND-GENERATION ETHANOL FROM SUGARCANE IN BRAZIL. THE INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT, 2019. 24(2): P. 266-280.
28. MOREIRA, M.M.R., ET AL., SOCIO-ENVIRONMENTAL AND LAND-USE IMPACTS OF DOUBLE-CROPPED MAIZE ETHANOL IN BRAZIL. NATURE SUSTAINABILITY, 2020. 3(3): P. 209-216.
29. WEF, W.E.F., GLOBAL RISKS REPORT 2020. 2020: DAVOS-KLOSTERS.
30. GHASEMI GHODRAT, A., ET AL., WASTE MANAGEMENT STRATEGIES; THE STATE OF THE ART, IN BIOGAS: FUNDAMENTALS, PROCESS, AND OPERATION, M. TABATABAEI AND H. GHANAVATI, EDITORS. 2018, SPRINGER INTERNATIONAL PUBLISHING: CHAM. P. 1-33.
31. HEMANSI, ET AL., SECOND GENERATION BIOETHANOL PRODUCTION: THE STATE OF ART, IN SUSTAINABLE APPROACHES FOR BIOFUELS PRODUCTION TECHNOLOGIES: FROM CURRENT STATUS TO PRACTICAL IMPLEMENTATION, N. SRIVASTAVA, ET AL., EDITORS. 2019, SPRINGER INTERNATIONAL PUBLISHING: CHAM. P. 121-146.
32. PAPADASKALOPOULOU, C., ET AL., COMPARATIVE LIFE CYCLE ASSESSMENT OF A WASTE TO ETHANOL BIOREFINERY SYSTEM VERSUS CONVENTIONAL WASTE MANAGEMENT METHODS. RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING, 2019. 149: P. 130-139.
33. CHANDEL, A.K., ET AL., COMPARATIVE ANALYSIS OF KEY TECHNOLOGIES FOR CELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION FROM BRAZILIAN SUGARCANE BAGASSE AT A COMMERCIAL SCALE. BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING, 2019. 13(4): P. 994-1014.
34. EPE, BRAZILIAN ENERGY BALANCE 2019., E.D.P.E. . EDITOR. 2018: RIO DE JANEIRO. BRAZIL.
35. VALDIVIA, M., ET AL., BIOFUELS 2020: BIOREFINERIES BASED ON LIGNOCELLULOSIC MATERIALS - VALDIVIA - 2016 - MICROBIAL BIOTECHNOLOGY - WILEY ONLINE LIBRARY. MICROBIAL BIOTECHNOLOGY, 2016.
36. KONWAR, L.J., ET AL., CHAPTER 3 - SIDESTREAMS FROM BIOENERGY AND BIOREFINERY COMPLEXES AS A RESOURCE FOR CIRCULAR BIOECONOMY, IN WASTE BIOREFINERY, T. BHASKAR, ET AL., EDITORS. 2018, ELSEVIER. P. 85-125.
37. LYND, L.R., ET AL., CELLULOSIC ETHANOL: STATUS AND INNOVATION. 2017(1879-0429 (ELECTRONIC)).

38. SINGH, O.V. AND A.K. CHANDEL, SUSTAINABLE BIOTECHNOLOGY-ENZYMATIC RESOURCES OF RENEWABLE ENERGY. 2018.
39. VANHOLME, R., ET AL., LIGNIN BIOSYNTHESIS AND STRUCTURE. *PLANT PHYSIOL*, 2010. 153.
40. HUANG, J., S. FU, AND L. GAN, CHAPTER 2 - STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF LIGNIN, IN *LIGNIN CHEMISTRY AND APPLICATIONS*, J. HUANG, S. FU, AND L. GAN, EDITORS. 2019, ELSEVIER. P. 25-50.
41. KUMAR, A.K. AND S. SHARMA, RECENT UPDATES ON DIFFERENT METHODS OF PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC FEEDSTOCKS: A REVIEW. *BIORESOURCES AND BIOPROCESSING*, 2017. 4(1): P. 7.
42. ESPIRITO SANTO, M., ET AL., STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL CHANGES IN SUGARCANE BAGASSE SUBJECTED TO HYDROTHERMAL AND ORGANOSOLV PRETREATMENTS AND THEIR IMPACTS ON ENZYMATIC HYDROLYSIS. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*, 2018. 113: P. 64-74.
43. CHAPTER 2 - STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF LIGNIN, IN *LIGNIN CHEMISTRY AND APPLICATIONS*, J. HUANG, S. FU, AND L. GAN, EDITORS. 2019, ELSEVIER. P. 25-50.
44. KIM, D., PHYSICO-CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSE: INHIBITOR EFFECTS AND DETOXIFICATION STRATEGIES: A MINI REVIEW. *MOLECULES (BASEL, SWITZERLAND)*, 2018. 23(2): P. 309.
45. ZHUANG, J., FORMATION AND DEPOSITION OF PSEUDO-LIGNIN ON LIQUID-HOT-WATER-TREATED WOOD DURING COOLING PROCESS. *WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2017. V. 51(NO. 1): P. PP. 165-174-2017 V.51 NO.1.
46. YAMAKAWA, C.K., F. QIN, AND S.I. MUSSATTO, ADVANCES AND OPPORTUNITIES IN BIOMASS CONVERSION TECHNOLOGIES AND BIOREFINERIES FOR THE DEVELOPMENT OF A BIO-BASED ECONOMY. *BIOMASS AND BIOENERGY*, 2018. 119: P. 54-60.
47. HE, J., ET AL., ELUCIDATION OF STRUCTURE-INHIBITION RELATIONSHIP OF MONOSACCHARIDES DERIVED PSEUDO-LIGNIN IN ENZYMATIC HYDROLYSIS. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*, 2018. 113: P. 368-375.
48. MARTIN, C., ET AL., COMPARISON OF THE FERMENTABILITY OF ENZYMATIC HYDROLYZATES OF SUGARCANE BAGASSE PRETREATED BY STEAM EXPLOSION. *APPL ENVIRON MICROBIOL*, 2002. 98-100.
49. KO, J., ET AL., COMPOUNDS INHIBITING THE BIOCONVERSION OF HYDROTHERMALLY PRETREATED LIGNOCELLULOSE. *APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY*, 2015. 99(10): P. 4201-4212.
50. KIM, Y., ET AL., HYDROLYSIS-DETERMINING SUBSTRATE CHARACTERISTICS IN LIQUID HOT WATER PRETREATED HARDWOOD. *BIOTECHNOL BIOENG*, 2015. 112.
51. KUMAR, P., ET AL., METHODS FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FOR EFFICIENT HYDROLYSIS AND BIOFUEL PRODUCTION. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 2009. 48.
52. BRODEUR, G., ET AL., CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS: A REVIEW, IN *ENZYME RESEARCH*. 2011.
53. CONDE-MEJÍA, C., A. JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, AND M. EL-HALWAGI, A COMPARISON OF PRETREATMENT METHODS FOR BIOETHANOL PRODUCTION FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIALS. *PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION*, 2012. 90(3): P. 189-202.
54. EGGEMAN, T. AND R.T. ELANDER, PROCESS AND ECONOMIC ANALYSIS OF PRETREATMENT TECHNOLOGIES. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2005. 96(18): P. 2019-2025.
55. TAO, L., ET AL., PROCESS AND TECHNOECONOMIC ANALYSIS OF LEADING PRETREATMENT TECHNOLOGIES FOR LIGNOCELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION USING SWITCHGRASS. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2011. 102(24): P. 11105-11114.
56. MILESSI-ESTEVEZ, S.T., ET AL., AN INNOVATIVE BIOCATALYST FOR CONTINUOUS 2G ETHANOL PRODUCTION FROM XYLO-OLIGOMERS BY *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* THROUGH

- SIMULTANEOUS HYDROLYSIS, ISOMERIZATION, AND FERMENTATION (SHIF). CATALYSTS, 2019. 9(3).
57. SILVA, G.M.D., EVALUATION OF DIFFERENT CONFIGURATIONS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS AND FERMENTATION USING SUGARCANE BAGASSE FOR 2G ETHANOL PRODUCTION., IN CHEMICAL ENGINEERING. 2015, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS: SÃO CARLOS-SP. P. 142.
 58. ROSALES-CALDERON, O. AND V. ARANTES, A REVIEW ON COMMERCIAL-SCALE HIGH-VALUE PRODUCTS THAT CAN BE PRODUCED ALONGSIDE CELLULOSIC ETHANOL. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2019. 12(1): P. 240.
 59. SCHNEIDERMAN, S.J., ET AL., QUANTIFYING SECOND GENERATION ETHANOL INHIBITION: DESIGN OF EXPERIMENTS APPROACH AND KINETIC MODEL DEVELOPMENT. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2015. 179: P. 219-226.
 60. HIMMEL, M.E., M.F. RUTH, AND C.E. WYMAN, CELLULASE FOR COMMODITY PRODUCTS FROM CELLULOSIC BIOMASS. CURRENT OPINION IN BIOTECHNOLOGY, 1999. 10(4): P. 358-364.
 61. ZHANG, Y.-H.P. AND L.R. LYND, TOWARD AN AGGREGATED UNDERSTANDING OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE: NONCOMPLEXED CELLULASE SYSTEMS. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, 2004. 88(7): P. 797-824.
 62. ZHA, Y., ET AL., INHIBITORY COMPOUNDS IN LIGNOCELLULOSIC BIOMASS HYDROLYSATES DURING HYDROLYSATE FERMENTATION PROCESSES, IN J BIOPROCESS BIOTECHNIQ. 2012.
 63. NWEZE, J.E., ET AL., ISOLATION AND EVALUATION OF XYLOSE-FERMENTING THERMOTOLERANT YEASTS FOR BIOETHANOL PRODUCTION. BIOFUELS, 2019: P. 1-10.
 64. NARAYANAN, V., ET AL., INCREASED LIGNOCELLULOSIC INHIBITOR TOLERANCE OF SACCHAROMYCES CEREVISIAE CELL POPULATIONS IN EARLY STATIONARY PHASE. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2017. 10(1): P. 114.
 65. LIU, Z.L., ET AL., ADAPTIVE RESPONSE OF YEASTS TO FURFURAL AND 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND NEW CHEMICAL EVIDENCE FOR HMF CONVERSION TO 2,5-BIS-HYDROXYMETHYLFURAN. JOURNAL OF INDUSTRIAL MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, 2004. 31(8): P. 345-352.
 66. HALDAR, D., K. GAYEN, AND D. SEN, ENUMERATION OF MONOSUGARS' INHIBITION CHARACTERISTICS ON THE KINETICS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. PROCESS BIOCHEMISTRY, 2018. 72: P. 130-136.
 67. LI, Y., B. QI, AND Y. WAN, INHIBITORY EFFECT OF VANILLIN ON CELLULASE ACTIVITY IN HYDROLYSIS OF CELLULOSIC BIOMASS. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2014. 167: P. 324-330.
 68. XIMENES, E., ET AL., INHIBITION OF CELLULASES BY PHENOLS. ENZYME MICROB TECHNOL, 2010. 46.
 69. ZHAI, R., J. HU, AND J.N. SADDLER, EXTENT OF ENZYME INHIBITION BY PHENOLICS DERIVED FROM PRETREATED BIOMASS IS SIGNIFICANTLY INFLUENCED BY THE SIZE AND CARBONYL GROUP CONTENT OF THE PHENOLICS. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, 2018. 6(3): P. 3823-3829.
 70. FROMMHAGEN, M., ET AL., BOOSTING LPMO-DRIVEN LIGNOCELLULOSE DEGRADATION BY POLYPHENOL OXIDASE-ACTIVATED LIGNIN BUILDING BLOCKS. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2017. 10(1): P. 121.
 71. KRACHER, D., ET AL., EXTRACELLULAR ELECTRON TRANSFER SYSTEMS FUEL CELLULOSE OXIDATIVE DEGRADATION. SCIENCE, 2016.
 72. ADEBOYE, P.T., ET AL., CATABOLISM OF CONIFERYL ALDEHYDE, FERULIC ACID AND P-COUMARIC ACID BY SACCHAROMYCES CEREVISIAE YIELDS LESS TOXIC PRODUCTS. 2015(1475-2859 (ELECTRONIC)).
 73. LIU, Z.L., ET AL., ADAPTIVE RESPONSE OF YEASTS TO FURFURAL AND 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND NEW CHEMICAL EVIDENCE FOR HMF CONVERSION TO 2,5-BIS-HYDROXYMETHYLFURAN. J IND MICROBIOL BIOT, 2004. 31.
 74. LARSSON, S., ET AL., INFLUENCE OF LIGNOCELLULOSE-DERIVED AROMATIC COMPOUNDS ON OXYGEN-LIMITED GROWTH AND ETHANOLIC FERMENTATION BY SACCHAROMYCES CEREVISIAE,

- IN TWENTY-FIRST SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, M. FINKELSTEIN AND B. DAVISON, EDITORS. 2000, HUMANA PRESS. P. 617-632.
75. SÁRVÁRI HORVÁTH, I., ET AL., EFFECTS OF FURFURAL ON THE RESPIRATORY METABOLISM OF SACCHAROMYCES CEREVISIAE IN GLUCOSE-LIMITED CHEMOSTATS. APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, 2003. 69(7): P. 4076-4086.
 76. ZHA, Y., ET AL., IDENTIFYING INHIBITORY COMPOUNDS IN LIGNOCELLULOSIC BIOMASS HYDROLYSATES USING AN EXOMETABOLOMICS APPROACH. BMC BIOTECHNOLOGY, 2014. 14(1): P. 22.
 77. SAINI, J.K., ET AL., CELLULASE ADSORPTION ON LIGNIN: A ROADBLOCK FOR ECONOMIC HYDROLYSIS OF BIOMASS. RENEWABLE ENERGY, 2016. 98: P. 29-42.
 78. YANG, Q. AND X. PAN, CORRELATION BETWEEN LIGNIN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND INHIBITION TO ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. 2016(1097-0290 (ELECTRONIC)).
 79. KO, J.K., ET AL., ADSORPTION OF ENZYME ONTO LIGNINS OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HARDWOODS. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, 2015. 112(3): P. 447-456.
 80. GUO, F., ET AL., DIFFERENCES IN THE ADSORPTION OF ENZYMES ONTO LIGNINS FROM DIVERSE TYPES OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS AND THE UNDERLYING MECHANISM. BIOTECHNOL BIOFUELS, 2014. 7.
 81. KO, J.K., ET AL., EFFECT OF LIQUID HOT WATER PRETREATMENT SEVERITY ON PROPERTIES OF HARDWOOD LIGNIN AND ENZYMATIC HYDROLYSIS OF CELLULOSE. BIOTECHNOL BIOENG, 2014. 112.
 82. LI, X. AND Y. ZHENG, LIGNIN-ENZYME INTERACTION: MECHANISM, MITIGATION APPROACH, MODELING, AND RESEARCH PROSPECTS. (1873-1899 (ELECTRONIC)).
 83. MOSIER, N., ET AL., FEATURES OF PROMISING TECHNOLOGIES FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2005. 96(6): P. 673-686.
 84. NAGLE, N.J., ET AL., EFFICACY OF A HOT WASHING PROCESS FOR PRETREATED YELLOW POPLAR TO ENHANCE BIOETHANOL PRODUCTION. 2008(8756-7938 (PRINT)).
 85. KIM, Y., N.S. MOSIER, AND M.R. LADISCH, ENZYMATIC DIGESTION OF LIQUID HOT WATER PRETREATED HYBRID POPLAR. BIOTECHNOL PROG, 2009. 25(2): P. 340-8.
 86. QING, Q., B. YANG, AND C.E. WYMAN, IMPACT OF SURFACTANTS ON PRETREATMENT OF CORN STOVER. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2010. 101(15): P. 5941-5951.
 87. FLORENCIO, C., A.C. BADINO, AND C.S. FARINAS, SOYBEAN PROTEIN AS A COST-EFFECTIVE LIGNIN-BLOCKING ADDITIVE FOR THE SACCHARIFICATION OF SUGARCANE BAGASSE. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2016. 221: P. 172-180.
 88. FLORENCIO, C., A.C. BADINO, AND C.S. FARINAS, ADDITION OF SOYBEAN PROTEIN IMPROVES SACCHARIFICATION AND ETHANOL PRODUCTION FROM HYDROTHERMALLY PRETREATED SUGARCANE BAGASSE. BIOENERGY RESEARCH, 2019.
 89. TOWLER, G.P. AND R.K. SINNOTT, CHEMICAL ENGINEERING DESIGN. PRINCIPLES, PRACTICE, AND ECONOMICS OF PLANT AND PROCESS DESIGN. 2013 ELSEVIER LTD.
 90. GARRETT, D.E., CHEMICAL ENGINEERING ECONOMICS . 1989, NEW YORK, USA.
 91. MUSSATTO, S.I., CHALLENGES IN BUILDING A SUSTAINABLE BIOBASED ECONOMY. INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, 2017. 106: P. 1-2.
 92. FURLAN, F.F., ET AL., PROCESS ALTERNATIVES FOR SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE, IN COMPUTER AIDED CHEMICAL ENGINEERING. 2015, ELSEVIER. P. 1349-1354.
 93. DIAS, M.O.S., ET AL., INTEGRATED VERSUS STAND-ALONE SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE AND TRASH. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2012. 103(1): P. 152-161.
 94. VAN DER POL, E.C., ET AL., BY-PRODUCTS RESULTING FROM LIGNOCELLULOSE PRETREATMENT AND THEIR INHIBITORY EFFECT ON FERMENTATIONS FOR (BIO)CHEMICALS AND FUELS. 2014(1432-0614 (ELECTRONIC)).

95. FARZAD, S., ET AL., MULTI-PRODUCT BIOREFINERIES FROM LIGNOCELLULOSES: A PATHWAY TO REVITALISATION OF THE SUGAR INDUSTRY? BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2017. 10(1): P. 87.
96. MANDEGARI, M.A., ET AL., MULTI-CRITERIA ANALYSIS OF A BIOREFINERY FOR CO-PRODUCTION OF LACTIC ACID AND ETHANOL FROM SUGARCANE LIGNOCELLULOSE. BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING, 2017. 11(6): P. 971-990.
97. HOSSAIN, M.S., C. THEODOROPOULOS, AND A. YOUSUF, TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF HEAT INTEGRATED SECOND GENERATION BIOETHANOL AND FURFURAL COPRODUCTION. BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, 2019. 144: P. 89-103.
98. CHAGAS, M.F., ET AL., ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC IMPACTS OF DIFFERENT SUGARCANE PRODUCTION SYSTEMS IN THE ETHANOL BIOREFINERY. BIOFUELS, BIOPRODUCTS AND BIOREFINING, 2016. 10(1): P. 89-106.
99. TOWLER, G.P. AND R.K. SINNOTT, CHEMICAL ENGINEERING DESIGN: PRINCIPLES, PRACTICE, AND ECONOMICS OF PLANT AND PROCESS DESIGN. 2013: ELSEVIER LTD.
100. MARTÍN, M. AND T.A. ADAMS II, CHALLENGES AND FUTURE DIRECTIONS FOR PROCESS AND PRODUCT SYNTHESIS AND DESIGN. COMPUTERS & CHEMICAL ENGINEERING, 2019. 128: P. 421-436.
101. PADELLA, M., A. O'CONNELL, AND M. PRUSSI, WHAT IS STILL LIMITING THE DEPLOYMENT OF CELLULOSIC ETHANOL ANALYSIS OF THE CURRENT STATUS OF THE SECTOR. MDPI, 2019.
102. MATSUURA, M.I.S.F., ET AL., 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. 2018, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). BRAZIL.
103. HAUSCHILD, M.Z., R.K. ROSENBAUM, AND S.I. OLSEN, LIFE CYCLE ASSESMENT: THEORY AND PRACTICE. 2018: SPRINGER.
104. RENÓ, M.L.G., ET AL., A LCA (LIFE CYCLE ASSESSMENT) OF THE METHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE. ENERGY, 2011. 36(6): P. 3716-3726.
105. WBA, W.B.A., GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2019. 2019.
106. WANG, M., ET AL., WELL-TO-WHEELS ENERGY USE AND GREENHOUSE GAS EMISSIONS OF ETHANOL FROM CORN, SUGARCANE AND CELLULOSIC BIOMASS FOR US USE. ENVIRONMENTAL RESEARCH LETTERS, 2012. 7(4): P. 045905.
107. FURLAN, F.F., ET AL., BIOELECTRICITY VERSUS BIOETHANOL FROM SUGARCANE BAGASSE: IS IT WORTH BEING FLEXIBLE? BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2013. 6(1): P. 142.
108. OLOFSSON, J., ET AL., INTEGRATING ENZYME FERMENTATION IN LIGNOCELLULOSIC ETHANOL PRODUCTION: LIFE-CYCLE ASSESSMENT AND TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2017. 10(1): P. 51.
109. RODRIGUES, R., R.P. SOARES, AND A.R. SECCHI, TEACHING CHEMICAL REACTION ENGINEERING USING EMSO SIMULATOR. COMPUT APPL ENG EDUC, 2010. 18.
110. WAKEMAN, R.J. AND S. TARLETON, FILTRATION. FIRST EDITION ED. EQUIPMENT SELECTION MODELLING AND PROCESS. 1998: ELSEVIER. 225.
111. TARLETON, E.S. AND R.J. WAKEMAN, SOLID/LIQUID SEPARATION: EQUIPMENT SELECTION AND PROCESS DESIGN. 1ST EDITION ED. 2007. 464.
112. SLUITER, A., ET AL., DETERMINATION OF STRUCTURAL CARBOHYDRATES AND LIGNIN IN BIOMASS 2008, NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY: USA.
113. MIELENZ, R., JONATHAN, BIOFUELS: METHODS AND PROTOCOLS. VOL. 581. 2009, USA: HUMANA PRESS FROM SPRINGER SCIENCE AND BUSINESS MEDIA. 115-124.
114. GHOSE, T.K., MEASUREMENT OF CELLULASE ACTIVITIES. PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1987. 59(2): P. 257-268.

115. MÜLLER, G., ET AL., HARNESSING THE POTENTIAL OF LPMO-CONTAINING CELLULASE COCKTAILS POSES NEW DEMANDS ON PROCESSING CONDITIONS. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2015. 8: P. 187-187.
116. MÜLLER, G., ET AL., THE IMPACT OF HYDROGEN PEROXIDE SUPPLY ON LPMO ACTIVITY AND OVERALL SACCHARIFICATION EFFICIENCY OF A COMMERCIAL CELLULASE COCKTAIL. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2018. 11: P. 209-209.
117. BRONDI, M.G., ET AL., ALTERNATIVE LOW-COST ADDITIVES TO IMPROVE THE SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. LID - 10.1007/s12010-018-2834-z [doi]. (1559-0291 (ELECTRONIC)).
118. CUI, T., ET AL., THE CORRELATION BETWEEN THE ENZYMATIC SACCHARIFICATION AND THE MULTIDIMENSIONAL STRUCTURE OF CELLULOSE CHANGED BY DIFFERENT PRETREATMENTS. BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS, 2014. 7(1): P. 134.
119. SONEGO, J.L.S., ET AL., EXTRACTIVE BATCH FERMENTATION WITH CO₂ STRIPPING FOR ETHANOL PRODUCTION IN A BUBBLE COLUMN BIOREACTOR: EXPERIMENTAL AND MODELING. ENERGY & FUELS, 2014. 28(12): P. 7552-7559.
120. MILLER, G.L., USE OF DINITROSALICYLIC ACID REAGENT FOR DETERMINATION OF REDUCING SUGAR. ANALYTICAL CHEMISTRY, 1959. 31(3): P. 426-428.
121. XU, B. AND S.K.C. CHANG, TOTAL PHENOLIC, PHENOLIC ACID, ANTHOCYANIN, FLAVAN-3-OL, AND FLAVONOL PROFILES AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PINTO AND BLACK BEANS (*PHASEOLUS VULGARIS* L.) AS AFFECTED BY THERMAL PROCESSING. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2009. 57(11): P. 4754-4764.
122. FURLAN, F.F., ET AL., A SIMPLE APPROACH TO IMPROVE THE ROBUSTNESS OF EQUATION-ORIENTED SIMULATORS: MULTILINEAR LOOK-UP TABLE INTERPOLATORS. COMPUTERS & CHEMICAL ENGINEERING, 2016. 86: P. 1-4.
123. ROCHA, G.J.M., ET AL., MASS BALANCE OF PILOT-SCALE PRETREATMENT OF SUGARCANE BAGASSE BY STEAM EXPLOSION FOLLOWED BY ALKALINE DELIGNIFICATION. BIORESOUR TECHNOL, 2012. 111.
124. DIAS, M.O.S., ET AL., INTEGRATED VERSUS STAND-ALONE SECOND GENERATION ETHANOL PRODUCTION FROM SUGARCANE BAGASSE AND TRASH. BIORESOUR TECHNOL, 2012. 103.
125. CONAB, ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 2019, COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB): BRAZIL. P. 1:62.
126. BRAZIL., C.B.O., EXCHANGE RATE OF BRL/USD. CENTRAL BANK OF BRAZIL.: GOVERNMENT DATABASE .
127. FURLAN, F.F., ET AL., RETRO-TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS: USING (BIO)PROCESS SYSTEMS ENGINEERING TOOLS TO ATTAIN PROCESS TARGET VALUES. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 2016. 55(37): P. 9865-9872.
128. KLEIN-MARCUSCHAMER, D., ET AL., THE CHALLENGE OF ENZYME COST IN THE PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSIC BIOFUELS. BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, 2012. 109(4): P. 1083-1087.
129. PINTO, A.S.S., ET AL., TECHNO-ECONOMIC FEASIBILITY OF BIOMASS WASHING IN 1G2G SUGARCANE BIREFINERIES. BIOENERGY RESEARCH, 2021.
130. IPCC, GUIDELINES FOR NATIONAL GREENHOUSE GAS INVENTORIES. 2006.
131. MATSUURA, M.I.S.F., ET AL., 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. 2018, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). BRAZIL.
132. ELIAS, A.M., CONTRIBUIÇÕES DA ENGENHARIA DE SISTEMAS EM BIOPROCESSOS À TRANSIÇÃO PARA A ECONOMIA NEUTRA EM CARBONO: ANÁLISE TECNO-ECONÔMICA-AMBIENTAL DE BIORREFINARIAS, IN DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA 2020, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS: SÃO CARLOS (SP, BRASIL). P. 195.

133. CAVALETT, O., ET AL., COMPARATIVE LCA OF ETHANOL VERSUS GASOLINE IN BRAZIL USING DIFFERENT LCIA METHODS. *THE INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT*, 2013. 18(3): P. 647-658.
134. ELIAS, A.M., ET AL., RETRO-TECHNO-ECONOMIC-ENVIRONMENTAL ANALYSIS IMPROVES THE OPERATION EFFICIENCY OF 1G-2G BIOETHANOL AND BIOELECTRICITY FACILITIES. *APPLIED ENERGY*, 2021. 282: P. 116133.
135. KIM, Y., ET AL., SOLUBLE INHIBITORS/DEACTIVATORS OF CELLULASE ENZYMES FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *ENZYME MICROB TECHNOL*, 2011. 48.
136. NELSON, D.L. AND M.M. COX, *LEHNINGER PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY*. SEVENTH EDITION. ED. 2017: W.H. FREEMAN.
137. KIM, Y., ET AL., SOLUBLE INHIBITORS/DEACTIVATORS OF CELLULASE ENZYMES FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY*, 2011. 48(4–5): P. 408-415.
138. HSIEH, C.-W.C., ET AL., CELLULASE INHIBITION BY HIGH CONCENTRATIONS OF MONOSACCHARIDES. *J. AGRIC. FOOD CHEM*, 2014. 62(17): P. 3800–3805.
139. MÜLLER, G., ET AL., HARNESSING THE POTENTIAL OF LPMO-CONTAINING CELLULASE COCKTAILS POSES NEW DEMANDS ON PROCESSING CONDITIONS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS*, 2015. 8(1): P. 187.
140. XUE, S., ET AL., SUGAR LOSS AND ENZYME INHIBITION DUE TO OLIGOSACCHARIDE ACCUMULATION DURING HIGH SOLIDS-LOADING ENZYMATIC HYDROLYSIS. *BIOTECHNOLOGY FOR BIOFUELS*, 2015. 8(1): P. 195.
141. ANDRIĆ, P., ET AL., REACTOR DESIGN FOR MINIMIZING PRODUCT INHIBITION DURING ENZYMATIC LIGNOCELLULOSE HYDROLYSIS: I. SIGNIFICANCE AND MECHANISM OF CELLOBIOSE AND GLUCOSE INHIBITION ON CELLULOLYTIC ENZYMES. *BIOTECHNOLOGY ADVANCES*, 2010. 28(3): P. 308-324.
142. NELSON, D.L., *LEHNINGER PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY*. 2005: FOURTH EDITION. NEW YORK : W.H. FREEMAN, 2005.
143. XIAO, Z., ET AL. EFFECTS OF SUGAR INHIBITION ON CELLULASES AND B-GLUCOSIDASE DURING ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SOFTWOOD SUBSTRATES. IN *PROCEEDINGS OF THE TWENTY-FIFTH SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS HELD MAY 4–7, 2003, IN BRECKENRIDGE, CO. 2004*. TOTOWA, NJ: HUMANA PRESS.
144. QING, Q., B. YANG, AND C.E. WYMAN, XYLOOLIGOMERS ARE STRONG INHIBITORS OF CELLULOSE HYDROLYSIS BY ENZYMES. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 2010. 101(24): P. 9624-9630.
145. SMITH, B.T., J.S. KNUTSEN, AND R.H. DAVIS, EMPIRICAL EVALUATION OF INHIBITORY PRODUCT, SUBSTRATE, AND ENZYME EFFECTS DURING THE ENZYMATIC SACCHARIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. *APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY*, 2010. 161(1): P. 468-482.
146. BOUKARI, I., ET AL., *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B: ENZYMATIC*, 2011. 72: P. 130-138.
147. DE SOUZA ABUD, A.K. AND C.E. DE FARIAS SILVA, CHAPTER 21 - BIOETHANOL IN BRAZIL: STATUS, CHALLENGES AND PERSPECTIVES TO IMPROVE THE PRODUCTION, IN *BIOETHANOL PRODUCTION FROM FOOD CROPS*, R.C. RAY AND S. RAMACHANDRAN, EDITORS. 2019, ACADEMIC PRESS. P. 417-443.
148. RABELO, S.C., A.C. DA COSTA, AND C.E. VAZ ROSSEL, CHAPTER 17 - INDUSTRIAL WASTE RECOVERY, IN *SUGARCANE*, F. SANTOS, A. BORÉM, AND C. CALDAS, EDITORS. 2015, ACADEMIC PRESS: SAN DIEGO. P. 365-381.
149. MESSAGIE, M., ET AL., A RANGE-BASED VEHICLE LIFE CYCLE ASSESSMENT INCORPORATING VARIABILITY IN THE ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF DIFFERENT VEHICLE TECHNOLOGIES AND FUELS. *ENERGIES*, 2014. 7(3).
150. ANDERSSON, Ö. AND P. BÖRJESSON, THE GREENHOUSE GAS EMISSIONS OF AN ELECTRIFIED VEHICLE COMBINED WITH RENEWABLE FUELS: LIFE CYCLE ASSESSMENT AND POLICY IMPLICATIONS. *APPLIED ENERGY*, 2021. 289: P. 116621.

151. ÖGMUNDARSON, Ó., ET AL., ADDRESSING ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY OF BIOCHEMICALS. NATURE SUSTAINABILITY, 2020. 3(3): P. 167-174.
152. RUSLIM, F., ET AL., OPTIMIZATION OF THE WASH LIQUOR FLOW RATE TO IMPROVE WASHING OF PRE-DELIQUORED FILTER CAKES. CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 2007. 62(15): P. 3951-3961.
153. SHERMAN, W.R., THE MOVEMENT OF A SOLUBLE MATERIAL DURING THE WASHING OF A BED OF PACKED SOLIDS. AIChE JOURNAL, 1964. 10(6): P. 855-860.
154. MADALENO, L.L., ET AL., THE RECYCLING OF BIODIGESTED VINASSE IN AN UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET REACTOR IS A FEASIBLE APPROACH FOR THE CONSERVATION OF FRESHWATER IN THE BIOFUEL ETHANOL INDUSTRY. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, 2020. 262: P. 121196.
155. RODRIGUES REIS, C.E. AND B. HU, VINASSE FROM SUGARCANE ETHANOL PRODUCTION: BETTER TREATMENT OR BETTER UTILIZATION? FRONTIERS IN ENERGY RESEARCH, 2017. 5(7).
156. CABRERA-DÍAZ, A., ET AL., ANAEROBIC DIGESTION OF SUGARCANE VINASSE THROUGH A METHANOGENIC UASB REACTOR FOLLOWED BY A PACKED BED REACTOR. APPL BIOCHEM BIOTECHNOL, 2017. 183(4): P. 1127-1145.
157. MATSUURA, M.I.S.F., ET AL., 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. 2018, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). BRAZIL.
158. IPCC. EMISSION FACTOR DATA BASE (EFDB) OF INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 1996 AND 2006 [CITED 2020 SEPTEMBER]; AVAILABLE FROM: [HTTPS://WWW.IPCC-NGGIP.IGES.OR.JP/EFDB/FIND_EF.PHP](https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/efdb/find_ef.php).
159. ÁLVARES, O.M. AND R.R.A. LINKE, METODOLOGIA SIMPLIFICADA DE CÁLCULO DAS EMISSÕES DE GASES DO EFEITO ESTUFA DE FROTAS DE VEÍCULOS NO BRASIL. 2001, CETESB.
160. WBCSD-CHEMICALS, GUIDANCE FOR ACCOUNTING & REPORTING CORPORATE GHG EMISSIONS IN THE CHEMICAL SECTOR VALUE CHAIN. 2013.
161. DNIT, MANUAL DE CONSERVAÇÃO VIÁRIA., IPR/DNIT/ABNT, EDITOR. 2005: RIO DE JANEIRO, BRASIL.
162. WBCSD., LIFE CYCLE METRICS FOR CHEMICAL PRODUCTS: A GUIDELINE BY THE CHEMICAL SECTOR TO ASSESS AND REPORT ON THE ENVIRONMENTAL FOOTPRINT OF PRODUCTS, BASED ON LIFE CYCLE ASSESSMENT. 2016.
163. WBCSD, TECHNICAL GUIDANCE FOR CALCULATING SCOPE 3 EMISSIONS (VERSION 1.0): SUPPLEMENT TO THE CORPORATE VALUE CHAIN (SCOPE 3) ACCOUNTING & REPORTING STANDARD. 2013, WORLD RESOURCES INSTITUTE, GHG PROTOCOL AND CARBON TRUST.
164. W.B. CARBON PRICING DASHBOARD BY THE WORLD BANK (W. B.). 2020 09/2020.]; AVAILABLE FROM: [HTTPS://CARBONPRICINGDASHBOARD.WORLDBANK.ORG](https://carbonpricingdashboard.worldbank.org).
165. ALVES, M. ESTUDO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO EM USINAS DE AÇÚCAR E ÁLCOOL, COM UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO E PALHA DA CANA. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
166. ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA NA AGROINDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA. BRASÍLIA, 2009, 292 P.
167. BAEZ-SMITH, C. ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE FOR THE PRODUCTION OF METHANE IN THE SUGAR CANE DISTILLERY. IN: SPRI CONFERENCE ON SUGAR PROCESSING, ÁGUAS DE SÃO PEDRO, SP. PROCEEDINGS. PG 268-287.
168. ANGARITA, J. D.; SOUZA, R. B. A.; CRUZ, A. J. G.; BISCAIA E. C.; SECCHI A.R. KINETIC MODELING FOR ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PRETREATED SUGARCANE STRAW. BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, V. 104, 10-19, 2015.

169. BONOMI, A.; MARIANO, A.P.; JESUS, C.D.F.; FRANCO, H.C.J.; CUNHA, M.P.; DIAS, M.O.S.; CHAGAS, M.F., CAVALETT, O., MANTELATTO, P.E., MACIEL FILHO, R., JUNQUEIRA, T.L, CARDOSO, T.F., 2012. THE VIRTUAL SUGARCANE BIOREFINERY (VSB): 2011 REPORT. CAMPINAS, SAO PAULO: BRAZILIAN BIOETHANOL SCIENCE AND TECHNOLOGY LABORATORY (CTBE), TECHNOLOGICAL ASSESSMENT PROGRAM (PAT), INTERNAL REPORT. DISPONÍVEL EM: <HTTP://CTBE.WPENGINE.COM/WP-CONTENT/UPLOADS/2014/07/VSB-REPORT-2011.PDF>. ACESSADO EM: MAIO DE 2015.
170. BERECHÉ, R. P., MODELAGEM E INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETOH A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, TESE DE DOUTORADO, 2011.
171. BVC – BIORREFINARIA VIRTUAL DE CANA; CTBE – LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL. SIMULAÇÕES ASPEN PLUS. 2016.
172. CASTRO, S. B.; ANDRADE, S. A. C. ENGENHARIA E TECNOLOGIA AÇUCAREIRA. DEPARTAMENTO ENGENHARIA QUÍMICA, CTG (CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS) – UFPE, 2006.
173. CHIEPPE JÚNIOR, J. B. TECNOLOGIA E FABRICAÇÃO DO ALCOL. INHUMAS: INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS/IFG; SANTA MARIA: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA, 2012.
174. DIAS, M. O. S., SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETOH A PARTIR DO AÇÚCAR E DO BAGAÇO, VISANDO A INTEGRAÇÃO DO PROCESSO E A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ENERGIA E EXCEDENTES DO BAGAÇO. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2008.
175. DIAS, M. O. S. DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ETOH DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO E ELETRICIDADE A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
176. EMPRAL. LIMPEZA DA CANA A SECO E APROVEITAMENTO DA PALHA. DISPONÍVEL ON LINE EM: < HTTP://WWW.EMPRAL.COM.BR/JABOTICABAL/DOWNLOADS/06.PDF> ACESSO EM ABRIL DE 2015.
177. ENSINAS, A. V. INTEGRAÇÃO TÉRMICA E OTIMIZAÇÃO TERMOECONOMICA APLICADAS AO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ETOH A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA MECÂNICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2008.
178. FERNANDES, A. C. CÁLCULOS NA AGROINDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR. 3.ED. PIRACICABA, SP: STAB, 2011. 416 P.
179. HONIG, P. PRINCIPLES OF SUGAR TECHNOLOGY. NEW YORK: ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, V. 1, 1953.
180. HUGOT, E. HANDBOOK OF CANE SUGAR ENGINEERING. 3° ED. NOVA IORQUE: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY, 1986.
181. JORNALCANA. ANGÉLICA (USINA) APRIMORA SISTEMA DE LIMPEZA DE CANA DE AÇÚCAR. JORNALCANA, SÉRIE 02, N. 254, MARÇO DE 2015.
182. MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; HASSUANI, S. SUGAR CANE RESIDUES FOR POWER GENERATION IN THE SUGAR/ETHANOL MILLS IN BRAZIL. ENERGY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, V. 05, N. 01, PP. 77-82. 2001.
183. MORI, N. R. ETOH CELULÓSICO A PARTIR DA PALHA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: PRÉ-TRATAMENTOS E CONVERSÃO BIOTECNOLÓGICA NÃO CONVENCIONAIS. TESE (DOUTORADO EM CIÊNCIAS) – ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. LORENA, 2015.
184. NREL – NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. DIVISION OF MIDWEST RESEARCH INSTITUTE. XYLOSE FERMENTATION TO ETHANOL: A REVIEW. GOLDEN, COLORADO, 1993.
185. PATERNINA, L. M. C. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA A VÁCUO COM UMA CÂMARA DE FLASH E SEPARAÇÃO DO CO2 UTILIZANDO UMA COLUNA DE

- ABSORÇÃO. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
186. ROCHA, G. J. M., GONÇALVES, A. R., OLIVEIRA, B. R., OLIVARES, E. G., 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*, 35, 274-279, 2012.
 187. SILVA, C. R. PRODUÇÃO DE ETOH A PARTIR DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA DO BAGAÇO DE CANA USANDO GLICOSE ISOMERASE COIMOBILIZADA COM SACCHAROMYCES CEREVISIAE. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. SÃO CARLOS, 2013.
 188. SILVA, G. M. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E FERMENTAÇÃO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A PRODUÇÃO DE ETOH-2G. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. SÃO CARLOS, 2015.
 189. SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE IN PILOT PLANT UASB REACTOR. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, V. 25, N. 7, P. 213-222, 1992.
 190. VASCONCELOS, J. N. FERMENTAÇÃO ETANÓLICA. IN: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. CANA-DE-AÇÚCAR: BIOENERGIA, AÇÚCAR E ETANOL, TECNOLOGIAS E PERSPECTIVAS. - 2. ED. REV. E AMPL. - VIÇOSA: UFV, 2011. 637P
 191. WALTER, A.; DOLZAN, P.; QUILODRÁN, O.; GARCIA, J.; SILVA, C.; PIACENTE, F.; SEGERSTEDT, A. A SUSTAINABILITY ANALYSIS OF THE BRAZILIAN ETHANOL. A REPORT SUPPORTED BY UK EMBASSY AND DEFRA. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.GLOBALB3XIOENERGY.ORG/UPLOADS/MEDIA/0811_UNICAMP_-_A_SUSTAINABILITY_ANALYSIS_OF_THE_BRAZILIAN_ETHANOL.PDF](http://WWW.GLOBALB3XIOENERGY.ORG/UPLOADS/MEDIA/0811_UNICAMP_-_A_SUSTAINABILITY_ANALYSIS_OF_THE_BRAZILIAN_ETHANOL.PDF)>. ACESSO EM ABRIL DE 2015.
 192. LEMA, J. M.; SUAREZ, S. INNOVATIVE WASTEWATER TREATMENT & RESOURCE RECOVERY TECHNOLOGIES: IMPACTS ON ENERGY, ECONOMY AND ENVIRONMENT. IWA PUBLISHING, 2017. 9781780407876.
 193. SILVA, G.M.D., EVALUATION OF DIFFERENT CONFIGURATIONS OF ENZYMATIC HYDROLYSIS AND FERMENTATION USING SUGARCANE BAGASSE FOR 2G ETHANOL PRODUCTION., IN *CHEMICAL ENGINEERING*. 2015, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS: SÃO CARLOS-SP. P. 142.
 194. ALVES, M. ESTUDO DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO EM USINAS DE AÇÚCAR E ÁLCOOL, COM UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO E PALHA DA CANA. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
 195. ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REÚSO DE ÁGUA NA AGROINDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA. BRASÍLIA, 2009, 292 P.
 196. BAEZ-SMITH, C. ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE FOR THE PRODUCTION OF METHANE IN THE SUGAR CANE DISTILLERY. IN: SPRI CONFERENCE ON SUGAR PROCESSING, ÁGUAS DE SÃO PEDRO, SP. PROCEEDINGS. PG 268-287.
 197. ANGARITA, J. D.; SOUZA, R. B. A.; CRUZ, A. J. G.; BISCAIA E. C.; SECCHI A.R. KINETIC MODELING FOR ENZYMATIC HYDROLYSIS OF PRETREATED SUGARCANE STRAW. *BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, V. 104, 10-19, 2015.
 198. BONOMI, A.; MARIANO, A.P.; JESUS, C.D.F.; FRANCO, H.C.J.; CUNHA, M.P.; DIAS, M.O.S.; CHAGAS, M.F., CAVALETT, O., MANTELATTO, P.E., MACIEL FILHO, R., JUNQUEIRA, T.L, CARDOSO, T.F., 2012. THE VIRTUAL SUGARCANE BIOREFINERY (VSB): 2011 REPORT. CAMPINAS, SAO PAULO: BRAZILIAN BIOETHANOL SCIENCE AND TECHNOLOGY LABORATORY (CTBE), TECHNOLOGICAL ASSESSMENT PROGRAM (PAT), INTERNAL REPORT. DISPONÍVEL EM; <[HTTP://CTBE.WPENGINE.COM/WP-CONTENT/UPLOADS/2014/07/VSB-REPORT-2011.PDF](http://CTBE.WPENGINE.COM/WP-CONTENT/UPLOADS/2014/07/VSB-REPORT-2011.PDF)>. ACESSADO EM: MAIO DE 2015.

199. BERECHÉ, R. P., MODELAGEM E INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, TESE DE DOUTORADO, 2011.
200. BVC – BIORREFINARIA VIRTUAL DE CANA; CTBE – LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL. SIMULAÇÕES ASPEN PLUS. 2016.
201. CASTRO, S. B.; ANDRADE, S. A. C. ENGENHARIA E TECNOLOGIA AÇUCAREIRA. DEPARTAMENTO ENGENHARIA QUÍMICA, CTG (CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS) – UFPE, 2006.
202. CHIEPPE JÚNIOR, J. B. TECNOLOGIA E FABRICAÇÃO DO ÁLCOOL. INHUMAS: INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS/IFG; SANTA MARIA: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA, 2012.
203. DIAS, M. O. S., SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DO AÇÚCAR E DO BAGAÇO, VISANDO A INTEGRAÇÃO DO PROCESSO E A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ENERGIA E EXCEDENTES DO BAGAÇO. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2008.
204. DIAS, M. O. S. DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ETANOL DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO E ELETRICIDADE A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
205. EMPRAL. LIMPEZA DA CANA A SECO E APROVEITAMENTO DA PALHA. DISPONÍVEL ON LINE EM: < [HTTP://WWW.EMPRAL.COM.BR/JABOTICABAL/DOWNLOADS/06.PDF](http://www.empral.com.br/jaboticabal/downloads/06.pdf)> ACESSO EM ABRIL DE 2015.
206. ENSINAS, A. V. INTEGRAÇÃO TÉRMICA E OTIMIZAÇÃO TERMOECONOMICA APLICADAS AO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE AÇÚCAR E ETANOL A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA MECÂNICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2008.
207. FERNANDES, A. C. CÁLCULOS NA AGROINDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR. 3.ED. PIRACICABA, SP: STAB, 2011. 416 P.
208. HONIG, P. PRINCIPLES OF SUGAR TECHNOLOGY. NEW YORK: ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, V. 1, 1953.
209. HUGOT, E. HANDBOOK OF CANE SUGAR ENGINEERING. 3º ED. NOVA IORQUE: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY, 1986.
210. JORNALCANA. ANGÉLICA (USINA) APRIMORA SISTEMA DE LIMPEZA DE CANA DE AÇÚCAR. JORNALCANA, SÉRIE 02, N. 254, MARÇO DE 2015.
211. MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; HASSUANI, S. SUGAR CANE RESIDUES FOR POWER GENERATION IN THE SUGAR/ETHANOL MILLS IN BRAZIL. ENERGY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, V. 05, N. 01, PP. 77-82. 2001.
212. MORI, N. R. ETANOL CELULÓSICO A PARTIR DA PALHA E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: PRÉ-TRATAMENTOS E CONVERSÃO BIOTECNOLÓGICA NÃO CONVENCIONAIS. TESE (DOUTORADO EM CIÊNCIAS) – ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. LORENA, 2015.
213. NREL – NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. DIVISION OF MIDWEST RESEARCH INSTITUTE. XYLOSE FERMENTATION TO ETHANOL: A REVIEW. GOLDEN, COLORADO, 1993.
214. PATERNINA, L. M. C. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA A VÁCUO COM UMA CÂMARA DE FLASH E SEPARAÇÃO DO CO₂ UTILIZANDO UMA COLUNA DE ABSORÇÃO. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. CAMPINAS, 2011.
215. ROCHA, G. J. M., GONÇALVES, A. R., OLIVEIRA, B. R., OLIVARES, E. G., 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, 35, 274-279, 2012.

216. SILVA, C. R. PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA FRAÇÃO HEMICELULÓSICA DO BAGAÇO DE CANA USANDO GLICOSE ISOMERASE COIMOBILIZADA COM SACCHAROMYCES CEREVISIAE. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. SÃO CARLOS, 2013.
217. SILVA, G. M. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E FERMENTAÇÃO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G. TESE (DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. SÃO CARLOS, 2015.
218. SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE IN PILOT PLANT UASB REACTOR. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, V. 25, N. 7, P. 213-222, 1992.
219. WALTER, A.; DOLZAN, P.; QUILODRÁN, O.; GARCIA, J.; SILVA, C.; PIACENTE, F.; SEGERSTEDT, A. A SUSTAINABILITY ANALYSIS OF THE BRAZILIAN ETHANOL. A REPORT SUPPORTED BY UK EMBASSY AND DEFRA. DISPONÍVEL EM: <[HTTP://WWW.GLOBALBIOENERGY.ORG/UPLOADS/MEDIA/0811_UNICAMP_-_A_SUSTAINABILITY_ANALYSIS_OF_THE_BRAZILIAN_ETHANOL.PDF](http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0811_UNICAMP_-_A_SUSTAINABILITY_ANALYSIS_OF_THE_BRAZILIAN_ETHANOL.PDF)>. ACESSO EM ABRIL DE 2015.

APÊNDICES

Sumário

APÊNDICE A: DADOS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES.....	33
1. PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	34
2. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SEVERAS DE LAVAGEM	34
3. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO BRANDAS DE LAVAGEM.....	37
4. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	2
APÊNDICE B: DADOS TECNO-ECONÔMICOS E AMBIENTAIS	
COMPLEMENTARES	7
1. PERFORMANCE TÉCNICA E ECONÔMICA	7
2. PERFORMANCE AMBIENTAL	15

APÊNDICE A: Dados Experimentais Complementares

O Apêndice A refere-se aos dados experimentais não apresentados na seção de resultados deste documento.

1. Pré-tratamento Hidrotérmico

A Tabela A. 1 mostra a caracterização da fração líquido oriunda do pré-tratamento.

Tabela A. 1- Caracterização do licor advindo o pré-tratamento hidrotérmico (Lc.LHW) para diferentes cargas de sólidos.

Pré-tratamento	10%, 195°C, 10'		15%, 195°C, 10'	
<i>Componentes</i>	<i>Concentração</i>		<i>Concentração</i>	
<i>Do</i>	<i>(g/L)</i>	<i>DP</i>	<i>(g/L)</i>	<i>DP</i>
<i>Licor</i>				
CLO	3,608	0,088	0,806	0,023
GLI	0,476	0,355	0,464	0,013
XLO	4,952	0,416	8,554	0,359
ARB	1,329	0,238	1,369	0,063
ART	18,328	0,432	24,866	1,461
<i>Inibidores Específicos</i>				
HMF	0,164	0,069	0,192	0,037
FUR	3,373	1,470	5,813	1,238
VAN	0,070	0,031	0,080	0,003
FER	0,059	0,001	0,039	0,048
PCO	0,059	0,001	0,107	0,072
LSA	4,068	0,250	8,359	0,614

2. Condições de Operação Severas de Lavagem

No protocolo de lavagem sob condições de operação severas (LS) os estágios de lavagem foram definidos a partir da estabilização do pH do filtrado, totalizando 6 estágios. A Tabela A. 2 mostra o volume de filtrado acumulado por estágios do processo de lavagem em condições severas.

Tabela A. 2- Volume de filtrado⁵¹ acumulado por estágios de lavagem 01 para a entrada de 100 g de BAG_{IN} no processo global.

Filtrado Acumulado nos Estágios de lavagem <i>i</i> (FA_i^{LS})	Volume Acumulado de Filtrado por Estágio (m^3)
FA 1 ^{LS}	0,26E-02
FA 2 ^{LS}	0,512E-02
FA 3 ^{LS}	7,68E-03
FA 4 ^{LS}	1,02E-02
FA 5 ^{LS}	1,28E-02
FA 6 ^{LS}	1,54E-02

A Figura A.1 contém os principais resultados do protocolo LS : perfis de pH e massa removida de ART e LSA em cada um dos filtrados (F_i^{LS}) para a base de cálculo de 100 gramas de bagaço *in natura* na entrada do pré-tratamento hidrotérmico.

⁵¹ O volume teórico de filtrado foi calculado considerando o rendimento de biomassa no pré-tratamento igual a 76,16% e desprezando-se perdas de volume no processo de lavagem.

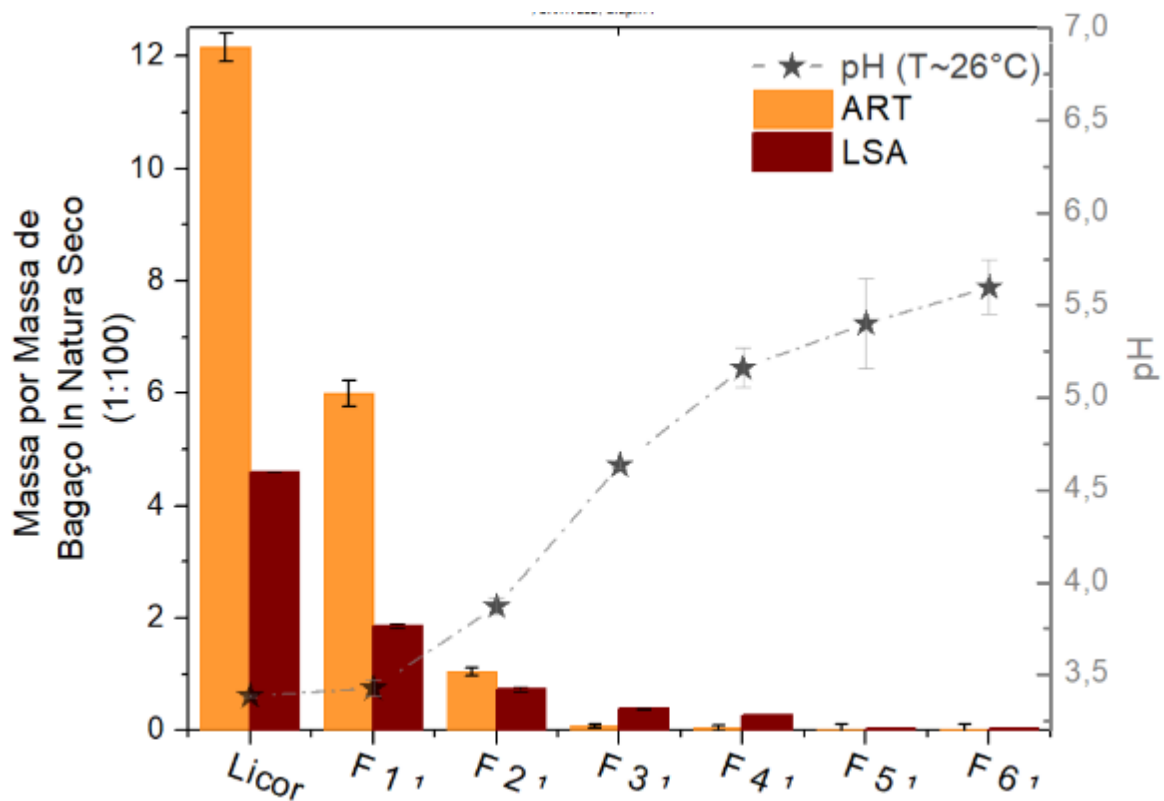


Figura A. 1- Açúcares redutores totais (ART), lignina solúvel em ácido (LSA) e pH aferidos no licor do pré-tratamento LHW , bem como nos filtrados (F_i^{LS}) advindos dos estágios (i) no protocolo de lavagem em condições severas (a). Curva de lavagem para o protocolo LS , concentração adimensional de soluto no filtrado de lavagem (ϕ^*) da biomassa vs. razão de lavagem (b). (BC: g: 100 g de BAG_{IN})

Neste protocolo, foi possível observar que 3 estágios de lavagem são suficientes para a remoção efetiva dos ART e 5 estágios para a LSA (~ 0,012 g/L). As remoções de ART e LSA foram progressivas em todos os estágios de lavagem, garantindo que houvesse menor quantidade de inibidores fenólicos e furaldeídos solúveis na biomassa que segue para as etapas de hidrólise enzimática e fermentação.

3. Condições de Operação Brandas de Lavagem

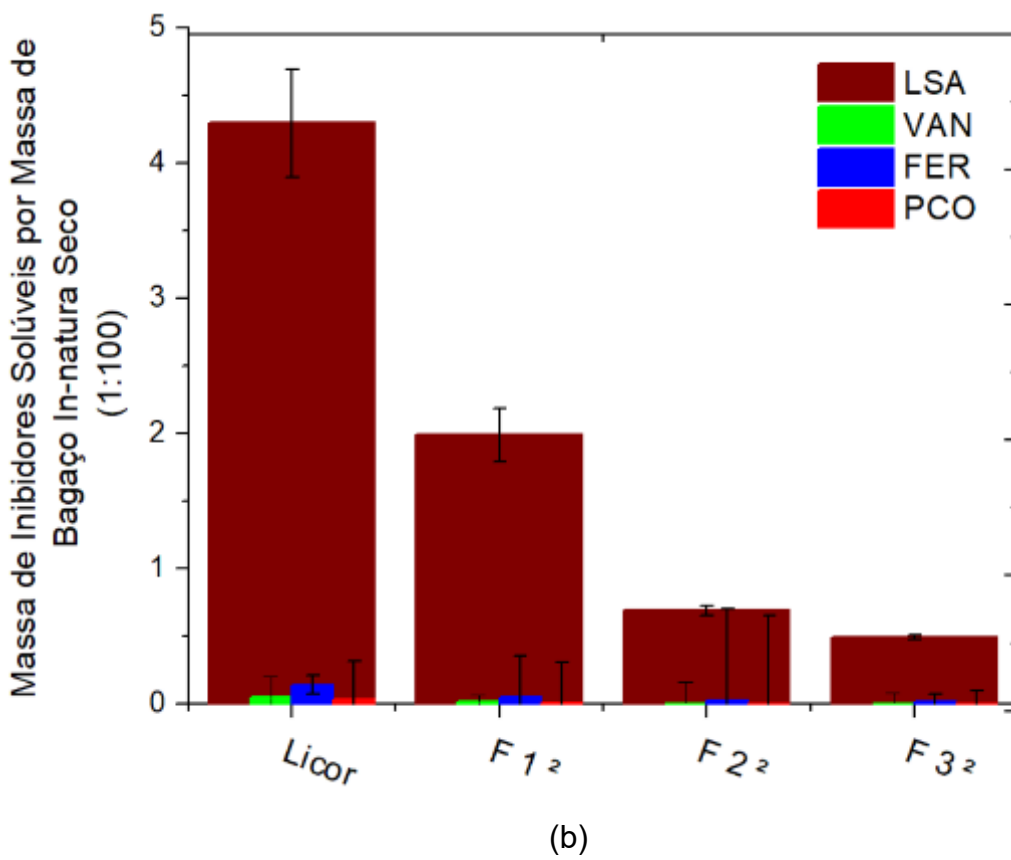
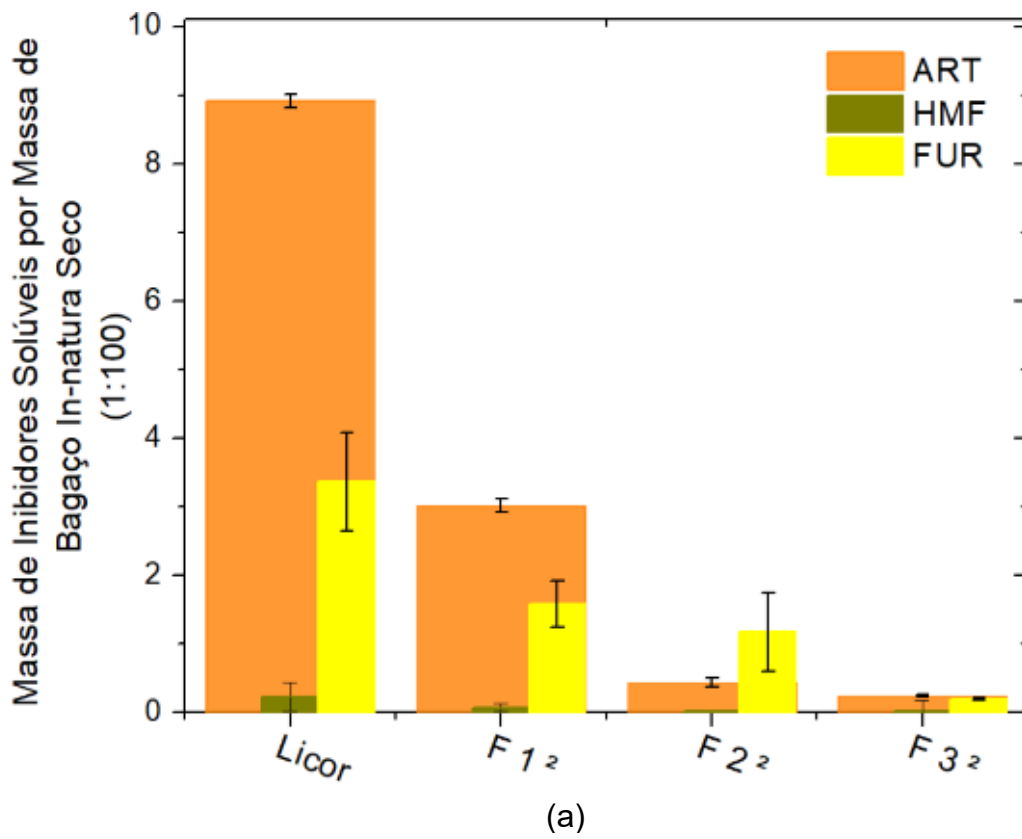
O protocolo de lavagem em condições de operação brandas (LB) também foi avaliando, considerando a lavagem com água limpa e com reuso de filtrados concentrados. A Figura A.2 mostra os dados obtidos para a lavagem apenas com água (FA 1^{LB}, FA 2^{LB}, FA 3^{LB}, e FCC 1^{LB}). Subsequentemente, a Figura A.3 mostra as lavagens com o reuso de filtrados (FCC 2^{LB} e FCC 3^{LB}).

O volume de filtrado acumulado ao fim de cada estágio foi apresentado na Tabela A.3.

Tabela A. 3– Volume de água acumulado⁵² utilizado em cada estágio de lavagem em condições brandas para a entrada de 100 g de B_{IN} no processo global.

Filtrado Acumulado nos Estágios de lavagem <i>i</i> (FAⁱ^{LB}, FACC_i^{LB})	Volume Acumulado de Filtrado por Estágio (m³)
FA 1 ^{LB}	7,37E-04
FA 2 ^{LB}	14,74E-04
FA 3 ^{LB}	22,10E-04
FACC ^{LB} (1, 2, 3)	7,30E-04

⁵² O volume teórico de filtrado foi calculado considerando o rendimento de biomassa no pré-tratamento igual a 76,16% e desprezando-se perdas de volume no processo de lavagem.



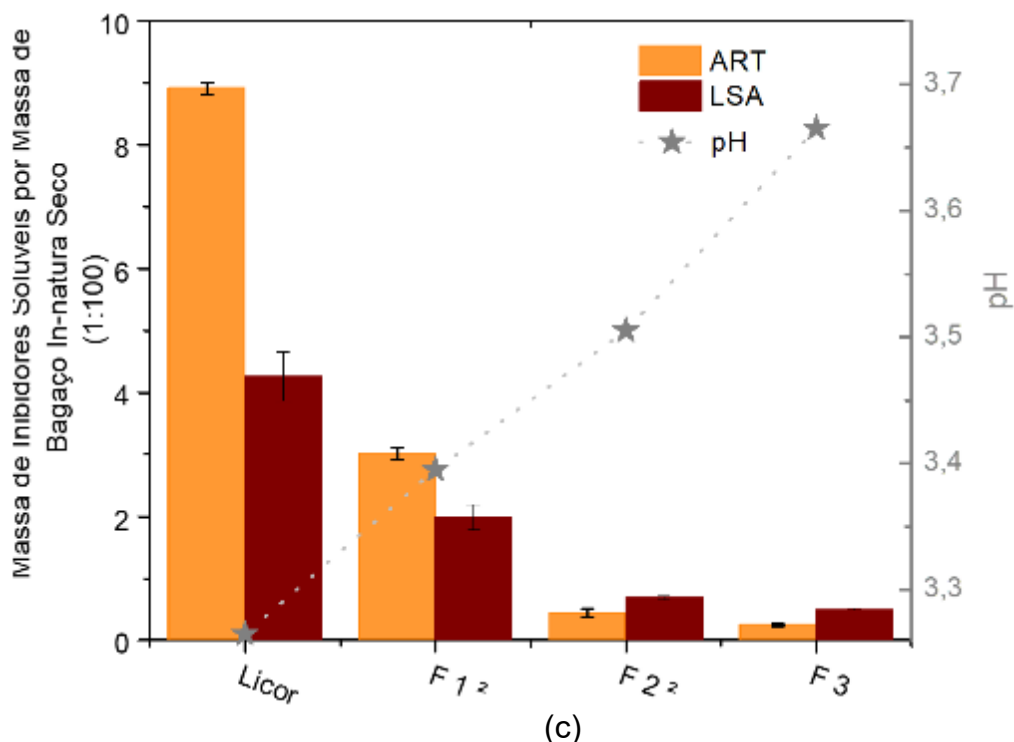
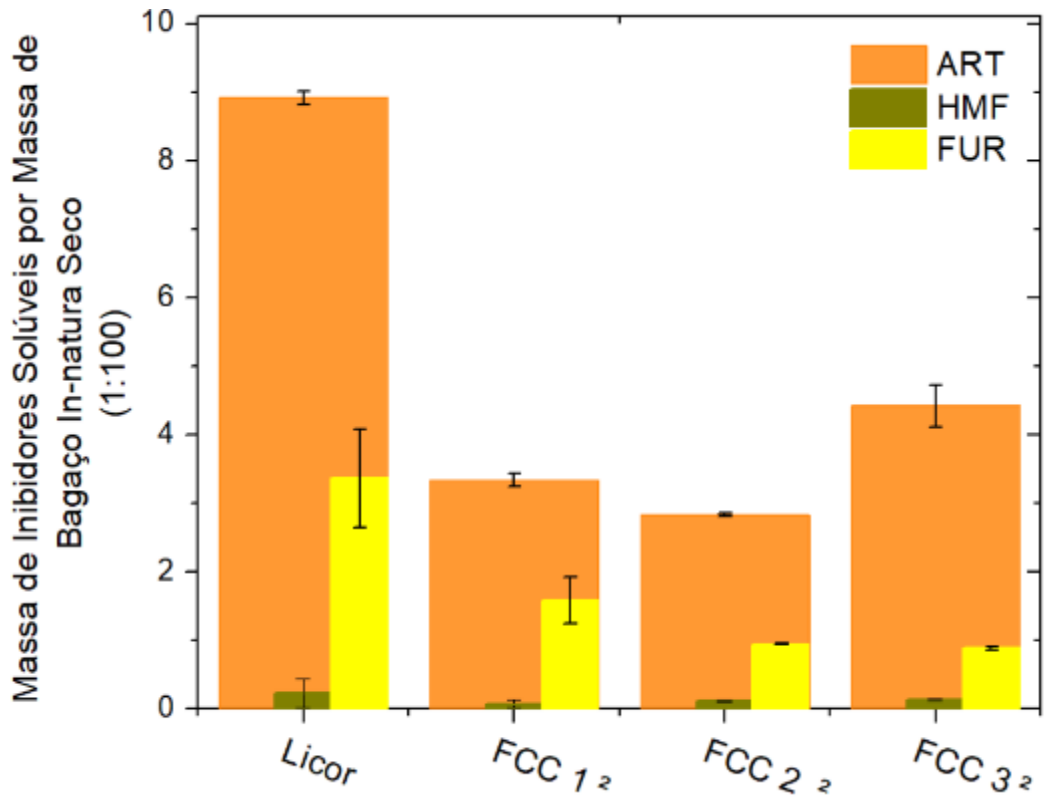


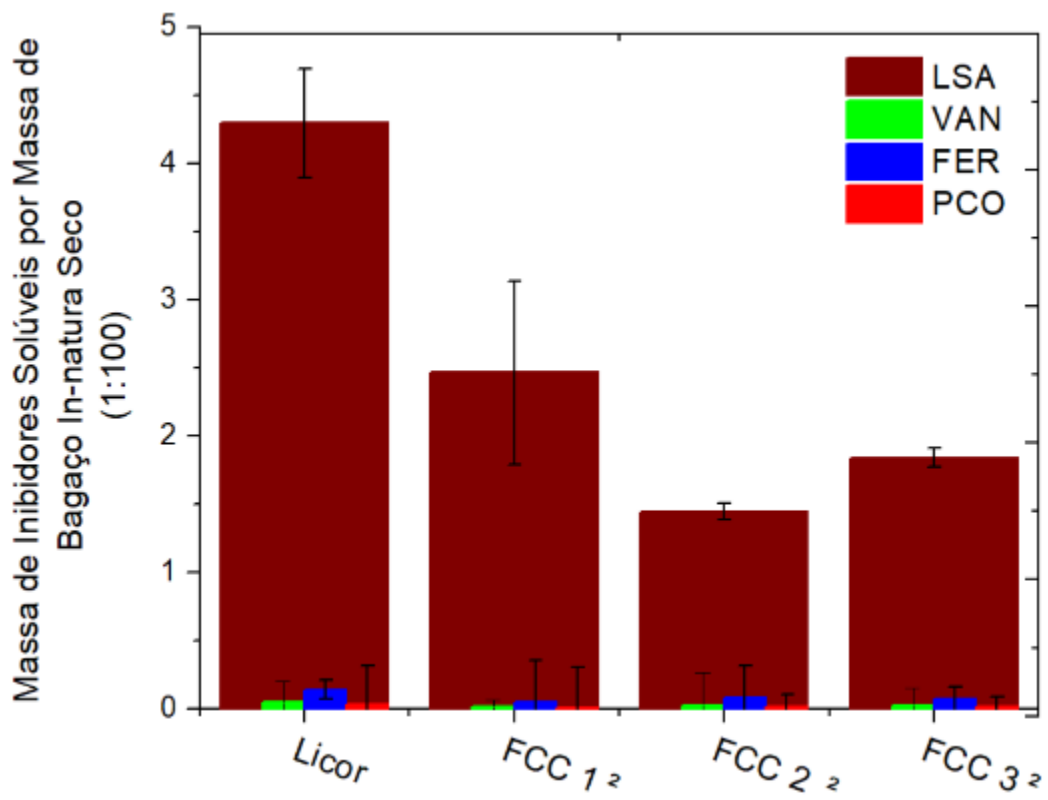
Figura A. 2 – Composição dos filtrados nas diversas fases de lavagem na abordagem 2 (LB) com água destilada (BC: g de GLI : 100 g de B_{IN}). Comparação entre ART e os principais inibidores formados na degradação de açúcares (a). Comparação entre LSA e principais inibidores formados na sua degradação (b). Comparação entre ART e LSA (c).

Na Figura A.2 observou-se a redução tanto de açúcares redutores totais (ART) durante os processos quanto da lignina solúvel (LSA), garantido que o processo com água destilada removeu os compostos químicos solúveis em água a 90°C.

Já a circulação do filtrado concentrado, ou seja, já com inibidores solúveis de lavagens anteriores, concentrou significativamente o filtrado, atingindo cerca de 80 e 30% da massa de ART e LSA no licor, respectivamente (Figura A.3).



(a)



(b)

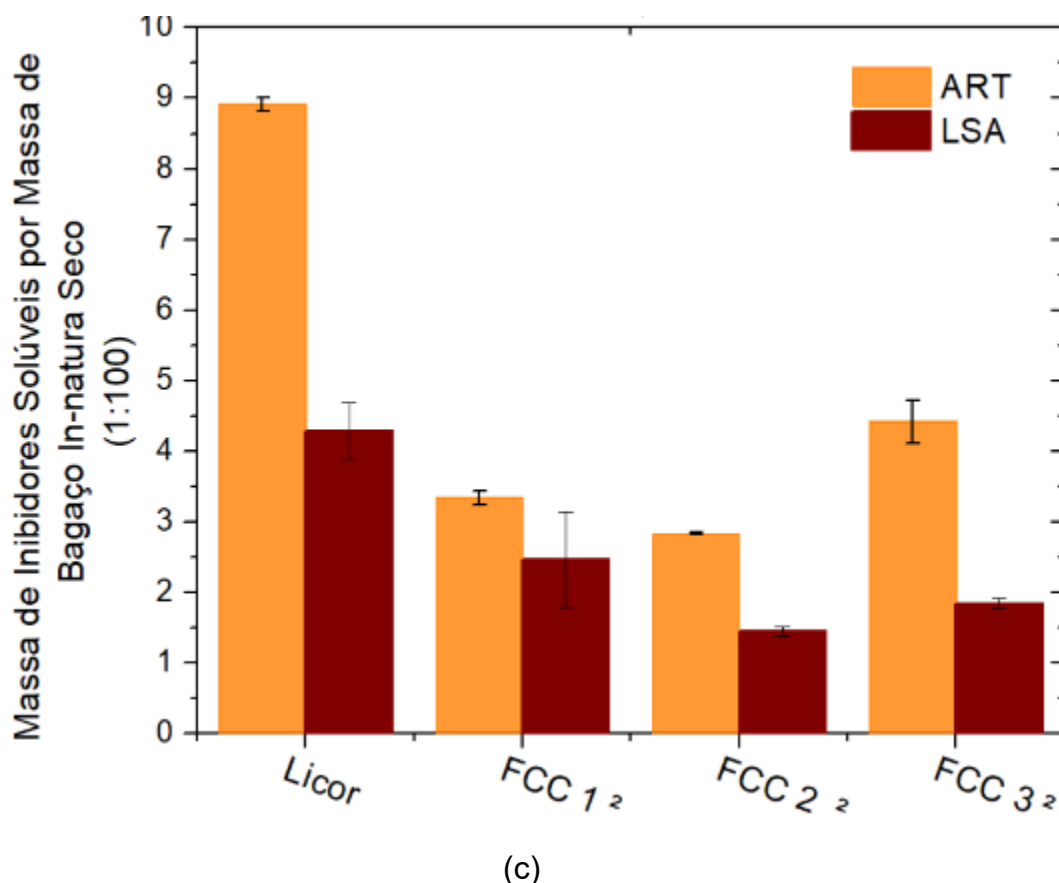


Figura A. 3- Composição dos filtrados nas diversas fases de lavagem na abordagem 2 (LB) com filtrados concentrados (FCC) (BC: g de GLI : 100 g de B_{IN}). Comparação entre ART e os principais inibidores formados na degradação de açúcares (a). Comparação entre LSA e principais inibidores formados na sua degradação (b). Comparação entre ART e LSA (c).

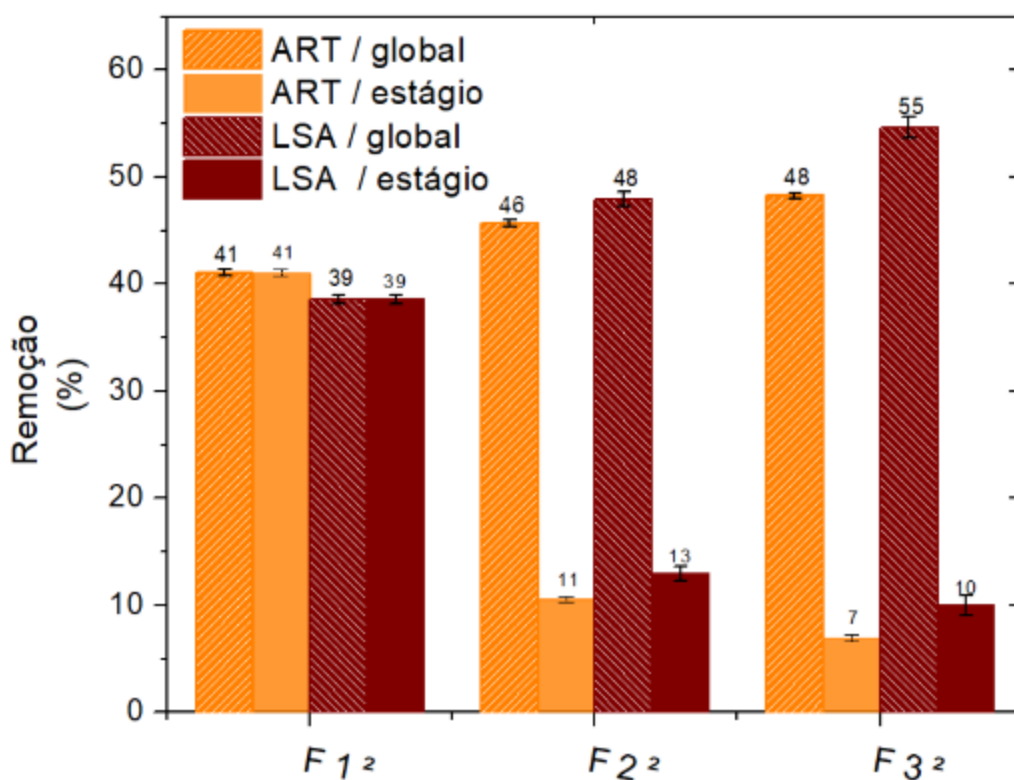
Os gráficos ilustrados na Figura A.4 auxiliam na análise da eficiência destes processos, mostrando a capacidade de remoção no processo global e por estágio de lavagem.

Os dados da Figura A.4 -a mostraram que a porcentagem de remoção variou entre 17-48% para a remoção de ART por processo, enquanto que para a LSA esta faixa foi mais ampla, abrangendo de 10 a 55%. A concentração de LSA no filtrado do processo com máxima remoção de fenólicos (F3) correspondeu a, apenas, $0,82 \pm 0,034$ g/L, o equivalente a 0,428g de LSA : 100 g de B_{IN} , não justificando etapas de lavagem adicionais.

No filtrado do primeiro estágio de lavagem, a porcentagem de remoção da lignina solúvel presente na biomassa hidrotérmica (LSA) foi de 39% (Figura A.4 -a), o equivalente a ~11% em relação à lignina total no início do processo global (BC: 100g de B_{IN}). Dado o mesmo volume de água inicial deste processo e considerando a utilização do filtrado concentrado nos estágios subsequentes,

a porcentagem de remoção apresentada foi de apenas 10% ao final de três etapas, o equivalente à remoção de ~3% da lignina total na entrada do processo. Seguindo o mesmo raciocínio, a porcentagem de remoção de inibidores máxima, que ocorreu no filtrado do terceiro estágio somente com água destilada (F3), foi de 46%, o equivalente a ~17% em relação à lignina total na corrente de entrada do pré-tratamento.

O gráfico da Figura A.4 mostra a remoção de inibidores na lavagem utilizando filtrados concentrados com inibidores. Neste processo, a remoção por estágio não foi significativa, ficando entre 2 e 6% apenas para a LSA. Os resultados deste processo foram utilizados para construir a curva de lavagem para o protocolo LB.



(a)

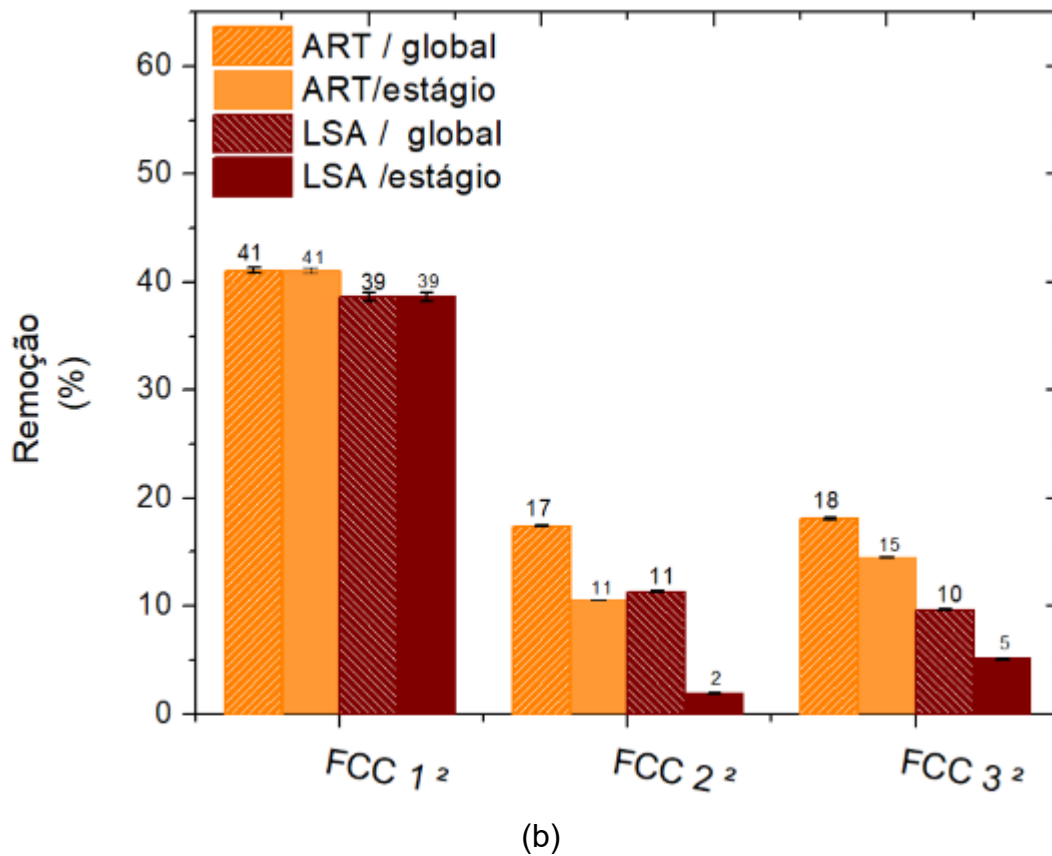


Figura B. 4—Remoção global e por estágios de lavagem do protocolo 02. Lavagem com água destilada (Fi – filtrado do estágio i) (a). Lavagem com circulação de filtrados concentrados (FCCi – se $i = 1$, lavagem com água destilada; se $i \neq 1$, lavagem com o filtrado do estágio i-1) (b).

A Tabela A.4 resume todos dos dados de caracterização para o protocolo de lavagem operado à condições severas.

Tabela A. 4- Caracterização do inibidores presentes no licor do pré-tratamento hidrotérmico (Lc.LHW : 100 g de BAGin natura, processo em batelada) e no filtrado de lavagem para o protocolo de lavagem sob condições de operação severas(28,60 g de BAGLHW seco por processo de LAV. ¹(SEV.)).

Fração Líquida	pH (T~26°C)	DP	Concentração dos Componentes Químicos (g/L)													
			ART	DP	HMF	DP	FUR	DP	LSA	DP	VAN	DP	FER	DP	PCO	DP
Licor	3,41	0,01	24,866	1,461	0,192	0,037	5,813	1,238	7,324	0,002	0,080	0,003	0,048	0,012	0,107	0,072
F1	3,45	0,04	5,964	0,187	0,009	0,007	1,313	0,180	1,151	0,018	0,034	0,000	0,084	0,007	0,030	0,005
F2	3,89	0,04	1,282	0,104	0,003	0,007	0,190	0,180	0,652	0,051	0,006	0,006	0,006	0,002	0,000	0,000
F3	4,65	0,02	0,666	0,041	0,001	0,000	0,042	0,180	0,467	0,031	0,002	0,002	0,020	0,007	0,016	0,005
F4	5,18	0,11	0,619	0,016	0,000	0,000	0,006	0,180	0,389	0,014	0,000	0,000	0,004	0,000	0,003	0,005
F5	5,42	0,24	0,619	0,027	0,000	0,000	0,002	0,180	0,260	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005
F6	5,62	0,15	0,640	0,090	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005

A Tabela A.5 resume todos dos dados de caracterização para o protocolo de lavagem operado à condições brandas.

Tabela A. 5 - Caracterização do inibidores presentes no licor do pré-tratamento hidrotérmico (Lc.LHW : 100 g de bagaço in natura, processo em batelada) e no filtrado de lavagem para o protocolo de lavagem sob condições de operação brandas(8,712g de BAGLHW seco por processo de lavagem).

Componentes Químicos	Concentração na Fração Líquida (g/L)						
	Licor	F1	F2	F3	FCC1	FCC2	FCC3
ART	24,866	4,970	0,720	0,400	4,970	7,750	15,910
DP	1,461	0,590	0,170	0,170	0,590	0,000	1,100
HMF	0,192	0,127	0,075	0,014	0,120	0,220	0,290
DP	0,037	0,073	0,004	0,000	0,010	0,000	0,000
FUR	5,813	2,601	1,938	0,330	2,601	1,740	1,960
DP	1,238	0,557	0,946	0,020	0,557	0,020	0,050
LSA	8,360	3,280	1,140	0,820	3,280	3,960	6,630
DP	1,470	0,650	0,030	0,030	0,650	0,170	0,250
VAN	0,080	0,032	0,024	0,013	0,032	0,060	0,070
DP	0,003	0,015	0,003	0,002	0,015	0,010	0,010
FER	0,048	0,025	0,020	0,012	0,090	0,160	0,170
DP	0,012	0,008	0,005	0,004	0,030	0,040	0,010
PCO	0,107	0,039	0,028	0,019	0,020	0,030	0,040
DP	0,072	0,029	0,014	0,010	0,010	0,000	0,000

4. Hidrólise Enzimática

As concentrações aferidas em todas condições experimentais da hidrólise enzimática foram apresentadas na forma de tabela (Tabelas A.6 e A.7).

Tabela A. 6 - Concentração de glicose, conversão e rendimento após 24h de hidrólise com 5 FPU/g de biomassa seca.

Processamento	Dados	C _{GLI} (g/L)	DP	Conversão (%)	DP
Referência	Celulose Comercial	19,232	0,511	25,673	0,683
Não Lavado	Bagaço Hidrotérmico (LHW)	5,731	0,210	7,596	0,278
Processo de Lavagem em condições severas e Tratamento Básico	[inib.]~0*	16,847	0,441	22,385	0,701
	Bagaço Lavado 1x (BAG ² ₁)	6,135	0,103	8,069	0,128
Processo de Lavagem 02	Bagaço Lavado 2x (BAG ² ₂)	7,022	0,478	9,194	0,616
	Bagaço Lavado 3x (BAG ² ₃)	8,075	0,277	10,629	0,364
Processo de Lavagem em condições brandas (Filtrado com filtrado recirculado)	Bagaço Lavado 1x (BAG ² ₁)	5,530	0,238	8,069	0,128
	Bagaço Lavado 2x (BAG ² ₂)	5,747	0,072	7,575	0,008
	Bagaço Lavado 3x (BAG ² ₃)	5,472	0,253	8,002	0,169

* BAG Ca(OH)₂, deslignificado.

Tabela A. 7- Concentração de glicose, conversão e rendimento após 24h de hidrólise com 10 FPU/g de biomassa seca.

Processamento	Dados	C _{GLI} (g/L)	DP	Conversão (%)	DP	C _{LSA} ^{CONTROLE} (g/L)	DP
Referência	Celulose Comercial	34,224	1,691	38,672	2,717	-	-
Não Lavado	Bagaço Hidrotérmico (LHW)	23,424	3,365	24,228	0,467	3,961	0,246
Processo de Lavagem em condições brandas	Bagaço Lavado 1x (BAG ² ₁)	25,030	1,581	29,148	1,581	3,050	0,086
	Bagaço Lavado 2x (BAG ² ₂)	27,639	0,487	31,548	0,487	2,782	0,089
	Bagaço Lavado 3x (BAG ² ₃)	26,263	2,717	33,443	0,529	1,883	0,017
Processo de Lavagem 02 (Filtrado com filtrado recirculado)	Bagaço Lavado 1x (BAG ² ₁)	25,030	1,581	29,148	1,581	3,050	0,086
	Bagaço Lavado 2x (BAG ² ₂)	22,593	0,730	25,700	0,730	3,827	0,063
	Bagaço Lavado 3x (BAG ² ₃)	23,252	0,162	26,126	1,640	3,060	0,014

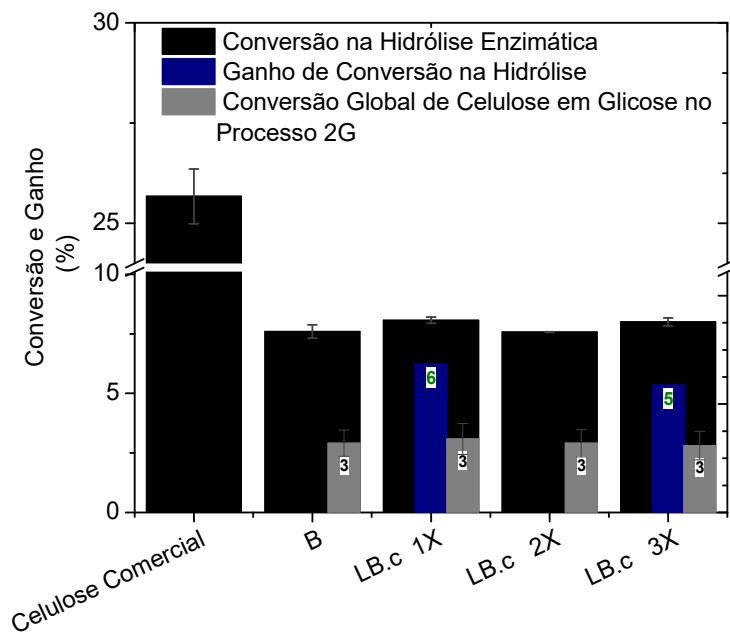
C_{LSA}^{CONTROLE} : Concentração de lignina solúvel após incubação de BAG LHW com o tampão citrato de sódio na condições de operação da hidrólise.

No protocolo de lavagem em condições brandas com circulação de filtrados concentrados (LBc) de etapas de lavagem anteriores consideraram-se as doses enzimáticas de 5 e 10 FPU/g de bagaço hidrotérmico seco (Figura A.21). Embora o ganho na hidrólise enzimática em relação ao bagaço não lavado para diferentes doses enzimáticas sejam equivalentes, com desvio médio de $\pm 5\%$, a discussão dos resultados apresentada refere-se principalmente às hidrólises com

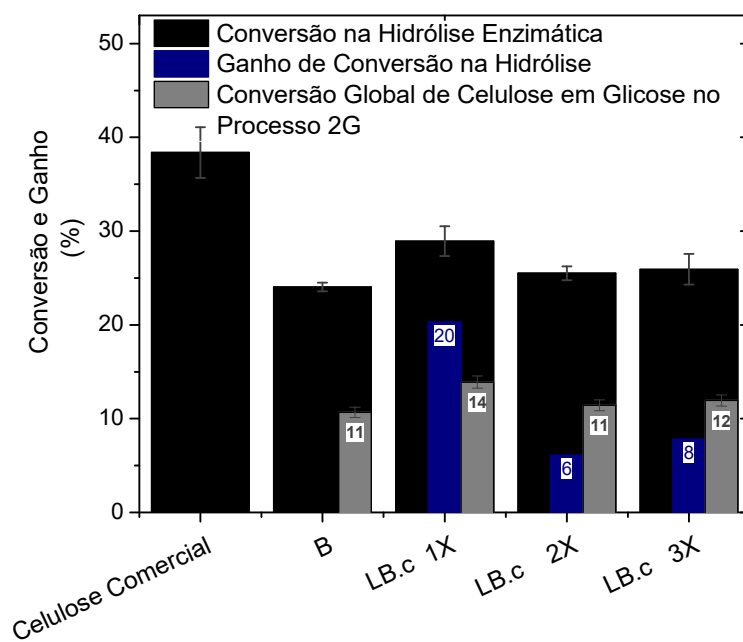
conversões globais mais significativas (com média $15,5 \pm 1,3\%$), ou seja, aquelas com 10 FPU/g de biomassa seca (Figura 18-b).

Os gráficos da Figura 15 mostram que neste procedimento as conversões na hidrólise foram baixas quando a biomassa foi lavada com o filtrado concentrado nos estágios anteriores (LBc 2X e 3X).

A conversão global de celulose em glicose aumentou apenas de 1 a 2% nos estágios de lavagem com filtrado concentrado de inibidores em relação ao BAG_{LHW} . O procedimento com circulação de filtrados concentrados em inibidores mostrou-se pouco eficiente também ao avaliar a conversão na hidrólise enzimática, que apresentou ganhos na conversão entre 6 e 8%.



(a)



(b)

Figura A. 5 – Conversão da celulose em glicose na hidrólise enzimática (15% de sólidos, 24h) do bagaço lavado (LB_C) em relação a hidrólise de celulose comercial, bem como em relação ao processo global (BC: g de GLI : 100 g de B_{IN}) para 5 FPU/g de biomassa seca (a) e 10 FPU/g de biomassa seca (b). Ganho de conversão na hidrólise se refere ao aumento percentual na conversão em relação ao bagaço não lavado com água (B).

APÊNDICE B: Dados Tecno-econômicos e Ambientais Complementares

O Apêndice B refere-se aos dados técnicos, econômicos e ambientais adicionais da biorrefinaria 1G2G.

5. Performance Técnica e Econômica

Nesta seção, os resultados das simulações foram agrupados de acordo com os cenários estudados e apresentados na forma de tabelas.

Tabela B. 8 - Principais resultados obtidos com a simulação da biorrefinaria incluindo a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem branda (LB).

Parâmetros	Unidades	Cenários				
		1G ₀	1G2G ₂	1G2G ₁	LB ₁	LB ₂
					W= 3	W= 34
Entradas						
Cana-de-açúcar	TC ¹ /h			833,33		
Palha (base seca)	TC/h	-		37,32		
Fração de Biomassa envidada para o setor 2G	-	-	0,80	0,91	0,76	0,24
Consumo de água total	m ³ /h	513,65	1.409,87	1.499,37	1.568,60	1.645,84
	L/TC	616,38	1.691,85	1.799,25	1.882,33	1.975,02
Saídas						
Produção de EtOH anidro	m ³ /h	74,84	98,61	92,52	85,26	79,43
	L/TC	89,81	118,33	111,02	102,31	95,32
Efluente (Vinhaça)	m ³ /h	681,67	916,85	862,14	789,95	718,58
Energia elétrica para venda	MW	156,37	73,63	78,91	90,26	105,73
Resultados Econômicos						
VPL		3,59E+8	5,03E+7	-8,12E+7	-6,06E+7	2,29E+8
CapEx (1G e 1G2G)	US\$	1,91E+8	2,73E+8	2,80E+8	2,73E+8	2,36E+8
OpEx		1,04E+8	1,89E+8	2,03E+8	1,88E+8	1,28E+8

¹TC: Tonelada de cana-de-açúcar.

Tabela B. 8 (continuação) -Principais resultados obtidos com a simulação da biorrefinaria incluindo a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem branda (LB).

Parâmetros	Unit	Cenários				
		1G ₀	1G2G ₂ ^o	1G2G ₁	LB ₁	LB ₂
					W = 3	W = 34
OpEx por setor						
Pré-tratamento	US\$	-	3.37E+06	3.83E+06	3.22E+06	1.03E+06
Lavagem		-	-	-	1.69E+04	6.10E+04
(Remoção de ASL)	%	-	-	-	69	90
Hidrólise enzimática	US\$	-	9.38E+07	1.07E+08	8.97E+07	2.86E+07
(Conversão de CSE em GLI)	%	-	80	50.00	31.14	37.10
Fermentação C5	US\$	-	6.20E+01	7.04E+01	6.54E+01	2.12E+01
CHP		1.11E+07	1.77E+07	1.87E+07	2.08E+07	2.36E+07
OpEx referente ao consume de água por setor						
1G		3.69E+04	4.20E+04	4.04E+04	3.87E+04	3.76E+04
2G	US\$	-	5.76E+04	6.55E+04	7.21E+04	7.86E+04
1G2G		-	1.01E+05	1.08E+05	1.13E+05	1.18E+05
CHP		7.31E+02	5.76E+04	1.77E+03	1.93E+03	2.12E+03

^o Condição ideal

¹ TC: tonelada de cana-de-açúcar processada.

Tabela B. 9- Principais resultados obtidos para as simulações de biorrefinaria, incluindo cenários de 1G, 1G2G e biorrefinarias com mitigação de inibidores solúveis por um processo de lavagem junto com adição de proteína de soja (LP_i).

Parâmetros	Unidades	Cenários					
		1G ₀ ⁵³	1G2G ₁ ¹	LP ₁	LP ₂	LP ₃	LP ₄
Entradas							
Cana-de-açúcar	TC ⁵⁴ /h			833,33			
Palha (base seca)	t/h			37,3			
Fração de Biomassa envidada para o setor de cogeração	%	-	90,7	27,8	27,8	27,8	27,8
Consumo de água total	m ³ /h	513,652	1,499,37	1,778,09	1,778,09	1,778,09	1,778,09
Saídas							
Produção de EtOH anidro	m ³ /h	74,84	92,52	80,62	80,62	80,62	80,62
Produção específica de EtOH anidro	L/TC	89,81	111,02	96,74	96,74	96,74	96,74
Efluente (Vinhaça)	m ³ /h	681,67	862,14	730,82	730,82	730,82	730,82
Energia elétrica para venda	MW	156,37	78,91	115,90	115,90	115,90	115,90
Resultados Econômicos (especificações de processo)							
VPL	US\$	3,59E+08	-8,12E+07	9,16E+07	-3,86E+07	4,82E+07	4,84E+06
CapEx (1G e 1G2G)	US\$	1,91E+08	2,80E+08	2,44E+08	2,44E+08	2,44E+08	2,44E+08
OpEx	US\$	1,04E+08	2,03E+08	1,63E+08	1,91E+08	1,72E+08	1,82E+08

⁵³ Simulações reportadas por Pinto *et al.* 129. Pinto, A.S.S., et al., *Techno-Economic Feasibility of Biomass Washing in 1G2G Sugarcane Biorefineries*. BioEnergy Research, 2021..

⁵⁴ Tonelada de cana-de-açúcar.

Tabela B. 9 (continuação). Principais resultados obtidos para as simulações de biorrefinaria, incluindo cenários de 1G, 1G2G e biorrefinarias com mitigação de inibidores solúveis por um processo de lavagem junto com adição de proteína de soja (LP_i).

Parâmetros	Unidades	Cenários					
		1G ₀ *	1G2G ₁ *	LP ₁	LP ₂	LP ₃	LP ₄
Resultados Econômicos (especificações de processo)							
<i>OpEx por setor</i> ⁵⁵							
Pré-tratamento	%	-	1,88	0,72	0,61	0,68	0,65
Lavagem	%	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04
(W ⁵⁶)	-	-	-	33	33	33	33
Hidrólise enzimática	%	-	52,43	37,89	47,26	41,36	44,47
(Conversão de CSE em GLI;	de %	-	50,00	46,48	46,48	46,48	46,48
Fração de proteína de soja ⁵⁷	de %	-	-	12	12	12	12
Preço da proteína	US\$/kg	-	-	1,5	3,0	2,0	2,5
Fermentação C5	%	-	3,5E-5	2,4E-5	1,3E-5	2,9E-05	2,7E-5
Combinação de calor e energia-coogeração (CHP)	%	10,6	9,18	1,6E+1	1,3E+1	1,5E+1	1,4E+1
<i>Contribuição dos custos da unidade de lavagem no OpEx</i>							
OpEx da água no setor 1G2G	(%)	-	0,05	0,08	0,07	0,07	0,07
OpEx da água no setor 1G	(%)	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
OpEx da água no setor 2G	(%)	-	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
OpEx da água no setor CHP	(%)	7,0E-4	8,7E-4	1,4E-3	1,2E-3	1,3E-3	1,3E-3

⁵⁵ Relação entre o OpEx de cada setor de produção de etanol 2G e o OpEx total.

⁵⁶ A proporção de lavagem é a proporção de massa entre o teor de umidade da biomassa de entrada (~ 76%) e o líquido de lavagem (água) na unidade de lavagem.

⁵⁷ Fração mássica de proteína de soja no reator de hidrólise.

Tabela B. 10. Principais resultados obtidos para as simulações de biorrefinaria, incluindo cenários de 1G, 1G2G e biorrefinarias com mitigação de inibidores solúveis por um processo de lavagem em conjunto com adição de proteína de soja (LP_i)⁵⁸.

Parameter	Unit	Cenários					
		1G ₀	1G2G ₁ ¹	LP ₂	LP ₃	LP ₄	LP ₅
Entradas							
Cana-de-açúcar	TSC ⁵⁹ / h			833.33			
Palha (base seca)	t/h			37.3			
Fração de Biomassa envidada para o setor de cogeração	%	-	90.7	27.8	27.8	27.8	27.8
Consumo de água total	m ³ /h	513.652	1499.37	1778.09	1778.09	1778.09	1778.09
Saídas							
Produção de EtOH anidro	m ³ /h	74.84	92.52	80.62	80.62	80.62	80.62
Produção específica de EtOH anidro	L/TSC	89.81	111.02	96.74	96.74	96.74	96.74
Efluente (Vinhaça)	m ³ /h	681.67	862.14	730.82	730.82	730.82	730.82
Energia elétrica para venda	MW	156.37	78.91	115.90	115.90	115.90	115.90
Resultados Econômicos (especificações de processo)							
VPL	US\$	3.59E+08	-8.12E+07	9.16E+07	-3.86E+07	4.82E+07	4.84E+06
CapEx (1G e 1G2G)	US\$	1.91E+08	2.80E+08	2.44E+08	2.44E+08	2.44E+08	2.44E+08
OpEx	US\$	1.04E+08	2.03E+08	1.63E+08	1.91E+08	1.72E+08	1.82E+08

⁵⁸ Especificações relevantes na produção de etanol 2G: 15% da fração de sólidos no reator de pré-tratamento; lavagem a quente realizada a 90 °C para diferentes volumes de água (proporção de lavagem, W); hidrólise enzimática com 20 FPU / g CSE por 24 h de reação (15% de sólidos totais e 12% de P, todos em base mássica). A montante da fermentação C5 considerou 60 g / L de XLO e 74% de conversão teórica devido à inibição da produção de etanol.

⁵⁹ Tonelada de cana.

Tabela B. 10 (continuação). Principais resultados obtidos para as simulações de biorrefinaria, incluindo cenários de 1G, 1G2G e biorrefinarias com mitigação de inibidores solúveis por um processo de lavagem em conjunto com adição de proteína de soja (LP_i).

Parâmetros	Unidades	Cenários					
		1G ₀ *	1G2G ₁ *	LP ₂	1G ₀ *	LP ₄	LP ₅
Resultados econômicos (especificações dos processos)							
<i>OpEx por setor⁶⁰</i>							
Pré-tratamento	%	-	1,88	0,72	0,61	0,68	0,65
Lavagem	%	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04
(W ⁶¹)	-	-	-	33	33	33	33
Hidrólise enzimática	%	-	52,43	37,89	47,26	41,36	44,47
(Conversão de CSE em GLI;	%	-	50,00	46,48	46,48	46,48	46,48
Fração de proteína de soja ⁶²	de %	-	-	12	12	12	12
Preço da proteína)	da US\$/kg	-	-	1,5	3,0	2,0	2,5
Fermentação C5	%	-	3,5E-5	2,4E-5	1,3E-5	2,9E-05	2,7E-5
Combinação de calor e energia-cogeração (CHP)	%	10,6	9,18	1,6E+1	1,3E+1	1,5E+1	1,4E+1
<i>Contribuição dos custos da unidade de lavagem no OpEx</i>							
OpEx da água no setor 1G2G	(%)	-	0,05	0,08	0,07	0,07	0,07
OpEx da água no setor 1G	(%)	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
OpEx da água no setor 2G	(%)	-	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
OpEx da água no setor CHP	(%)	7,0E-4	8,7E-4	1,4E-3	1,2E-3	1,3E-3	1,3E-3

⁶⁰ Relação entre o OpEx de cada setor de produção de etanol 2G e o OpEx total.

⁶¹ A proporção de lavagem é a proporção de massa entre o teor de umidade da biomassa de entrada (~ 76%) e o líquido de lavagem (água) na unidade de lavagem.

⁶² Fração mássica de proteína de soja no reator de hidrólise.

Tabela B. 11. Principais resultados técnico-econômicos obtidos com a simulação de biorrefinaria incluindo ou não a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem e adição de proteína.

Parâmetros	Unidades	Cenários						
		1G ₀	1G2G ₃	1G2G _{BDG}	LB _{1 BDG}	LP _{1 BDG}	LB _{2 BDG}	LP _{2 BDG}
Entradas								
Cana-de-açúcar	TC ¹ /h				833,33			
Palha	ton,/h				37,32			
Fração de biomassa para produção 2G	-	-	1,00	1,00	0,29	0,33	0,38	0,29
Consumo total de água (1G2G)	kg /h	5,14E+05	5,58E+06	1,50E+06	7,81E+06	8,69E+06	7,51E+06	7,95E+06
Saídas								
Produção de EtOH anidro	m ³ /h	74,84	89,10	89,10	80,24	81,71	81,29	80,85
Produção específica de EtOH	L/ TSC	89,81	106,92	106,92	96,28	98,05	97,55	97,02
Geração de efluente (vinhaça)	m ³ /h	681,67	830,33	830,33	726,96	742,13	739,81	732,99
Geração específica de efluente (vinhaça)	L/ TC	818,01	996,40	996,40	872,35	890,56	887,77	879,59
Energia extra (energia elétrica)	MW	156,37	78,66	86,20	104,35	115,01	101,61	106,15
Resultados econômicos (especificações de processo)								
VPL _{CBio}	US\$	3,59E+08	-	-	1,50E+08	6,21E+07	8,64E+07	1,30E+08
CBio _{Preço}	US\$/t	0	200	200	200	200	200	200
CapEx (1G e 1G2G)	US\$	1,91E+08	5,42E+08	5,65E+08	3,85E+08	4,04E+08	4,09E+08	3,97E+08
OpEx	US\$	1,04E+08	2,42E+08	2,42E+08	1,61E+08	1,82E+08	1,72E+08	1,65E+08
<i>OpEx por setor</i>								
1G	US\$	1,04E+08	3,91E+07	3,91E+07	3,52E+07	3,58E+07	3,56E+07	3,55E+07
Pré-tratamento	US\$	-	3,94E+06	3,94E+06	2,56E+04	1,30E+06	2,50E+04	1,16E+06
Lavagem	US\$	-	-	-	3,30E+07	8,59E+04	3,30E+07	7,63E+04
(Razão de lavagem)	-	-	-	-	34	34	22	<u>34</u>
Hidrólise enzimática	US\$	-	1,10E+08	1,10E+08	3,14E+07	5,22E+07	4,20E+07	3,54E+07
(Conversão de CSE em GLI;	%	-	36,99	36,99	42,62	55,05	39,45	49,05
Fração mássica de proteína;	%	-	-	-	-	12,00	-	3,00
P _{custo})	US\$/kg	-	-	-	-	0,75	-	0,75
Fermentação C5	US\$	-	1,30E+06	4,82E+05	1,55E+05	1,79E+05	2,07E+05	1,59E+05

Tabela B. 11 (continuação). Principais resultados técnico-econômicos obtidos com a simulação de biorrefinaria incluindo ou não a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem e adição de proteína.

Parâmetros	Unidades	Cenários			
		LB ₃ BDG	LP ₃ BDG	P _{BDG}	LB ₃
Entradas					
Cana-de-açúcar	TC ⁶³ /h			833,33	
Palha	ton./h			37,32	
Fração de biomassa para produção 2G	-	0,29	0.33	1.00	0.31
Consumo total de água (1G2G)	kg /h	7,81E+06	8.69E+06	1.66E+06	8.27E+06
Saídas					
Produção de EtOH anidro	m ³ /h	80,24	81.71	92.15	80.03
Produção específica de EtOH	L/ TC	96,28	98.05	110.58	96.04
Geração de efluente (vinhaça)	m ³ /h	726,96	742.13	858.90	725.59
Geração específica de efluente (vinhaça)	L/ TC	872,35	890.56	1030.69	870.72
Energia extra (energia elétrica)	MW	104,35	115.01	94.58	104.33
Resultados econômicos (especificações de processo)					
VPL _{CBio}	US\$	-7,49E+07	-1.45E+07	-7.19E+08	1.06E+07
CBio _{Preço}	US\$/t	110	<u>200</u>	200	140
CapEx (1G e 1G2G)	US\$	3,85E+08	4.04E+08	5.82E+08	3.74E+08
OpEx	US\$	1,61E+08	1.98E+08	4.27E+08	1.63E+08
<i>OpEx por setor</i> ⁶⁴					
1G	US\$	3,52E+07	3.58E+07	4.04E+07	3.51E+07
Pré-tratamento	US\$	1,13E+06	1.30E+06	3.94E+06	1.21E+06
Lavagem	US\$	7,44E+04	8.59E+04	-	7.95E+04
(Razão de lavagem)	-	34	34	-	34
Hidrólise enzimática	US\$	3,14E+07	6.82E+07	2.06E+08	3.35E+07
(Conversão de CSE em GLI;	%	42,62	55.05	46.44	37.10
Fração mássica de proteína ⁶⁵ ;	%	-	12.00	12.00	-
<i>P_{custo}</i>)	US\$/kg	-	1.50	1.50	-
Fermentação C5	US\$	1,55E+05	1.79E+05	4.82E+05	1.65E+05

Resumo das especificações de produção de etanol 2G: carga de sólidos no reator de pré-tratamento foi igual a 15%; lavagem de biomassa quente foi realizada a 90 ° C para diferentes volumes de água; a hidrólise enzimática foi realizada com 20 FPU / g CSE e 15% de sólidos totais; a concentração de XLO a montante da fermentação C5 foi estimada em 60 g / L; A conversão da fermentação C5 foi de 74% do valor teórico por considerar o efeito negativo dos inibidores na produção de etanol.

6. Performance Ambiental

⁶³ Tonelada de cana.

⁶⁴ Razão entre o OpEx de cada Setor de produção de etanol 2G sobre o total.

⁶⁵ Massa de proteína por massa de biomassa no processo de hidrólise enzimática (base seca).

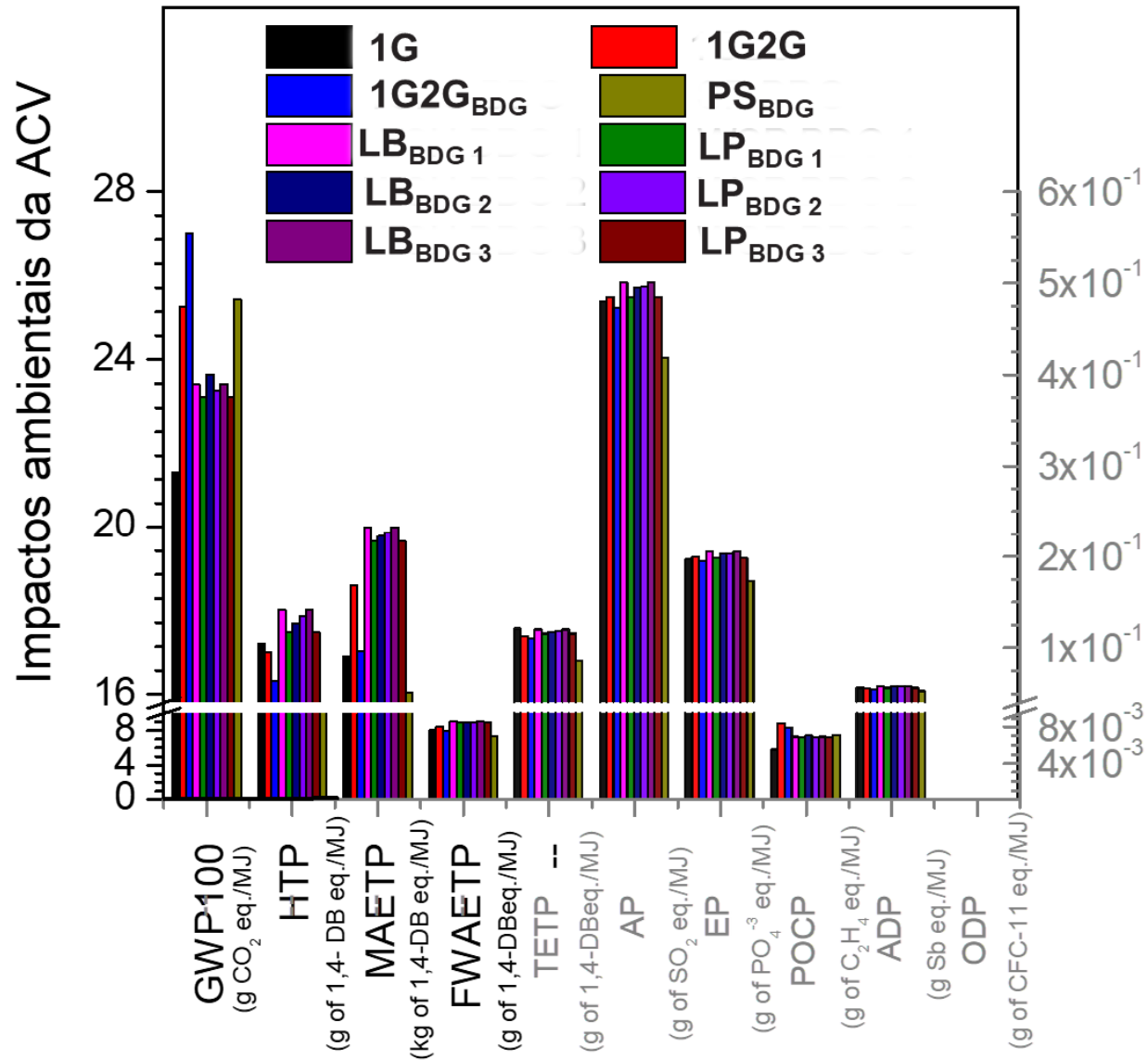


Figura B. 1- Impactos ambientais da ACV (dados não normalizados).

Tabela B. 12. Principais resultados de ACV obtidos com a simulação de biorrefinaria incluindo ou não a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem e adição de proteína de soja.

Parâmetros	Unidades	Cenários						
		1G	1G2 G ₃	1G2G BDG	LB ₁ BDG	LP ₁ BDG	LB ₂ BDG	LP ₂ BDG
Análise ambiental (SimaPro)								
GWP100	g CO ₂ eq./MJ	2,1E+01	2,5E+01	2,7E+01	2,3E+01	2,3E+01	2,4E+01	2,3E+01
ADP	kg of Sb eq./MJ	5,6E-05	5,5E-05	5,4E-05	5,8E-05	5,6E-05	5,7E-05	5,7E-05
ODP	kg of CFC-11 eq./MJ	2,3E-09	2,7E-09	2,5E-09	2,8E-09	2,8E-09	2,8E-09	2,8E-09
HTP	kg of 1,4-Diclorobenzeno eq./MJ	1,7E-02	1,7E-02	1,6E-02	1,8E-02	1,7E-02	1,8E-02	1,8E-02
FWAETP	kg of 1,4-Diclorobenzeno eq./MJ	8,1E-03	8,5E-03	8,0E-03	9,1E-03	8,9E-03	9,0E-03	9,0E-03
MAETP	kg of 1,4-Diclorobenzeno eq./MJ	1,7E+01	1,9E+01	1,7E+01	2,0E+01	2,0E+01	2,0E+01	2,0E+01
TETP	kg of 1,4-Diclorobenzeno eq./MJ	1,2E-04	1,1E-04	1,1E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,2E-04
POCP	kg of C ₂ H ₄ eq./MJ	5,5E-06	8,3E-06	7,9E-06	6,9E-06	6,8E-06	7,0E-06	6,8E-06
AP	kg of SO ₂ eq./MJ	4,8E-04	4,8E-04	4,7E-04	5,0E-04	4,8E-04	4,9E-04	4,9E-04
EP	kg of PO ₄ ⁻³ eq./MJ	2,0E-04	2,0E-04	1,9E-04	2,0E-04	2,0E-04	2,0E-04	2,0E-04
Análise ambiental (RenovaBio)								
Emissões agro-industriais	g CO ₂ eq./MJ	-	2,4E+01	2,3E+01	2,3E+01	2,2E+01	2,3E+01	2,3E+01
Emissões no transporte	g CO ₂ eq./MJ	-	4,6E-01	4,6E-01	4,6E-01	4,6E-01	4,6E-01	4,6E-01
Emissões de uso	g CO ₂ eq./MJ	-	4,4E-01	4,4E-01	4,4E-01	4,4E-01	4,4E-01	4,4E-01
Nota de eficiência energético ambiental ⁶⁶	g CO ₂ eq./MJ	-	6,3E+01	6,3E+01	6,4E+01	6,4E+01	6,4E+01	6,4E+01
	%	-	7,2E+01	7,2E+01	7,3E+01	7,4E+01	7,3E+01	7,3E+01
Rentabilidade dos CBios	Milhões de US\$/ano	-	1,2E+02	1,2E+02	1,1E+02	1,2E+02	1,1E+02	1,1E+02

⁶⁶ Redução das emissões atmosféricas de processos industriais utilizando o combustível fóssil como referência (gasolina). Valor percentual relacionado à pontuação de eficiência energética para cada cenário (g CO₂ eq./MJ) e a emissão de combustível fóssil substituto (gasolina, 87,4 g CO₂ eq./MJ).

Tabela B. 12 (continuação). Principais resultados de ACV obtidos com a simulação de biorrefinaria incluindo ou não a mitigação de inibidores solúveis por processo de lavagem e adição de proteína de soja.

Parâmetros	Unidades	Cenários			
		LB ₃ BDG	LP ₃ BDG	P _{BDG}	LB ₃
Análise ambiental (SimaPro)					
GWP ₁₀₀	g CO ₂ eq./MJ	2,34E+0 1	2,31E+0 1	2,54E+0 1	2,71E+0 1
ADP	kg of Sb eq./MJ	5,78E- 05	5,59E- 05	5,23E- 05	5,79E- 05
ODP	kg of CFC-11 eq. /MJ	2,79E- 09	2,76E- 09	2,36E- 09	2,83E- 09
HTP	kg of 1.4-Diclorobenzeno eq./MJ	1,80E- 02	1,75E- 02	1,37E- 02	1,85E- 02
FWAETP	kg of 1.4-Diclorobenzeno eq./MJ	9,10E- 03	8,90E- 03	7,37E- 03	9,23E- 03
MAETP	kg of 1.4- Diclorobenzeno eq./MJ	2,00E+0 1	1,97E+0 1	1,61E+0 1	2,03E+0 1
TETP	kg of 1.4- Diclorobenzeno eq./MJ	1,20E- 04	1,15E- 04	8,57E- 05	1,24E- 04
POCP	kg of C ₂ H ₄ eq./MJ	6,85E- 06	6,80E- 06	6,99E- 06	7,09E- 06
AP	kg of SO ₂ eq./MJ	4,99E- 04	4,84E- 04	4,18E- 04	5,09E- 04
EP	kg of PO ₄ ⁻³ eq./MJ	2,05E- 04	1,99E- 04	1,73E- 04	2,09E- 04
Análise ambiental (RenovaBio)					
Emissões agro-industriais	g CO ₂ eq./MJ	22,83	22,23	22,19	23,00
Emissões no transporte	g CO ₂ eq./MJ	0,46	0,46	0,46	0,46
Emissões de uso	g CO ₂ eq./MJ	0,44	0,44	0,44	0,44
Nota de eficiência energético ambiental ⁶⁷	g CO ₂ eq./MJ	63,67	64,27	64,31	63,50
	%	72,85	73,53	73,59	72,66
Rentabilidade e dos CBios	Milhões de US\$ /ano	62,29	116,42	131,39	78,87

Especificações relevantes na produção de etanol 2G: Carga de sólidos no reator de pré-tratamento igual a 15%; lavagem a quente realizada a 90 ° C; hidrólise enzimática com 20 FPU / g CSE (15% de sólidos para o processo tradicional e com lavagem acoplada). Após evaporação do licor e filtrado, o meio de fermentação entra na fermentação C5 com 60 g / L de XLO (70,80% de conversão em etanol).

7. Inventários

⁶⁷ Redução das emissões atmosféricas de processos industriais utilizando o combustível fóssil como referência (gasolina). Valor percentual relacionado à pontuação de eficiência energética para cada cenário (g CO₂ eq./MJ) e a emissão de combustível fóssil substituto (gasolina, 87,4 g CO₂ eq./MJ).

Tabela B. 13. Inventário: 1G2G_{BDG}.

Inventário			Impactos Ambientais (LCA _{SimaPro}) ⁶⁸									
Saídas			GWP100 (kg/MJ)	ADP (kg/MJ)	ODP (kg/MJ)	HTP (kg/MJ)	FWAETP (kg/MJ)	MAETP (kg/MJ)	TETP (kg/MJ)	POCP (kg/MJ)	ACP (kg/MJ)	EUP (kg/MJ)
Produção de etanol anidro ⁶⁹	92.11	m ³ /h	2.62E-02	5.29E-05	2.39E-09	1.58E-02	7.72E-03	1.66E+01	1.06E-04	7.67E-06	4.58E-04	1.89E-04
	110.53	L/TSC										
Entradas												
<i>1G2G setor</i>												
Cana-de-açúcar	833.33	TSC/ h	1.25E-02	5.28E-05	7.73E-10	8.51E-03	2.70E-03	2.16E+00	6.06E-05	1.31E-06	3.41E-04	1.44E-04
H ₃ PO ₄	1.75	t/h	1.13E-03	5.22E-08	2.01E-10	1.70E-03	2.31E-03	5.05E+00	7.12E-06	7.26E-07	1.69E-05	8.08E-06
	0.02	kg/TSC										
Ca(OH) ₂	0.88	t/h	3.62E-04	6.49E-11	2.70E-11	4.41E-05	1.19E-05	4.85E-02	2.06E-07	7.67E-08	6.24E-07	1.10E-07
	0.01	kg/TSC										
Agente flocculante	3.35	t/h	3.08E-03	1.81E-08	1.05E-09	2.67E-03	2.05E-03	7.76E+00	1.42E-05	1.96E-06	3.47E-05	1.03E-05
	0.05	kg/TSC										
H ₂ O	1507.08	t/h	3.66E-04	9.53E-10	7.43E-11	1.49E-04	1.54E-04	4.76E-01	2.48E-07	1.04E-07	1.92E-06	7.12E-07
	21.02	kg/TSC										
H ₂ SO ₄	0.21	t/h	9.87E-06	2.44E-09	5.95E-12	2.95E-05	1.64E-05	5.29E-02	7.59E-08	2.75E-08	6.83E-07	7.24E-08
	2.94E-03	kg/TSC										
NH ₃	1.35	t/h	1.76E-03	2.88E-09	2.44E-10	4.48E-04	1.27E-04	4.78E-01	1.38E-06	2.34E-07	4.38E-06	6.81E-07
	0.02	kg/TSC										
Enzimas	2.14	t/h	3.74E-03	0.00E+00	0.00E+00	2.51E-06	2.62E-17	1.46E-16	2.48E-18	2.51E-06	1.68E-05	8.57E-06
	0.03	kg/TSC										
MEG	0.16	t/h	1.36E-04	5.61E-10	5.05E-12	6.40E-05	3.21E-05	1.24E-01	1.78E-07	3.75E-08	5.50E-07	1.74E-07
	2.21E-03	kg/TSC										
<i>CHP setor</i>												
Biomassa	5.40E-16	t/h	2.57E-21	5.43E-27	5.17E-29	9.90E-21	1.40E-21	1.81E-18	9.85E-23	3.09E-24	1.80E-22	7.16E-23
	7.53E-18	kg/TSC										
Palha	48.11	t/h	2.29E-04	4.84E-10	4.60E-12	8.82E-04	1.24E-04	1.61E-01	8.78E-06	2.75E-07	1.60E-05	6.38E-06
	0.67	kg/TSC										
Biogás	12.69	t/h	9.70E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.70E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	0.18	kg/TSC										
Proteína de soja	4.27E-23	t/h	1.73E-40	7.29E-42	1.26E-42	1.49E-40	9.61E-41	1.52E-39	2.36E-41	1.40E-41	2.92E-40	5.26E-40
	5.96E-25	kg/TSC										
Resíduo sólido da hidrólise	73.52	t/h	3.51E-04	7.40E-10	7.04E-12	1.35E-03	1.90E-04	2.46E-01	1.34E-05	4.21E-07	2.45E-05	9.75E-06
	1.03	kg/TSC										

⁶⁸ Categorias de impacto: potencial de depleção abiótica (ADP); potencial de acidificação (AP); potencial de eutrofização (PE); potencial de aquecimento global (GWP100); destruição da camada de ozônio (ODP); potencial de toxicidade humana (HTP); potencial de ecotoxicidade aquática de água doce (FWAETP), potencial de ecotoxicidade aquática marinha (MAETP) e; potencial de ecotoxicidade terrestre (TETP).

⁶⁹ Fração alocada (energia) = 86,59%. Produção de eletricidade = 87179,90 kW.

Tabela B. 14. Inventário LP_{BDG 1}.

Inventário			Impactos Ambientais (LCA _{SimaPro}) ⁷⁰									
Saídas			GWP100 (kg/MJ)	ADP (kg/MJ)	ODP (kg/MJ)	HTP (kg/MJ)	FWAETP (kg/MJ)	MAETP (kg/MJ)	TETP (kg/MJ)	POCP (kg/MJ)	ACP (kg/MJ)	EUP (kg/MJ)
Produção de etanol anidro ⁷¹	81.73 98.08	m ³ /h L/TSC	0.02	5.6E-05	2.8E-09	1.7E-02	8.9E-03	2.0E+01	1.6E-04	6.8E-06	4.8E-04	2.0E-04
Entradas												
<i>1G2G setor</i>												
Caná-de-açúcar	833.33	TSC/h	1.3E-02	5.6E-05	8.2E-10	9.0E-03	2.9E-03	2.3E+00	6.4E-05	1.4E-06	3.6E-04	1.5E-04
H ₃ PO ₄	1.75 0.03	t/h kg/TSC	1.2E-03	5.5E-08	2.1E-10	1.8E-03	2.4E-03	5.3E+00	7.5E-06	7.7E-07	1.8E-05	8.5E-06
Ca(OH) ₂	0.88 0.01	t/h kg/TSC	3.8E-04	6.9E-11	2.9E-11	4.7E-05	1.3E-05	5.1E-02	2.2E-07	8.1E-08	6.6E-07	1.2E-07
Agente floculante	3.35 0.05	t/h kg/TSC	3.3E-03	1.9E-08	1.1E-09	2.8E-03	2.2E-03	8.2E+00	1.5E-05	2.1E-06	3.7E-05	1.1E-05
H ₂ O	8690.50 136.63	t/h kg/TSC	2.2E-03	5.8E-09	4.5E-10	9.1E-04	9.4E-04	2.9E+00	1.5E-06	6.3E-07	1.2E-05	4.3E-06
H ₂ SO ₄	0.19 0.00	t/h kg/TSC	9.3E-06	2.3E-09	5.6E-12	2.8E-05	1.6E-05	5.0E-02	7.2E-08	2.6E-08	6.5E-07	6.8E-08
NH ₃	0.61 0.01	t/h kg/TSC	8.5E-04	1.4E-09	1.2E-10	2.2E-04	6.1E-05	2.3E-01	6.6E-07	1.1E-07	2.1E-06	3.3E-07
MEG	0.14 2.21E-03	t/h kg/TSC	1.3E-04	5.3E-10	4.7E-12	6.0E-05	3.0E-05	1.2E-01	1.7E-07	3.5E-08	5.2E-07	1.6E-07
Enzimas	7.1E-01 1.1E-02	t/h kg/TSC	1.3E-03	-5.4E-103	-5.4E-103	8.8E-07	9.2E-18	5.1E-17	8.7E-19	8.8E-07	5.9E-06	3.0E-06
<i>CHP setor</i>												
Biomassa	80.62 1.27	t/h kg/TSC	4.1E-04	8.6E-10	8.2E-12	1.6E-03	2.2E-04	2.9E-01	1.6E-05	4.9E-07	2.8E-05	1.1E-05
Palha	50.98 0.80	t/h kg/TSC	2.6E-04	5.4E-10	5.2E-12	9.9E-04	1.4E-04	1.8E-01	9.8E-06	3.1E-07	1.8E-05	7.2E-06
Biogás	6.00 0.09	t/h kg/TSC	4.9E-05	-5.7E-102	-5.8E-102	-5.8E-102	-5.8E-102	-5.8E-102	4.9E-05	-5.9E-102	-5.9E-102	-5.9E-102
Proteína de soja	4.22 0.07	t/h kg/TSC	3.2E-40	1.3E-41	2.3E-42	2.7E-40	1.8E-40	2.8E-39	4.3E-41	2.6E-41	5.0E-40	9.7E-40
Resíduo sólido da hidrólise	2.11 0.03	t/h kg/TSC	1.1E-05	2.2E-11	2.1E-13	4.1E-05	5.8E-06	7.5E-03	4.1E-07	1.3E-08	7.4E-07	3.0E-07

⁷⁰ Categorias de impacto: potencial de depleção abiótica (ADP); potencial de acidificação (AP); potencial de eutrofização (PE); potencial de aquecimento global (GWP100); destruição da camada de ozônio (ODP); potencial de toxicidade humana (HTP); potencial de ecotoxicidade aquática de água doce (FWAETP), potencial de ecotoxicidade aquática marinha (MAETP) e; potencial de ecotoxicidade terrestre (TETP).

⁷¹ Fração alocada (energia) =81,28%. Produção de eletricidade = 114381,00 kW.

Tabela B. 15. Inventário LB_{BDG 1}.

Inventário			Impactos ambientais (LCA _{SimaPro}) ⁷²									
Saídas			GWP100 (kg/MJ)	ADP (kg/MJ)	ODP (kg/MJ)	HTP (kg/MJ)	FWAETP (kg/MJ)	MAETP (kg/MJ)	TETP (kg/MJ)	POCP (kg/MJ)	ACP (kg/MJ)	EUP (kg/MJ)
Produção de Etanol anidro ⁷³	81.24	m ³ /h										
	97.49	L/TSC	2.32E-02	5.73E-05	2.76E-09	1.79E-02	9.01E-03	1.98E+01	1.65E-04	6.78E-06	4.95E-04	2.03E-04
Entradas												
<i>1G2G setor</i>												
Cana-de-açúcar	833.33	TSC/ h	1.35E-02	5.72E-05	8.38E-10	9.22E-03	2.93E-03	2.34E+00	6.56E-05	1.42E-06	3.70E-04	1.56E-04
H ₃ PO ₄	1.75	t/h										
	0.03	kg/TSC	1.22E-03	5.66E-08	2.18E-10	1.84E-03	2.51E-03	5.47E+00	7.72E-06	7.87E-07	1.84E-05	8.76E-06
Ca(OH) ₂	0.88	t/h										
	0.01	kg/TSC	3.92E-04	7.03E-11	2.93E-11	4.78E-05	1.29E-05	5.26E-02	2.23E-07	8.31E-08	6.76E-07	1.19E-07
Agente floculante	3.35	t/h										
	0.05	kg/TSC	3.34E-03	1.97E-08	1.13E-09	2.89E-03	2.23E-03	8.41E+00	1.54E-05	2.12E-06	3.76E-05	1.11E-05
H ₂ O	7679.60	t/h										
	121.46	kg/TSC	2.02E-03	5.27E-09	4.10E-10	8.25E-04	8.50E-04	2.63E+00	1.37E-06	5.74E-07	1.06E-05	3.93E-06
H ₂ SO ₄	0.19	t/h										
	0.003	kg/TSC	9.52E-06	2.36E-09	5.75E-12	2.85E-05	1.58E-05	5.11E-02	7.32E-08	2.65E-08	6.59E-07	6.99E-08
NH ₃	0.55	t/h										
	0.01	kg/TSC	7.79E-04	1.27E-09	1.08E-10	1.98E-04	5.60E-05	2.11E-01	6.07E-07	1.03E-07	1.93E-06	3.01E-07
Enzimas	0.60	t/h										
	0.01	kg/TSC	1.14E-03	-3.58E-55	-3.59E-55	7.66E-07	8.01E-18	4.44E-17	7.56E-19	7.65E-07	5.12E-06	2.62E-06
MEG	0.14	t/h										
	2.21E-03	kg/TSC	1.30E-04	5.37E-10	4.83E-12	6.12E-05	3.07E-05	1.18E-01	1.70E-07	3.58E-08	5.26E-07	1.67E-07
<i>CHP setor</i>												
Biomassa	86.55	t/h										
	1.37	kg/TSC	4.5E-04	9.4E-10	9.0E-12	1.7E-03	2.4E-04	3.1E-01	1.7E-05	5.4E-07	3.1E-05	1.2E-05
Palha	50.98	t/h										
	0.81	kg/TSC	2.6E-04	5.6E-10	5.3E-12	1.0E-03	1.4E-04	1.9E-01	1.0E-05	3.2E-07	1.8E-05	7.3E-06
Biogás	5.59	t/h										
	0.09	kg/TSC	4.6E-05	-2.4E-55	-2.4E-55	-2.4E-55	-2.4E-55	-2.4E-55	4.6E-05	-2.5E-55	-2.5E-55	-2.5E-55
Proteína de soja	2.64E-04	t/h										
	4.17E-06	kg/TSC	3.1E-33	1.3E-34	2.2E-35	2.6E-33	1.7E-33	2.7E-32	4.2E-34	2.5E-34	5.0E-33	9.4E-33
Resíduo sólido da hidrólise	1.20	t/h										
	0.02	kg/TSC	6.2E-06	1.3E-11	1.2E-13	2.4E-05	3.4E-06	4.3E-03	2.4E-07	7.4E-09	4.3E-07	1.7E-07

⁷² Categorias de impacto: potencial de depleção abiótica (ADP); potencial de acidificação (AP); potencial de eutrofização (PE); potencial de aquecimento global (GWP100); destruição da camada de ozônio (ODP); potencial de toxicidade humana (HTP); potencial de ecotoxicidade aquática de água doce (FWAETP), potencial de ecotoxicidade aquática marinha (MAETP) e; potencial de ecotoxicidade terrestre (TETP).

⁷³ Fração alocada (energia)= 82.7%. Produção de eletricidade = 103190,00 kW.