UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Químicos e Bioquímicos

Pedro Henrique de Azevedo Andrade

Simulação de Processos de Produção Integrada de Etanol e Ácido Succínico de Cana-de-Açúcar Visando à Minimização das Emissões de CO_2

Rio de Janeiro
2019

Pedro Henrique de Azevedo Andrade

Simulação de Processos de Produção Integrada de Etanol e Ácido Succínico de Cana-de-Açúcar Visando à Minimização das Emissões de CO_2

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:
Prof. DSc. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
Prof. DSc. Bettina Susanne Hoffmann

Rio de Janeiro
2019

CIP – Catalogação na Publicação

553s

Andrade, Pedro Henrique de Azevedo
Simulação de Processos de Produção Integrada de Etanol e Ácido Succínico Visando à Minimização de Emissões de CO2 / Pedro Henrique de Azevedo Andrade. -- Rio de Janeiro, 2019.
129 f.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.
Coorientadora: Bettina Susanne Hoffmann.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Bioetanol. 2. Biorrefinarias integradas. 3. Ácido Succínico. 4. Captura de CO2. 5. Mercados de carbono. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini, orient. II. Hoffmann, Bettina Susanne, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Pedro Henrique de Azevedo Andrade

Simulação de Processos de Produção Integrada de Etanol e Ácido Succínico de Cana-de-Açúcar Visando à Minimização das Emissões de CO_2

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz, Pellegrini Pessoa, DSc. (Orientador)

Profª. Bettina Susanne Hoffmann, DSc. (Orientadora)

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, DSc. (PEQ – UFRJ)

Profª Eliana Flávia Camporese Sérvulo, DSc. (EQ – UFRJ)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, minha mãe Rita e meu avô Miguel, por jamais terem poupado esforços para investir na minha educação de base, por apoiar minhas escolhas e por todo o carinho e compreensão e amor incondicional neste período complicado. Preciso reconhecer o privilégio que grande parte dos que sonham não tem, quando não se tem um apoio familiar como tive.

À professora Susanne Hoffmann por me ajudar a definir o escopo do projeto, por ter apoiado minhas ideias e as ter questionado nos mínimos detalhes, contribuindo para que eu desenvolvesse um projeto conciso e com alta relevância para a nossa sociedade, o que foi crucial para me manter focado em desenvolver um trabalho de excelência.

Ao professor Pellegrini pela confiança e pelos projetos ao longo destes 6 anos, por desmistificar a função do engenheiro na sociedade e principalmente por sempre me apresentar a visão mais simples dos problemas que tive.

Aos meus amigos que me apoiaram e me ouviram falar deste projeto ao longo destes três anos, principalmente àqueles que não faziam ideia do que eu estava dizendo.

Aos meus amigos Eduardo e Hugo que me ajudaram a *desengargalar* alguns problemas críticos ao longo do projeto, e à minha namorada Natália pelo carinho e compreensão, além de me ajudar a me expressar de forma mais clara.

Aos colegas do GIPQ, que mesmo afastado dos laboratórios, sempre me proporcionaram uma boa convivência e boas ideias.

À CAPES pelo apoio financeiro ao longo do início do programa.

RESUMO

As biorrefinarias são instalações que processam biomassa para a produção de bioprodutos visando a integração de matérias primas, resíduos e processos de maneira sustentável. O uso de biomassa para produção de energia e produtos comerciais é uma alternativa promissora para conter o avanço de problemas ambientais, sociais e econômicos, intensificados pelo uso de recursos não renováveis. A produção de etanol por fermentação de açúcares produz também CO_2, um resíduo que pode ser utilizado em outros processos, como na produção de ácido succínico pela *Actinobacillus succinogenes*, que é capaz de incorporar este gás em seu metabolismo produzindo ácido succínico, composto de alto valor agregado com larga aplicabilidade mercadológica. Neste projeto, o simulador Superpro Designer, foi utilizado para modelar a produção integrada de etanol e ácido succínico, considerando a capacidade de processamento de 12,000 toneladas de cana por dia. Foram analisados dois cenários. O primeiro considerou a integração das emissões do CO_2 da fermentação alcoólica com a fermentação succínica, que utilizou os açúcares extraídos do bagaço e o gás para a produção de ácido succínico. O segundo cenário considerou a integração do gás e o desvio de 64.2% da corrente de caldo de cana da fermentação alcoólica para a produção do ácido, visando a minimização das emissões de CO_2. O primeiro cenário apresentou produtividade de 30.95 t/h de etanol hidratado e 7.90 t/h de cristais de ácido succínico, promovendo uma captura de 5.04% do gás produzido pela fermentação alcoólica. Após integração da fonte de açúcares, foi possível produzir 11.06 t/h de etanol, 56.15 t/h de ácido succínico e capturar 99.35% das emissões. O primeiro cenário não apresentou rentabilidade devido aos altos custos de tratamento do bagaço frente à receita de vendas. O segundo cenário apresentou retorno positivo sobre o investimento pelo aumento da receita do ácido succínico, produto de maior valor agregado em relação ao etanol, visto que os custos de extração de açúcares se mantiveram constantes. A comercialização das emissões de carbono não apresentou aumentos significativos nas receitas do projeto. No contexto de biorrefinarias, o quesito de integração de resíduos e matérias primas de diferentes gerações foi capaz de tornar o projeto economicamente viável.

Palavras-chaves: Biorrefinarias; Bioetanol; Ácido Succínico; Emissões de CO_2; Mercados de carbono

ABSTRACT

Biorefineries are facilities that process biomass to produce bioproducts aiming at the integration of raw materials, residues and processes in a sustainable way. The use of biomass for energy and commercial products is a promising alternative to slow the progress of environmental, social and economic problems, intensified by the use of non-renewable resources. The production of ethanol by fermentation of sugars also produces CO_2, a residue that can be used in other processes, such as the production of succinic acid by *Actinobacillus succinogenes*, which is able to incorporate this gas into its metabolism producing high aggregate value compound succinic acid with wide market applicability. In this project, Superpro Designer was used to model the integrated production of ethanol and succinic acid, considering the processing capacity of 12,000 t of sugarcane per day. Two scenarios were analysed. The first considered the integration of CO_2 emissions from alcoholic fermentation with succinic fermentation, which used sugars obtained from bagasse and the gas to produce succinic acid. The second scenario considered the gas integration and the 64.2% deviation of the sugarcane juice stream from the alcoholic fermentation to the acid production, aiming to minimize CO_2 net emissions. The first scenario presented a productivity of 30.95 t/h of hydrous ethanol. and 7.90 t/h of succinic acid crystals, promoting 5.04% capture of the gas produced by alcoholic fermentation. After integration of the sugar source, it was possible to produce 11,060 t/h of ethanol, 56,15 t/ h of succinic acid and capture 99.35% of emissions. The first scenario was not profitable due to the high costs of bagasse treatment compared to sales revenue. The second scenario presented a positive return on investment due to the increase in revenue from succinic acid, a product with higher market value in relation to ethanol, as sugar extraction costs remained constant. The carbon emissions trading did not show significant increases in project revenues. In the context of biorefineries, the integration of waste and raw materials from different generations was able to make the project economically feasible.

Keywords: Biorefineries, Bioethanol, Succinic Acid, CO_2 Emissions, Carbon Emissions Markets

LISTA DE SIGLAS

AFEX Ammonia Fiber Explosion

BDO 1,4-butanodiol

BNDES Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

COP 21 Conferência das Partes

CPLC Carbon Pricing Leadership Coalition

CTBE Centro Técnico de Bioetanol

DRE Demonstrativo de Resultados de Exercício

EBIT Earns Before Interest and Taxes

EBITDA Earns Before Interest, Taxes, Depreciation and Ammortization

EOR Enhanced Oil Recovery

FAPESP Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FC Fluxo de Caixa

Finep Financiadora de Estudos e Projetos

FOB Free on Board

GAC Granular Activated Carbon

GBL Gama-butirolactona

GEE Gases de Efeito Estufa

HMF Hidroximetilfurfural

IEX Ion Exchange Chromatography

LMA Lucro Líquido Médio Anual

MDIC Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio

MMA Ministério do Meio Ambiente

MME Ministério de Minas e Energia

NREL Laboratório Nacional de Energias Renováveis

ONU Organização das Nações Unidas

PAISS Plano de Apoio Conjunto à Inovação Tecnológica Agrícola no Setor Sucroenergético

PBS Polibutileno succinato

PEP Fosfoenolpiruvato

SHF Separated Hydrolysis and Fermentation

SPD Superpro Designer

SSF Simultaneous Saccharification and Fermentation

THF Tetrahidrofurano

TIR Taxa Interna de Retorno

TLR Technological Readiness Level

UE União Europeia

VE Valor dos Equipamentos

VPL Valor Presente Líquido

VSB Virtual Sugarcane Biorefinery

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

Cenário Energético e Ambiental 13

Utilização de Biocombustíveis 14

Uso de biomassa para produção de bioprodutos 15

Objetivos 15

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE 17

2.1 Biorrefinarias Integradas 17

2.2 Produtos de maior valor agregado para produção integrada em biorrefinarias 20

2.2 Produção de Etanol 20

2.2.1 Aspectos da produção de etanol no Brasil 20

2.2.2 Inovação na produção de etanol no Brasil 22

2.2.3 Processos de produção de etanol 24

2.2.3.1 Cana-de-açúcar 24

2.2.3.2 Recepção e tratamento da biomassa 26

2.2.3.3 Fermentação alcoólica 27

2.2.3.4 Fatores que influenciam a fermentação 29

2.2.3.5 Processos industriais de fermentação 30

2.2.3.6 Destilação e desidratação 30

2.3 Emissões de CO_2 32

2.3.1 Captura, armazenamento e utilização de CO_2 34

2.3.2 Captura de CO_2 35

2.3.3 Armazenamento de CO_2 36

2.3.4 Utilização de CO_2 37

2.3.5 Captura e utilização de CO_2 por microrganismos 38

2.3.6 Iniciativas de precificação de emissões e mercados de carbono 40

2.4 Produção de Ácido Succínico 42

2.4.1 Ácido succínico: mercado e aplicações 42

2.4.2 Processos de produção do ácido succínico 45

2.4.2.1 Matérias primas para a produção por rota fermentativa 46

2.4.2.2 O microrganismo Actinobacillus succinogenes 46

2.4.2.3 Fermentação succínica 47

2.4.2.4 Estratégias de fermentação 48

2.4.2.5 Purificação do ácido succínico 49

2.5 Processos de Tratamento do Bagaço de Cana 51

2.5.1 Resíduos da separação do caldo da cana 51

2.5.2 Componentes do bagaço de cana 51

2.5.3 Processos de pré tratamento e separação lignocelulósica 52

2.5.4 Pré tratamentos físicos 53

2.5.5 Pré Tratamentos Químicos 53

2.5.6 Pré Tratamentos Físico Químicos 55

2.5.7 Processos biológicos 55

2.5.7 Considerações 55

3. METODOLOGIA 57

3.1 Modelagem do Processo 57

3.2 Premissas e Metodologia para Avaliação Econômica 59

3.2.1 Premissas adotadas para avaliação do projeto 59

3.2.2 Indicadores de viabilidade econômica 59

3.2.3 Fluxo de Caixa 61

3.2.4 Estimativa do investimento de capital e depreciação 61

3.2.5 Composição dos custos operacionais 62

4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO 64

4.1 Produção de Etanol 64

4.1.1 Definição dos componentes puros e misturas 64

4.1.2 Extração do Caldo e Separação do Bagaço 65

4.1.3 Fermentação Alcoólica 68

4.1.4 Destilação 70

4.2 Produção de Ácido Succínico 71

4.2.1 Pré tratamento do bagaço 72

4.2.2 Fermentação succínica 73

4.2.3 Purificação do ácido succínico 76

4.2.4 Precipitação da lignina 77

4.3 Determinação do potencial de redução de emissões 78

4.4 Considerações 79

5. RESULTADOS 80

5.1 Análise da Produção de Etanol 80

5.1.1 Principais correntes do processo de purificação do caldo 80

5.1.2 Consumo de água e insumos 81

5.1.3 Fermentação alcóolica e destilação 82

5.1.4 Consumo de utilidades 83

5.2 Análise da Produção de Ácido Succínico 86

5.2.1 Pré tratamento do bagaço 86

5.2.2 Consumo de água e insumos para produção de ácido succínico 87

5.2.3 Fermentação succínica e purificação do ácido. 88

5.2.4 Consumo de utilidades para produção do ácido succínico 89

5.2.5 Precipitação da lignina e potencial de cogeração de energia 92

5.3 Análise da Produção Com Integração de Fonte de Açúcares 93

5.3.1 Redução na produção de etanol 94

5.3.2 Consumo de utilidades 94

5.3.3 Aumento na produção de ácido succínico 96

5.3.4 Consumo de utilidades 97

5.4 Avaliação Econômica 99

5.4.1 Estimação do custo de investimento 99

5.4.2 Custos operacionais 100

5.4.3 Análise dos resultados e avaliação de indicadores de viabilidade 100

5.4.4 Análise de sensibilidade 102

5.5 Considerações 105

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 106

7. REFERÊNCIAS 108

8. APÊNDICES 113

Apêndice A: Fluxograma completo dos processos *113*

Apêndice B: Preços dos insumos e utilidades *113*

Apêndice C: Fluxos de caixa completos *113*

Apêndice D: Descrição das operações realizadas nos processos *113*

Apêndice E: Artigo submetido para publicação *113*

1. INTRODUÇÃO

Cenário Energético e Ambiental

O modelo de produção e consumo energético mundial, desde a revolução industrial até o presente, depende intensamente de combustíveis de origem fóssil. Desde o início do século XXI, problemas ambientais relacionados ao uso deste tipo de energia vêm chamando a atenção da população do mundo todo.

Ainda dependentes do paradigma de produção de combustível utilizando matérias-primas fósseis, diversas conferências internacionais marcaram o início da discussão sobre a relação entre o homem e o meio ambiente. Organizada pela ONU, a primeira conferência foi realizada em Estocolmo, em 1972, e nela o conceito de desenvolvimento sustentável foi definido como o que leva em conta os aspectos econômicos, ambientais e sociais.

Nas décadas seguintes, outras conferências internacionais foram realizadas no intuito de discutir tal relação de desenvolvimento tecnológico e econômico junto a questões sociais, ambientais e políticas. Em 1992, mais de 160 países participaram da Conferência ECO-92, no Rio de Janeiro, na qual os representantes dos estados assinaram um tratado com objetivo de reduzir o aquecimento global: a Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC – *United Nations Framework Convention for Climate Change*). Um adendo a este tratado foi assinado em 1997, em Quioto, no Japão, estabelecendo metas concretas para a redução da emissão de gases do efeito estufa (GEE). Este, conhecido como protocolo de Quioto começou a vigorar em 2005, após a ratificação da Rússia no ano anterior (GOUVEIA et al., 2011).

Estes gases, principalmente, dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) causam, além do aquecimento global, diversos problemas de saúde na população de centros urbanos e desequilíbrios ecológicos que podem causar até a extinção de espécies vegetais e animais e alterar ecossistemas.

Recentemente, em 2016, a vigésima primeira COP21 contou com os, agora, 195 países da UNFCCC para aprovar o Acordo de Paris. Este, além de visar à redução das emissões de GEE no mundo inteiro, estabeleceu uma meta para limitar o aumento da temperatura global em 1,5°C, em relação aos níveis pré-industriais. Cada país ficou responsável por estabelecer seus próprios planos de ação para alcançar esta meta global, e assim, cada signatário elaborou um

documento que foi entregue a ONU com suas contribuições pretendidas. Em setembro do mesmo ano, o Brasil entregou suas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC - *National Determined Contributions*) às Nações Unidas, que estabelece o compromisso de reduzir as emissões de GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005 até 2025 e 43% até 2030. Para tal, o país se comprometeu a restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas e aumentar a participação de energias renováveis na sua matriz energética para 45% até 2030, sendo 18% de bioenergia sustentável (MMA, 2017).

Utilização de Biocombustíveis

Não apenas direcionado pelos impactos ambientais causados pela grande dependência do uso de combustíveis fósseis, as soluções encontradas para a mitigação destes impactos e para o cumprimento das metas estabelecidas pelos acordos internacionais incluem, principalmente, o uso de energias renováveis. Além das energias solar, eólica e hidrelétrica, que utilizam fontes limpas em relação à emissão de GEE, os biocombustíveis também chamam atenção para seu desenvolvimento.

Apesar de ter a utilização semelhante aos combustíveis fósseis, pela queima para geração de energia, os biocombustíveis apresentam um saldo de emissão de CO_2 reduzido, dentro do seu ciclo de vida. Este fato se dá pela captura do gás no processo de fotossíntese para o crescimento da biomassa. Em números, no caso do biodiesel, a utilização do biocombustível puro (B100), pode gerar uma redução de até 78% das emissões de CO_2 em comparação à utilização do diesel de petróleo. Em relação às outras emissões, de maneira geral, também emitem menos gases poluentes, como os SOx e os NOx (GAZZONI, 2014).

Atualmente, entretanto, a substituição da matriz energética de combustíveis fósseis por biocombustíveis depende de diversos fatores externos aos ambientais. Além de limitações tecnológicas, por serem produtos e processos novos, outros fatores econômicos e políticos atrasam a consolidação dessas fontes renováveis no mercado. Por conta do desempenho, disponibilidade e versatilidade dos combustíveis fósseis, até hoje as tecnologias de produção e utilização estão em desenvolvimento, e justamente por serem seculares, os processos são mais economicamente viáveis e estão enraizados nas relações entre empresas, governos e sociedade. Desta forma, além dos fatores econômicos, fatores políticos também fazem parte desta dificuldade em relação ao uso de energias renováveis. O primeiro passo para esta consolidação está na otimização dos processos de toda cadeia produtiva dos biocombustíveis.

Uso de biomassa para produção de bioprodutos

O uso da biomassa também traz benefícios ambientais pela utilização desta matéria prima para a produção de bioprodutos, com destaque para os que tem potencial de substituição de produtos similares de origem fóssil.

A produção de biopolímeros, por exemplo, permite a fixação do carbono biogênico pelo processo da fotossíntese em produtos para confecção de bens duráveis, o que garante que o gás capturado não será reemitido para a atmosfera, como no caso da combustão dos biocombustíveis. Os materiais de origem vegetal também possuem alto potencial de serem biodegradáveis. Esta vantagem em relação a materiais de origem mineral pode ser explorada para utilizar resíduos como matéria prima para outros processos, aumentando o aproveitamento da matéria prima original. Resíduos de bioprodutos submetidos à biodegradação controlada, como em processos de digestão anaeróbica, podem produzir biogás, que pode ser utilizado como matéria prima em outros processos industriais. Os resíduos deste processo podem ser utilizados ainda para produção de nutrientes para produção agrícola (BAJPAI, 2019).

Mediante ao desenvolvimento tecnológico, a introdução dos produtos de origem vegetal no mercado caminha no sentido de criar uma bioeconomia, ao passo de que vão substituindo total ou parcialmente os produtos de origem fóssil. Parte da responsabilidade por estes avanços é do desenvolvimento de biorrefinarias. Estes complexos industriais processam matéria prima vegetal para a produção de combustíveis, energia, produtos químicos e alimentos.

As usinas de produção de etanol no Brasil são exemplos de biorrefinarias já estabelecidas no mercado. Os processos mais clássicos adotados nas usinas produzem etanol e açúcar a partir do caldo extraído da cana-de-açúcar e energia pela combustão do bagaço em processos de cogeração de vapor e energia elétrica. As destilarias que investem em processos mais inovadores desenvolvem, ainda, processos para a produção de etanol e biopolímeros a partir dos açúcares extraídos bagaço (RAICHER, 2011), outros bioprodutos, como eteno pela desidratação do etanol (HOMBEECK, 2019) e ácidos orgânicos, como o ácido succínico (SAXENA et al., 2016).

Objetivos

- **Objetivos gerais**

O presente trabalho almeja utilizar os conceitos de biorrefinarias integradas para avaliar um processo de produção de etanol de primeira geração integrado à produção ácido succínico

por uma rota bioquímica. A síntese se dá pelo metabolismo de microrganismos que capturam o gás carbônico liberado na fermentação alcoólica, e utilizam os açúcares obtidos pelo tratamento da matéria de composição lignocelulósica proveniente do bagaço da cana.

A produção deste ácido proporciona uma redução dos custos da produção de etanol, por ser um produto de maior valor agregado. Além disso, a captura do CO_2 da fermentação permite a participação no mercado de créditos de carbono. Uma análise financeira sobre as receitas obtidas pela comercialização destes ativos será feita de modo a avaliar a viabilidade econômica do processo.

- **Objetivos específicos**

Incialmente um processo de produção de etanol a partir da cana de açúcar será modelado desde o tratamento da biomassa, passando pelo tratamento do bagaço, pela fermentação do caldo da cana, até a destilação do etanol. A segunda parte do processo será a captura do CO_2 da fermentação para aplicação no processo de ácido succínico, que também será modelada, incluindo o processo de purificação do produto final.

A partir da modelagem do processo, será realizado o balanço material, analisando a viabilidade técnica das reduções de emissões. Por fim, para validar a aplicabilidade do processo, uma avaliação econômica será feita, no mesmo simulador, para avaliar o potencial de redução dos custos de produção do etanol com a produção de uma substância de maior valor agregado e pela comercialização dos créditos de carbono.

- **Organização do trabalho**

Esta dissertação se inicia com uma revisão bibliográfica sobre os principais assuntos tratados para a concepção da biorrefinaria. Inicialmente, um panorama sobre os conceitos e recentes desenvolvimentos na área de biorrefinarias integradas será apresentado. Os demais tópicos da revisão seguem a lógica dos produtos e resíduos gerados, com sua justificativa mercadológica e social apresentada, seguida dos aspectos técnicos de sua produção ou tratamento.

Os seguintes capítulos apresentam as metodologias utilizadas para simulação e avaliação do processo, seguido do detalhamento da simulação, resultados e conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE

2.1 Biorrefinarias Integradas

A produção de biocombustíveis se dá pelo processamento de biomassa em biorrefinarias. O seu conceito foi definido inicialmente na legislação americana, pela Lei de Segurança Agrícola e Investimentos Rurais (FarmBill - *Farm Security and Rural Investment Act*) de 2002. Estas utilizam matéria prima de origem vegetal e renovável para produzir uma ampla gama de produtos, além dos combustíveis: de commodities a especialidades químicas, tais como produtos alimentícios, intermediários químicos, solventes, bioplásticos, biofármacos, etc.

Uma biorrefinaria tem a capacidade de utilizar diversas fontes de matérias primas para a produção desta variedade de produtos, com o objetivo de agregar valor à biomassa utilizada, utilizando toda sua estrutura como potencial para a transformação em produtos de interesse. Desta forma, MONCADA et al. (2016) compilaram conceitos de biorrefinarias e estratégias sistemáticas para o seu projeto.

Estas, então, são definidas como redes de instalações integradas com o objetivo de processar biomassa para produzir energia e produtos de aplicação comercial e industrial de maior valor agregado. As diferenças entre as biorrefinarias e as refinarias de petróleo, se baseiam principalmente na origem da matéria prima e nos objetivos da transformação destas, e isto ocorre pela separação das substâncias de origem vegetal em seus constituintes principais, como carboidratos, triglicerídeos e proteínas. Com isto, produtos comerciais são produzidos de maneira integral e simultânea. O maior desafio inerente ao propósito das biorrefinarias se baseia em produzir a maior gama de produtos possíveis com a mínima geração de resíduos para descarte.

Tendo estes objetivos em foco, estratégias são necessárias para o projeto das biorrefinarias. Baseado em conceitos do livro *Conceptual Design of Chemical Processes* (Douglas, J.M., 1988), o autor explica três etapas para o projeto de uma planta de processo: hierarquia, sequenciamento e integração. Estas são definidas como:

A hierarquia envolve a decomposição hierárquica de elementos como matérias primas, produtos e tecnologias. Assim como as matérias primas são classificadas de acordo com sua geração, os produtos por elas gerados também se encaixam de maneira hierárquica em seis categorias: biocombustíveis, bioenergia, biomoléculas e produtos naturais, produtos alimentícios, biomateriais e biofertilizantes. Em relação às tecnologias, a hierarquização facilita

a prioridade conferida a cada etapa do processo. No caso de biorrefinarias, nem sempre a transformação química no produto é a etapa principal, como em processos em que o pré-tratamento da matéria prima é a etapa que define todo o seu rendimento. Desta forma, a decomposição hierárquica parte da etapa mais crítica do processo, para as mais flexíveis, como em um "diagrama de cebola", como mostrado na figura 1.

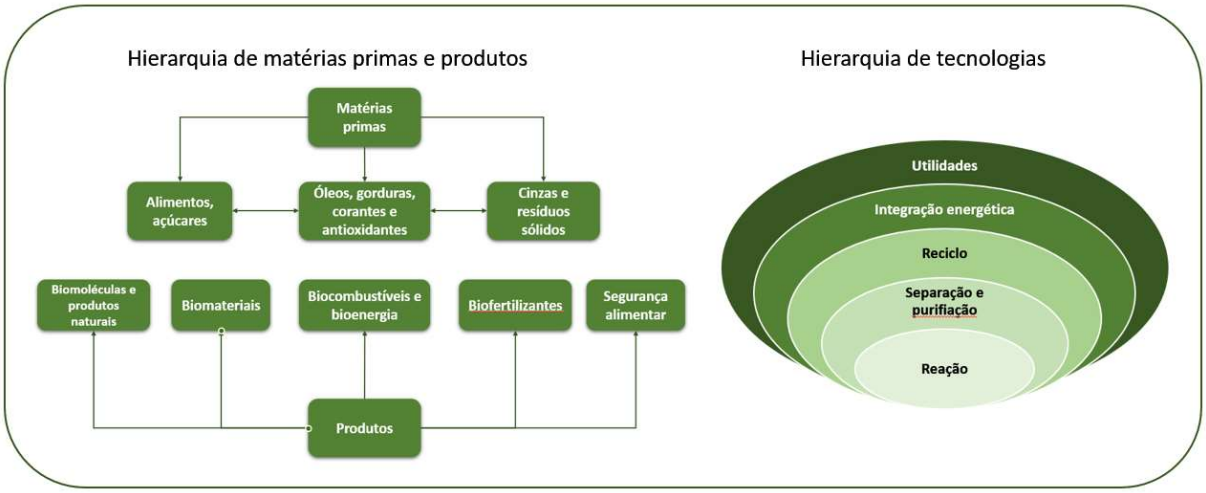


Figura 1: Esquema de hierarquização de uma biorrefinaria. Adaptado de MONCADA et al., 2016

Sequenciamento é a parte que visa estabelecer uma ordem lógica para um processo, relacionando produtos e tecnologias. De maneira que o propósito da planta deve ser definido previamente, o sequenciamento direciona os esforços para as melhores condições de processo para tal produto. A exemplo de uma biorrefinaria baseada na transformação da cana-de-açúcar, incialmente tem-se a extração do caldo da cana e, a partir deste, existem diversas rotas para a produção de etanol, por exemplo. Este pode ser produzido diretamente do caldo da cana (maior rendimento em etanol) ou a partir do melaço, que é um subproduto da produção do açúcar (maior reaproveitamento de resíduos). Sendo assim, de acordo com o propósito do processo, deve-se estabelecer uma sequência adequado aos seus objetivos. Outro ponto que depende de um sequenciamento criterioso é a pureza dos produtos. A depender dos objetivos, o acúmulo de contaminantes ao longo do processo pode descaracterizar os produtos desejados, ou ainda encarecer os processos de purificação finais, como no caso da produção de alimentos. Os produtos com maior restrição de pureza devem ser produzidos primeiro, seguindo desta forma até os menos exigentes.

Finalmente, a integração em biorrefinarias é um tópico crucial para um dos principais propósitos destas. Transformar a matéria prima em um maior número de produtos possível,

gerando o mínimo de rejeitos e utilizando a menor quantidade de recursos. Para tal, deve-se visar a integração em termos de matérias-primas, tecnologias e produtos.

A integração de matérias primas sugere a utilização de correntes que saem de determinados processos ricas em determinada substância, em outros que possam utilizar esta como reagente. Um exemplo pode ser a utilização de parte do etanol formado a partir de cana-de-açúcar para a reação com o óleo de microalgas para a produção de biodiesel. Em termos de tecnologias, a integração, como em todos os processos químicos, deve ser feita em relação ao reuso de energia e água, e visando a intensificação dos processos. A integração energética e mássica de processos tem efeitos diretos tanto no seu desempenho, visto que se relaciona ao uso de utilidades e solventes, quanto em sua viabilidade ambiental, pela diminuição da emissão de efluentes. Já a intensificação de processos está relacionada a eficiência dos processos e os torna mais compactos. Exemplos de intensificação são as colunas de destilação reativa ou os processos de sacarificação e fermentação simultâneos, em um mesmo equipamento.

A figura 2 exemplifica os conceitos de sequenciamento e integração no desenvolvimento de processos de biorrefino.

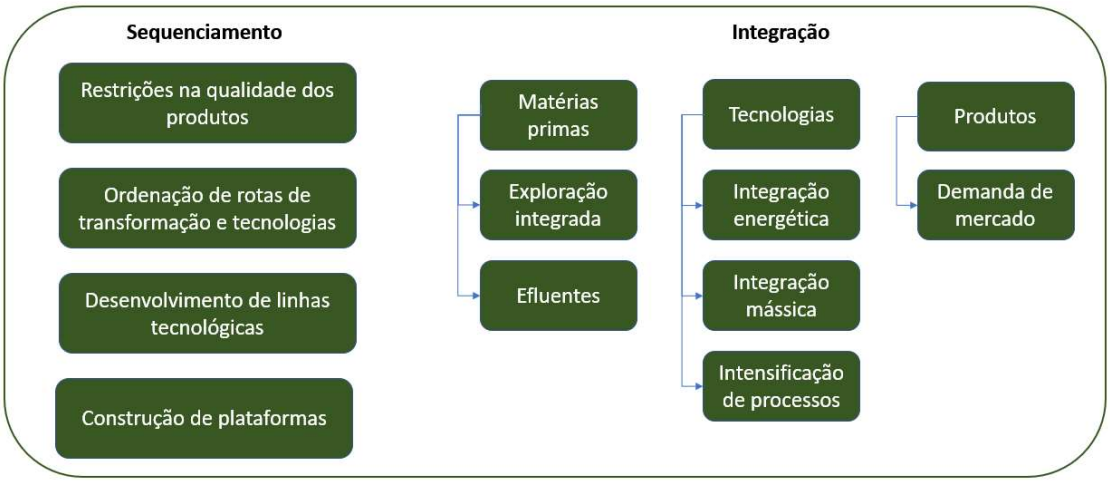


Figura 2: Sequenciamento e integração. Adaptado de MONCADA et al., 2016

Desta forma, a produção de combustíveis pode, e deve estar integrada com a produção de bioprodutos de interesse comercial. Além de influenciar positivamente a viabilidade econômica dos processos pelo potencial de venda de um produto de maior valor agregado, reduz a quantidade de resíduos e emissões gerados, aproveitando todas as estruturas com potencial da biomassa. Pela diversidade de matérias primas que podem ser processadas em biorrefinarias, uma ampla gama de produtos comerciais, com inúmeras aplicações pode ser produzida.

2.1.2 Produtos de maior valor agregado para produção integrada em biorrefinarias

No âmbito do uso integral dos componentes da biomassa e redução de resíduos em biorrefinarias com a produção integrada de materiais com aplicações diversas, alguns estudos compilam de forma sistemática as substâncias mais promissoras para tal. Dentro da plataforma de açúcar, ou seja, produtos que são produzidos partindo-se de matérias primas das quais se extraem carboidratos, como as amiláceas, glicosídicas e lignocelulósicas, existe um número grande de possibilidades para se combinar matérias primas e processos para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. Desta forma, o relatório final para a Diretoria Geral de Energia da Comissão Europeia – *From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals* (E4 Tech, RE-CORD e WUR, 2015) mapeou processos para a produção de 94 produtos que se encontram nesta cadeia de valor.

A figura 3 apresenta a superestrutura simplificada das matérias primas, processos e produtos da plataforma de açúcar.

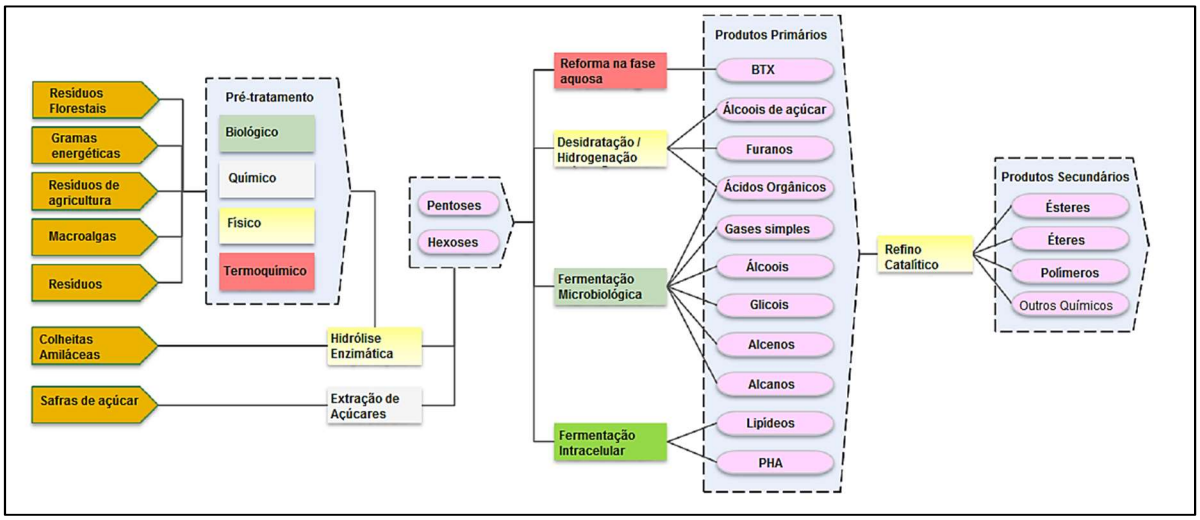


Figura 3: Representação das rotas de transformação da plataforma de açúcar (Adaptado de E4 Tech, RE-CORD e WUR, 2015)

2.2 Produção de Etanol

2.2.1 Aspectos da produção de etanol no Brasil

Desde o início do século XX, a utilização do etanol como combustível é estudada no Brasil. O primeiro grande passo significativo para o desenvolvimento e aplicação de biocombustíveis no país se deu em 1975 pela criação do programa ProÁlcool. Em cenário de

crise energética mundial, o programa visava mitigar os efeitos causados na economia pelas variações do preço do petróleo no mercado internacional.

O grande legado deste programa foi a inclusão definitiva do etanol na matriz energética nacional. Seguido da segunda crise mundial do petróleo em 1979, na década de 80, as vendas de carros a álcool representavam 90% do total no país (ROITMAN 2018). Na década de 90, no entanto, o setor do etanol combustível entrou em declínio por conta de fatores como a diminuição no preço do petróleo, aumento da produção da Petrobras, baixa competitividade do álcool no mercado internacional frente ao potencial do próprio açúcar e outros fatores geopolíticos.

A redução dos incentivos à produção de etanol e veículos movidos a álcool se prolongou apenas até um novo aumento significativo do preço do petróleo no mercado internacional. Este fato junto ao início da produção dos carros *Flex*, que podem utilizar tanto etanol, quanto gasolina e suas misturas em qualquer proporção, colocaram novamente o etanol em destaque no mercado de combustíveis. Esta diversificação da matriz energética do setor automotivo, além dos benefícios econômicos e ambientais, aumenta a segurança energética do país.

Durante este período, programas governamentais como o programa de bioenergia (BIOEN) da FAPESP, que fomenta pesquisas na área de biocombustíveis e o PAISS agrícola, do BNDES e da Finep, que fornece financiamento para empresas produtoras de tecnologias agrícolas inseridos nas cadeias produtivas de cana-de-açúcar ou outras culturas energéticas, fizeram com que o Brasil se tornasse referência mundial em produção de etanol. Ambos investiram, juntos, de 2008 a 2015, cerca de 100 milhões de dólares em projetos (SALLES-FILHO, 2017).

Levando-se em consideração a produção a partir da cana-de-açúcar o Brasil é o maior produtor mundial. No entanto em termos de produção total, considerando outras matérias primas e tecnologias, os EUA superam o volume produzido, com aproximadamente 59 bilhões de litros de etanol por ano, produzidos majoritariamente a partir do milho. Neste caso, como mostra a figura 4, imediatamente atrás deste vem o Brasil com a produção de 29 bilhões de litros por ano.

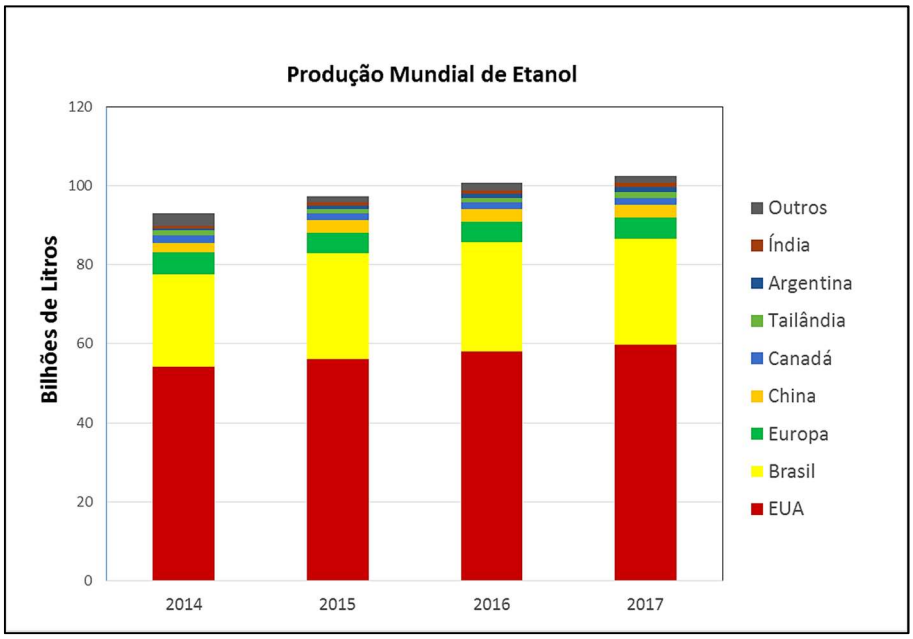


Figura 4: Produção mundial de etanol. Adaptado de: Renewable Fuels Association https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/ (Acessado em 18/08/2018)

Desta forma, Brasil e os Estados Unidos são líderes mundiais em produção de etanol, produzindo cada um, mais que os outros países atrás destes. Segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia 2026 é previsto um aumento da capacidade de produção de bioetanol para 44 bilhões de litros anuais até o ano de 2026 (MME, 2017). Para tal, o país deve investir, além do aumento da capacidade de produção, na melhoria dos processos atuais e na concepção de processos mais eficientes e sustentáveis.

2.2.2 Inovação na produção de etanol no Brasil

O etanol pode ser produzido tanto por rotas químicas, como pela hidratação do etileno, obtido de fontes petroquímicas, quanto por rotas bioquímicas, geralmente pela fermentação de açúcares por leveduras ou bactérias. Atualmente a fermentação alcoólica pela levedura *Saccharomyces cerevisae* é o processo mais utilizado industrialmente (LOPES, 2016). O processo mais convencional, de primeira geração, utiliza açúcares diretamente fermentescíveis, como a glicose obtida do caldo da cana-de-açúcar, e é amplamente aplicado na indústria. No entanto, com o potencial de reutilização de resíduos, como o bagaço da cana, o processo de segunda geração, utiliza matérias primas de composição lignocelulósica para produzir o álcool. Para tal, os açúcares da matriz, celulose e hemicelulose, devem passar por um processo de sacarificação para tornarem-se fermentescíveis (DIAS, 2008).

Os processos de separação da matéria lignocelulósica devem ser bem compreendidos para serem aplicados industrialmente. Este material é composto de microfibrilas de celulose em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, que o conferem alta recalcitrância à separação de seus componentes (DIAS, 2008). Desta forma, estes processos podem ser altamente complexos e ainda requerem desenvolvimento para aplicação industrial.

O governo brasileiro tem um papel ativo no fomento à inovação em processos produtivos de etanol e biocombustíveis, de modo geral, desde a década de 70, com o início dos programas de incentivo supracitados. No entanto, recentes políticas de controle da inflação do país pela regulamentação dos preços dos combustíveis, principalmente da gasolina, controlam a demanda por bioetanol no mercado. Além disso, investimentos na produção dos poços da camada pré-sal, com esperança de retorno social e de desenvolvimento do país no cenário internacional influenciam negativamente os incentivos ao desenvolvimento de biocombustíveis. Este fato pode gerar uma dicotomia no que tange à questão ambiental: por um lado o país é uma grande potência mundial em energias renováveis, porém muito dependente da matriz fóssil (SALLES-FILHO, 2017).

Ainda que com a presença consolidada no setor de transportes, o etanol não substitui a gasolina sem restrições. Basicamente por balanço energético, o álcool tem aproximadamente 70% do rendimento da gasolina, e desta forma a sua preferência pelo consumidor final é determinada. Como mostra a figura 5, a demanda por etanol acompanha quase simetricamente a proporção do preço em relação à gasolina.

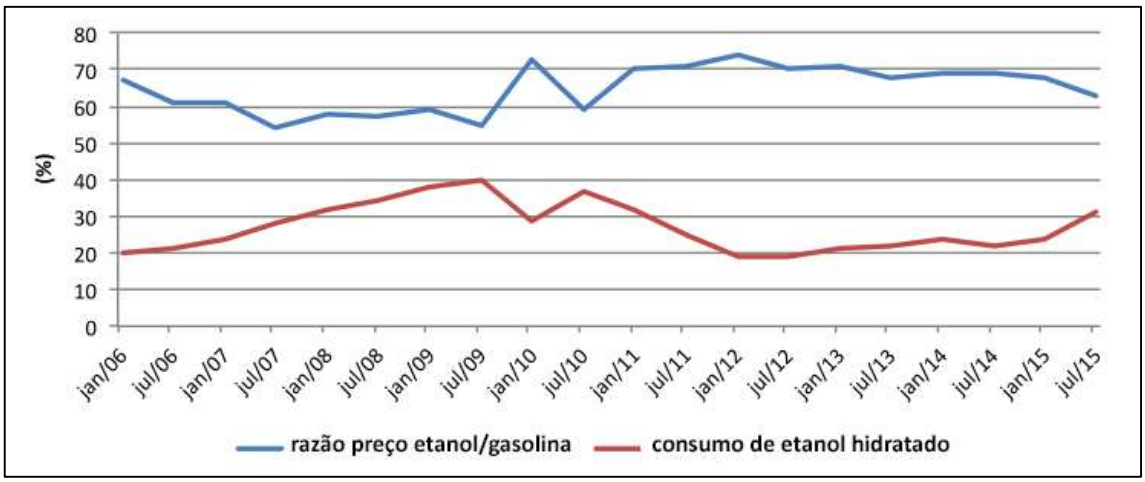


Figura 5: Evolução da proporção do preço do etanol em relação à gasolina e o consumo de etanol hidratado de 2006 a 2015 (SALLES-FILHO, 2017)

Além dos incentivos à produção e consumo de combustíveis fósseis, o fato de o etanol ser produzido junto ao açúcar, o torna também um commodity, voltado majoritariamente para

o mercado nacional. Em um estudo sobre os motores da inovação no setor do bioetanol no Brasil, SALLES-FILHO et al. (2017) mapearam o perfil das empresas produtoras de etanol combustível no país. Apenas três de 34 unidades produtoras apresentaram produção e investimentos significativos em biocombustíveis avançados, ou seja, de segunda geração: Raízen, a GranBio e o CTC (Centro de Tecnologia Canavieira). As outras empresas, a maioria de origem estrangeira, mostraram maior foco no desenvolvimento dos processos produtivos do que nos produtos, como no desenvolvimento de espécies de cana mais eficientes, assim como na mecanização do cultivo e otimização da cadeia logística.

2.2.3 Processos de produção de etanol

A produção de álcool, de primeira geração, pode ocorrer isoladamente ou atrelada à produção de açúcar, que se resume às principais etapas: extração de sacarose da cana; purificação do caldo obtido; e a concentração do caldo para cristalizar a sacarose. Para a produção do álcool, as etapas de fermentação e concentração do etanol obtido até a pureza desejada também ocorrem. Apesar da simplicidade dos processos apresentados, as operações unitárias que os compõem são complexas e serão descritas nos tópicos a seguir.

2.2.3.1 Cana-de-açúcar

A biomassa mais utilizada para a produção de etanol no Brasil é a cana-de-açúcar. Esta é uma gramínea do gênero *Saccharum*, presente em abundância no território nacional. Suas principais partes são as pontas, as folhas, o colmo e as raízes. O colmo é a parte rica em sacarose, utilizada para a produção de açúcar e etanol, e é composto basicamente de caldo e fibra. O caldo, rico em açúcares, substâncias orgânicas e inorgânicas, é processado para a produção do açúcar e do álcool, e a fibra, rica em matéria prima de composição lignocelulósica, pode ser queimada para geração de energia ou processada para a produção de outros bioprodutos.

O desempenho dos processos de produção de açúcar e etanol dependem intensamente da composição da biomassa utilizada. Desta forma o seu conhecimento e entendimento se fazem necessários, principalmente pelo fato que, de acordo com diversas condições, como o clima da região e da época do plantio, características do solo, adubação, a variedade da cana e do seu estado de maturação afetam a proporção dos seus principais componentes.

A tabela 1 mostra a composição média dos compostos da cana e a sua porcentagem de variação encontrada.

Tabela 1: Composição média da Cana-de-açúcar (Adaptada de LOPEZ, 2013)

Substância	**Composição média (%)**	**Variação (%)**
Água	74,5	65 a 75
Açúcares	14,0	12 a 18
Sacarose	12,5	11 a 18
Glicose	0,9	0,2 a 1,0
Frutose	0,6	0,0 a 0,6
Fibras	10,0	8 a 14
Celulose	5,5	
Lignina	2,0	
Hemicelulose	2,0	
Arabana	0,5	
Cinzas	0,5	0,4 a 0,8
Materiais nitrogenados	0,4	0,3 a 0,6
Gorduras e ceras	0,2	0,15 a 0,25

O principal indicador de qualidade da cana é o seu teor de sacarose, pois determina o quanto de açúcar ou álcool pode ser produzido, este é determinado pela unidade POL. O teor dos outros açúcares, frutose e glicose, que são os açúcares redutores, pode ser utilizado como indicador do estágio de maturação da cana. Como indicador de qualidade do caldo, o teor de sólidos solúveis é representado por sua concentração mássica, geralmente expressa em Brix (DIAS, 2011).

O teor de fibras presentes, também é de extrema importância para o processamento da cana. Caso seja baixo, inferior a 12%, pode resultar em pouca produção de bagaço, que é o resíduo fibroso utilizado para a cogeração de energia para a produção do vapor que alimenta a própria planta. Se estiver presente em quantidade maior que 14%, confere maior dificuldade na moagem e extração do caldo, resultando em baixo rendimento em sacarose e em um maior consumo de energia por parte das moendas (LOPEZ, 2013).

Outros compostos, englobados no teor de cinzas, materiais nitrogenados e gorduras e ceras, são importantes para a produção de açúcar, pois influenciam os processos de cristalização e as características finais do produto em termos de cor e cristalinidade (LOPEZ, 2013).

2.2.3.2 Recepção e tratamento da biomassa

O início do processo de produção de etanol se dá pelo tratamento adequado da cana-de-açúcar. O objetivo principal, desta forma, é adequar a biomassa ao processamento, separando de maneira eficiente os componentes que serão processados na fermentação.

O primeiro tratamento aplicado à cana, após a colheita, é a lavagem para a remoção de impurezas. Esta etapa ocorre pela circulação de água para a remoção de terra (impurezas minerais) que, após a decantação dos sólidos, é reutilizada na lavagem. Apesar de ser o processo mais utilizado atualmente, sujeita a matéria prima a perdas significativas de açúcar por diluição. Uma solução para este problema é a limpeza a seco, que utiliza ventiladores para a remoção de partículas vegetais e um sistema mecânico para a remoção de minerais. Além de reduzir o consumo de água e as perdas de açúcares, este sistema também confere vantagens, como menor quantidade de cal para o tratamento do caldo e uma maior pureza deste (DIAS, 2011).

Para extrair o caldo da cana com os açúcares fermentescíveis, é necessário processá-la mecanicamente, com o uso de niveladores, picadores e desfibradores, que são sistemas de facas e martelos com a finalidade de quebrar suas estruturas fibrosas e celulares e padronizar as partículas para a etapa de extração. O processo mais empregado na extração nas usinas brasileiras é o de moendas, que submete a cana de 4 a 5 ternos de moendas que utilizam água de embebição para extrair o caldo. A extração também pode ocorrer com difusores, que utilizam água em contracorrente em um leito de cana que é levado ao longo do comprimento do difusor. Após a extração por difusão, ainda é necessário passar o bagaço por um terno de moendas para a extração do seu caldo residual, e, desta forma, a extração é mais eficiente e produz um caldo mais limpo (DIAS, 2011).

Após a extração o caldo deve ainda ser tratado para que suas propriedades físico-químicas sejam adequadas à fermentação. Para isto uma série de operações, físicas e químicas devem ser conduzidas. A seguir, são resumidas, conforme descritas por DIAS, 2011.

Iniciando pela remoção das fibras e sólidos insolúveis arrastados do processo de extração, peneiras rotativas são utilizadas, variando a abertura de sua malha. Um hidrociclone também pode ser utilizado para a remoção de sólidos mais pesados como resíduos de terra.

O início do tratamento físico-químico se dá pelo aquecimento do caldo a temperaturas de 103 a 105°C, tanto para prevenir a proliferação de microrganismos, quanto para adequá-lo às condições dos outros processos.

O primeiro tratamento é a adição de cal ao caldo, com o objetivo de precipitar sais de ácidos orgânicos, como oxalato de cálcio; coagular o material proteico presente e remover a

pectina e agentes colorantes. A adição da cal deve ser feita a quente, com a possibilidade de ser feita a uma temperatura intermediária (70°) ou na temperatura final do caldo (105°C).

Ainda nesta temperatura o caldo é enviado para a degasagem, em um tanque de *flash*, onde todo o ar presente é removido. A presença de bolhas de ar aderidas aos flocos da coagulação prejudica o processo de decantação.

Para auxiliar o processo de decantação, após a remoção de todo o ar do caldo, um polímero floculante é adicionado para promover a formação de partículas maiores e mais densas. Esta operação ainda deve ser realizada a quente e por curtos períodos de tempo para que não haja a perda de açúcares. Para a melhor eficiência deste processo, também é adicionado ácido fosfórico para a correção do teor de fosfatos, que precipitam na forma de fosfato de cálcio, arrastando outras impurezas. Após decantado, o caldo clarificado é separado do lodo e este é encaminhado para a recuperação do açúcar arrastado no processo por filtração, e o filtrado é reciclado para o caldo clarificado.

Já com o caldo clarificado obtido, parte-se para a concentração do caldo em evaporadores simples ou de múltiplo efeito com diversas possibilidades de arranjo. Com isso é necessário elevar a concentração do caldo de 14 a 22 g/l para adequá-lo ao processo de fermentação.

2.2.3.3 Fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é o processo mais utilizado para a produção de etanol. Esta ocorre no interior de microrganismos capazes de converter açúcares em etanol passando por uma série de reações bioquímicas catalisadas por enzimas. A reação global de fermentação pode ser representada de acordo com a equação 1:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + \text{Calor} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

De acordo com a estequiometria da reação, o rendimento teórico é de 51,1% de etanol e 48,9% em dióxido de carbono. No entanto, as leveduras utilizam parte da glicose em seu metabolismo para produzirem novas células e outros metabólitos. Atualmente os processos de fermentação alcoólica, já em estágio de maturidade tecnológica, atingem rendimentos de 90 a 92% em relação à conversão teórica. (CINELLI, 2017 apud AMORIM et al., 2011).

As leveduras são os microrganismos mais utilizados para esta reação, por diversos fatores, como a sua resistência à condições de processo, facilidade de separação e por

produzirem uma quantidade menor de toxinas em relação a outros microrganismos. As mais utilizadas para este processo são as do gênero *Saccharomyces*, como a *S. cerevisae, S. elipsoideus, S. carlsbergensis*. Leveduras de outros gêneros como a *Candida pseudotropicalis e C. bertbetii,* bactérias como *Zymomonas mobilis* e o fungo *Mucor racemosus*, também podem ser utilizados na fermentação alcoólica (LORA E VENTURINI, 2012).

O etanol produzido pelas leveduras é um subproduto do seu metabolismo celular. O metabolismo anaeróbico de açúcar tem o objetivo de gerar energia para as células pela formação de adenosina trifosfato (ATP). Este composto é utilizado nos processos fisiológicos e de biossíntese da célula (LORA E VENTURINI, 2012), e é produzido pela glicólise do açúcar.

As leveduras, são capazes de fermentar açúcares diversos como os monossacarídeos glicose e frutose, dissacarídeos como maltose e sacarose e trissacarídeos como a rafinose e maltotriose (CINELLI, 2017). No entanto, anterior a fermentação alcoólica as leveduras produzem enzimas invertases, que catalisam a hidrólise da sacarose em glicose e frutose, as hexoses que são convertidas a etanol e CO_2, de acordo com a equação 2 (DIAS ,2011).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

A primeira reação da fermentação ocorre pela quebra do açúcar a piruvato, acompanhada da redução de duas moléculas de NAD^+ em NADH e pela conversão de duas moléculas de adenosina difosfato (ADP) em duas de ATP. O piruvato é então convertido a acetaldeído, liberando o CO_2 e então, O NADH reduz o acetaldeído a etanol, voltando à sua forma oxidada NAD^+. A equação 3 descreve as reações, não balanceadas, do processo:

$$\begin{gathered} C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3COCOO^- + 2\,H_2O + 2H^+ \\ CH_3OOO^- + H^+ \rightarrow CH_3HO + CO_2 \qquad \text{(Eq.3)} \\ CH_3CHO + NADH \rightarrow C_2H_5OH + NAD^+ \end{gathered}$$

As leveduras são microrganismos aeróbios facultativos, que apresentam atividade metabólica em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Por este fato, se o processo não ocorrer na ausência de oxigênio, pouco ou nenhum etanol será produzido. Em quantidades suficientes de oxigênio, a levedura pode oxidar todo o piruvato a CO_2 e H_2O, pelo seu metabolismo aeróbico (CINELLI, 2017, LORA E VENTURINI, 2012).

2.2.3.4 Fatores que influenciam a fermentação

Por se tratar de um conjunto complexo de reações bioquímicas, o processo de fermentação depende de alguns fatores para a obtenção dos produtos esperados, tais como temperatura, aeração, quantidade de substrato, pH, aditivos do meio e produtos de reação. Além destas condições também afetarem fisiologicamente os microrganismos, como alterações no metabolismo pela temperatura, ou inibição por desequilíbrio da concentração de etanol entre o citoplasma e o meio externo.

A temperatura do meio influencia em diversos fenômenos do processo que afetam o crescimento microbiano e o rendimento em etanol. A taxa de formação inicial de etanol no início do processo é maior em temperaturas elevadas, entre 35 e 40°C, porém em processos com temperatura mais baixa ocorre uma menor inibição da levedura por etanol no meio e há menores chances de contaminação microbiana, apesar de maiores tempos de reação. Trabalhando em temperaturas mais baixas, deve-se atentar ao resfriamento dos reatores de fermentação, para que a reação, exotérmica, não aumente a temperatura do meio (CINELLI, 2017).

A presença de etanol no meio extracelular também é um fator crítico para o rendimento da fermentação. Leveduras e bactérias possuem membranas citoplasmáticas que são permeáveis à passagem de etanol para dentro e para fora da célula, mantendo assim, a concentração intra e extracelular em equilíbrio. Um aumento da concentração de etanol no meio pode levar ao colapso da membrana causando morte celular (DIAS, 2011).

Um outro fator também determinante para os resultados do processo é a quantidade de substrato. Uma baixa concentração de açúcares no meio inicialmente pode não conferir o maior rendimento ao processo, porém altas concentrações de substrato resultam em maior pressão osmótica nas células, e com isso maior é a taxa de morte celular (CINELLI, 2017).

Por conta destes fatores, diferentes configurações de processo são possíveis de acordo com os resultados desejados. Em seguida algumas configurações de processos industriais são mostradas, salientando as particularidades em termos de rendimento, uso da biomassa, custo, consumo de energia e emissão de efluentes.

2.2.3.5 Processos industriais de fermentação

A fermentação em escala industrial pode ser executada por diversas tecnologias de processos, variando configuração de reatores, modo de operação, reciclo de meio de cultura e de vinhaça e outros parâmetros. Esta variedade de processos permite que se priorize aspectos como consumo de energia e água, custos de investimento e operacionais, rendimento em etanol, produtividade em termos de tamanho da planta e disposição de rejeitos.

Os processos em batelada são bastante difundidos na indústria sucroalcooleira. Nestes, inicialmente o substrato é adicionado junto ao meio de cultura das leveduras em uma dorna de fermentação, que toca o processo por um tempo determinado para a produção do etanol. O processo pode contar com a recuperação de células após devido tratamento. O processo mais comum utilizado é a rota Melle-Boinot, que separa as leveduras utilizadas por centrifugação e aplica um tratamento com ácido sulfúrico para recuperar sua atividade biológica, possibilitando a reutilização destas em outras fermentações (LORA e VENTURINI, 2012).

Em alternativa tem-se os processos contínuos, nos quais ocorre a adição de meio de cultura e remoção do produto continuamente nos reatores de fermentação. Usualmente conta com de 3 a 5 reatores de mistura perfeita (CSTR) em série com reciclo de células. O primeiro reator é alimentado com o mosto e o substrato e entrega uma determinada conversão em etanol. Esta mistura alimenta o segundo reator e assim por diante até o último. O produto final da série de reatores é o vinho levedurado, que consiste das leveduras, do substrato não consumido, do álcool produzido e outras substâncias no meio. Este é separado em uma centrífuga em vinho que é enviado para a destilação para purificação do álcool e no creme com as leveduras que é tratado e recirculado no processo (DIAS, 2008).

2.2.3.6 Destilação e desidratação

A operação de destilação é de alto interesse para a indústria sucroalcooleira. A mistura álcool e água forma uma solução azeotrópica, a uma composição de aproximadamente 89% de etanol, em base molar. Um azeótropo é uma solução cujos componentes possuem a mesma composição na fase líquida e na fase vapor, no equilíbrio, impossibilitando sua separação por destilação convencional.

Para a remoção de água do etanol a ponto de adequá-lo às condições de etanol anidro, é realizado inicialmente uma destilação convencional, que concentra a mistura a aproximadamente 93% em massa e depois passa por um processo de desidratação para elevar

a concentração a 99,3% (JUNQUEIRA, 2010). A destilação convencional se dá em um conjunto de colunas integradas com diferentes objetivos. Um conjunto de 3 colunas fazem a destilação propriamente dita: A, A1 e D; e um segundo conjunto faz a retificação: B e B1 (DIAS, 2008).

A alimentação das colunas é feita no topo da coluna A1 com objetivo de eliminar as substâncias mais voláteis e os gases contaminantes. O seu produto mais volátil é encaminhado para a coluna D onde se forma o álcool de segunda, que concentra todos os componentes mais voláteis, como metanol, que deve ser descartado para evitar a contaminação do álcool hidratado. No fundo da coluna D sai a flegma líquida, que é alimentada no conjunto de retificação. O produto de fundo da coluna A1 desce para a coluna A, a qual produz a vinhaça, solução aquosa com baixa concentração de álcool e a flegma vapor, rica em etanol que vai para o processo de retificação.

Na coluna B são alimentadas as flegmas que saem das colunas A e D. O produto de topo desta coluna é o álcool hidratado, ou o AEHC (álcool etílico hidratado combustível), que é encaminhando para o processo de desidratação. Nesta coluna também é obtido o óleo fúsel, uma mistura de álcoois de cadeias carbônicas maiores, e na coluna B1 se obtém no fundo a flegmaça, produto aquoso com concentração máxima de 0,02% de etanol em massa (JUNQUEIRA, 2010).

A figura 6 mostra este esquema de destilação que é utilizado na maioria das usinas produtoras de álcool.

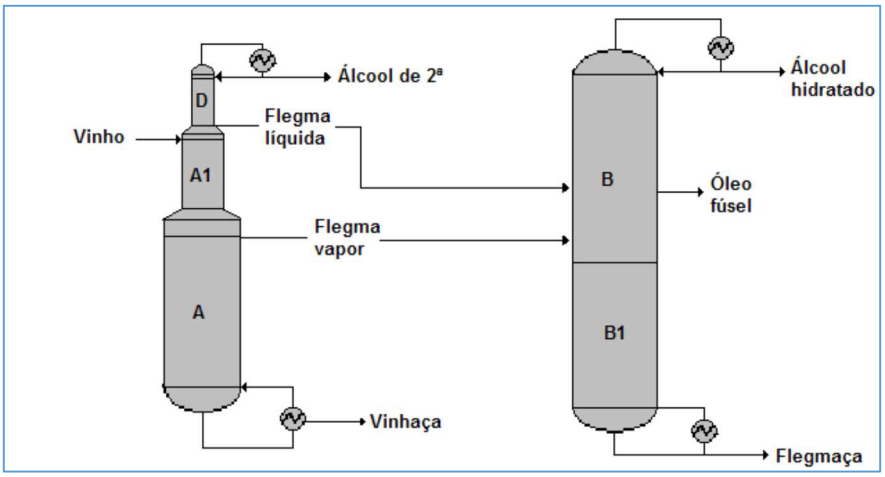


Figura 6: Configuração usual da destilação no processo de produção de bioetanol (JUNQUEIRA, 2010.

Para ser utilizado como aditivo na gasolina, uma de suas principais aplicações, o AEHC deve passar pelo processo de desidratação, que elevará seu teor alcoólico para 99,3% em massa. A composição azeotrópica, da mistura de etanol e água, é de 95,6% em base mássica, e desta

forma, a destilação convencional não purificar o etanol acima desta porcentagem. Para tal processos de destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa ou ainda adsorção com peneiras moleculares podem ser usados (DIAS, 2011).

A destilação azeotrópica se baseia no princípio da formação de um novo azeótropo entre um ou mais dos componentes da mistura original e uma terceira substância adicionada ao sistema. Atualmente, utiliza-se o cicloexano em substituição ao benzendo que era utilizado anteriormente por ser menos danoso à saúde. Com a adição deste, um azeótropo ternário é formado e é separado em uma dupla de colunas. A primeira separa o azeótropo etanol-água-cicloexano do álcool anidro que sai como produto de fundo. No topo desta, um decantador separa a fase aquosa da orgânica e recicla a segunda para a coluna. A segunda coluna, de recuperação, recebe a fase aquosa, e separa a água, que sai no fundo e uma solução alcoólica que é reciclada para a primeira coluna (JUNQUEIRA, 2010).

A produção de etanol de primeira geração, na maioria das usinas brasileiras, segue este modelo de processo. Certamente existem peculiaridades de cada empresa de acordo com seus procedimentos de otimização de processos. Neste trabalho um processo básico de produção de etanol hidratardo (92.8% m/m) será apresentado para manter o foco na redução das emissões de CO_2 por sua utilização como substrato para a produção de ácido succínico. A seguir, um panorama geral dos resíduos da produção de etanol será apresentado, assim como algumas tecnologias atuais para redução de emissões de CO_2 em biorrefinarias.

2.3 Emissões de CO_2

Ao longo da cadeia de produção do etanol existem diversas fontes emissoras de CO_2. A intensidade de emissões depende inicialmente do modo de cultivo e colheita da biomassa. Em relação ao tipo de gestão de produção, existem técnicas que maximizam o número de cortes em um ciclo produtivo, aumentando, assim, a captura de CO_2 da atmosfera durante o plantio. Técnicas de rotação de cultura melhoram a qualidade dos solos, diminuindo a necessidade de fertilizantes e defensivos agrícolas, emissores de GEE e poluidores de solo (ROY, DUTTA, 2018).

Além das técnicas, o tipo de equipamento utilizado para a colheita influencia as emissões de CO_2, a depender se a colheita é mecanizada ou orgânica. Equipamentos como máquinas de corte e os meios de transporte de material são responsáveis por maiores emissões, junto com os fertilizantes. O cultivo orgânico emite, potencialmente menos GEE e apresenta

consumo de energia reduzido, no entanto, com o cultivo mecanizado é possível obter-se uma área maior de cultivo, promovendo maior captação de CO_2 para crescimento da biomassa (ROY, DUTTA, 2018).

Outros resíduos da fermentação alcoólica são basicamente subprodutos metabólicos, provenientes do metabolismo anaeróbico dos microrganismos, que junto ao etanol e ao CO_2 permite a formação e excreção de compostos como glicerol, ácidos orgânicos, álcoois superiores, acetaldeído e outros compostos em menor quantidade. Estes compostos são formados pelo desvio de 5 a 10% do açúcar metabolizado para os processos paralelos (JUNQUEIRA, 2010).

Com o rendimento da fermentação atingindo até 90%, o CO_2 se faz o resíduo produzido em maior quantidade no processo. Como descrito no tópico anterior, a quebra de uma molécula de glicose promove a formação de duas moléculas de etanol e duas de dióxido de carbono. Ao passo que a produção de etanol cresce, as emissões acompanham, e, mesmo com a remoção deste gás ao longo da cadeia de produção do bioetanol, ainda há uma certa quantidade de emissões que oferece oportunidades para serem minimizadas. Muitas indústrias, porém, simplesmente emitem o gás para a atmosfera sem tratamento.

Analisando a produção de etanol por safra, no Brasil é possível, baseando-se em cálculos estequiométricos, estimar a evolução das emissões de CO_2 de fermentação pelo setor. A figura 7 exibe o volume produzido nos anos-safra de 2001/02 a 2018/19.

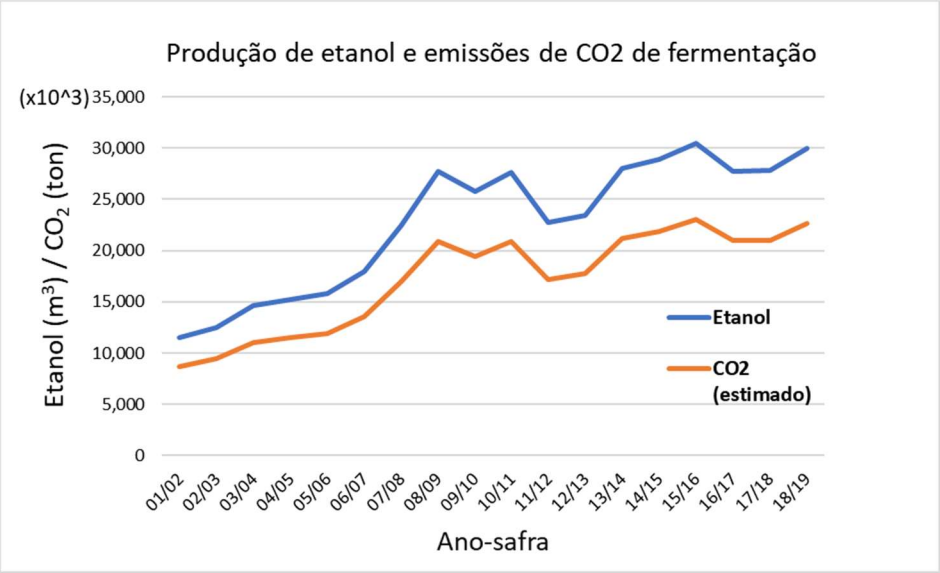


Figura 7: Produção de etanol e emissões estimadas de CO2 por ano-safra no Brasil (MAPA, 2019)

Cabe notar que, mesmo com o volume crescente de emissões por parte da produção de biocombustíveis, o volume emitido é de algumas ordens de grandeza inferior às da produção de combustíveis petroquímicos. Em um estudo sobre os impactos ambientais decorrentes da

produção do bioetanol, MUÑOZ (2018) fez uma avaliação do ciclo de vida do produto proveniente de diversas matérias primas. A avaliação levou em consideração as emissões de GEE, em CO_2 equivalente, presentes em todas as etapas do processo produtivo, desde a plantação da biomassa até o uso final como combustível. A figura 8 apresenta os resultados encontrados, fazendo um paralelo com os combustíveis de origem fóssil.

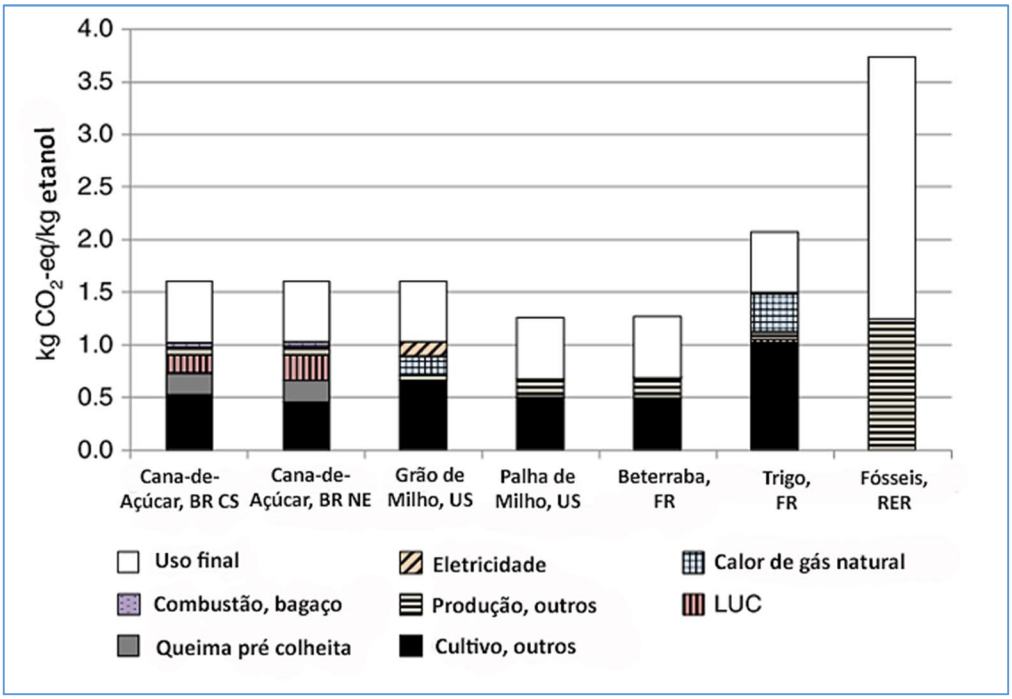


Figura 8: Emissões de GEE de etanol de diferentes matérias primas (MUÑOZ, 2018)

Desta maneira, trabalhar com a redução das emissões de GEE por parte do bioetanol, ou de biocombustíveis, de modo geral, tem um impacto global menor nos indicadores ambientais de uma região do que se fazer o mesmo com combustíveis fósseis. O reaproveitamento do gás, entretanto, é uma opção para, além de reduzir as emissões em escala local, dar utilidade a uma substância utilizada em diversos processos industriais.

2.3.1 Captura, armazenamento e utilização de CO_2

Com o desdobramento das metas de redução de emissões de GEE pelos países signatários dos acordos internacionais, uma das práticas adotadas localmente é a captura e armazenamento ou utilização dos gases emitidos em processos industriais. Usinas termoelétricas, refinarias de petróleo, produção de amônia, cimento, ferro e aço e a fermentação alcoólica são processos que tem em comum a produção intrínseca de CO_2. Estes processos, desta forma, apresentam oportunidades de aplicação de técnicas de captura, armazenamento e utilização do carbono.

O armazenamento do gás, se refere à pratica de introduzir o gás capturado em sistemas fechados, de modo que este não seja mais emitido para a atmosfera, como em sítios geológicos ou pela carbonatação de minerais. A utilização, por sua vez, refere-se à aplicação do gás em outras atividades, como em sínteses, extração com fluido supercrítico, refrigeração e preservação de alimentos, bebidas, medicamentos e etc.

2.3.2 Captura de CO_2

Existem dois tipos de processos para a captura de CO_2 aplicados usualmente: a pré conversão e a pós conversão. A pós conversão captura o gás após ser produzido no processo de transformação da fonte de carbono, como na queima de biomassa ou na digestão de esgoto urbano. Este processo pode ser realizado pela separação do gás com solventes orgânicos, adsorção em matrizes porosas ou membranas ou por separação criogênica. Apesar de serem técnicas desenvolvidas, a viabilidade da aplicação varia de acordo com as características de cada processo, como a forma de emissão, pressão de saída do gás, concentração e da presença de contaminantes na mistura gasosa.

A pré conversão consiste na captura do gás carbônico produzido como coproduto em outras reações, antes da utilização do produto final. As produções de amônia e etanol, assim como a gasificação de carvão são exemplos de processos com liberação intermediária de CO_2. As mesmas técnicas de captura podem ser utilizadas, apenas em uma etapa diferente do processo. Os custos e dificuldades das operações de captura também dependem da natureza do processo emissor.

As frações do gás comumente emitidas variam de 14 a 33% em volume do resíduo, no entanto, existem outros casos em que a produção do gás é parte inerente do processo, tais como: reforma de gás natural e biogás, produção de amônia e fertilizantes e na fermentação alcoólica para a produção do bioetanol. No caso da reforma do biogás, a concentração do CO_2 pode chegar de 40 a 50% em volume, o que facilita a captura pré-combustão e separação do gás (KOYTSUOMPA, 2018).

Já no caso da produção de etanol por fermentação, a corrente de saída com o gás carbônico é saturada, à baixa pressão e contendo apenas impurezas como etanol, metanol, alguns compostos sulfurados e água, chegando a concentrações próximas de 100% em volume. Este fato torna mais simples os processos de captura, possibilitando até a utilização direta do gás (XU et al., 2010, KOYTSUOMPA, 2018).

Usualmente o gás é vendido para indústria de alimentos para utilização direta, porém, por questões logísticas, o transporte deste para locais mais distantes da produção pode ser um

empecilho, de modo que o armazenamento ou a utilização em plantas integradas ou multipropósito apresenta uma grande oportunidade em termos de custo e produção de substâncias de maior valor agregado. (XU et al., 2010, CUELLAR et al., 2015).

2.3.3 Armazenamento de CO_2

Após capturado, o gás pode ser armazenado em sistemas que impeçam a sua libração no meio ambiente. As opções mais tradicionais são a injeção em rochas porosas, no fundo dos oceanos ou a fixação como carbonatos minerais. Diversos mecanismos de injeção podem ser utilizados para prender o gás, em qualquer estado físico, como em poços vazios de petróleo, salários aquíferos profundos, ou em minas de carvão esgotadas.

Como destino intermediário para comercialização ou utilização em outras indústrias, o armazenamento do gás também pode ser feito na instalação que o produziu. MARCHI et al., em 2018 apresentaram a estratégia de vinícolas da região de Siena, na Itália, para o armazenamento do CO_2 produzido durante a fermentação de vinho para posterior comercialização. A figura 9 ilustra o processo de armazenamento do gás junto às dornas de fermentação.

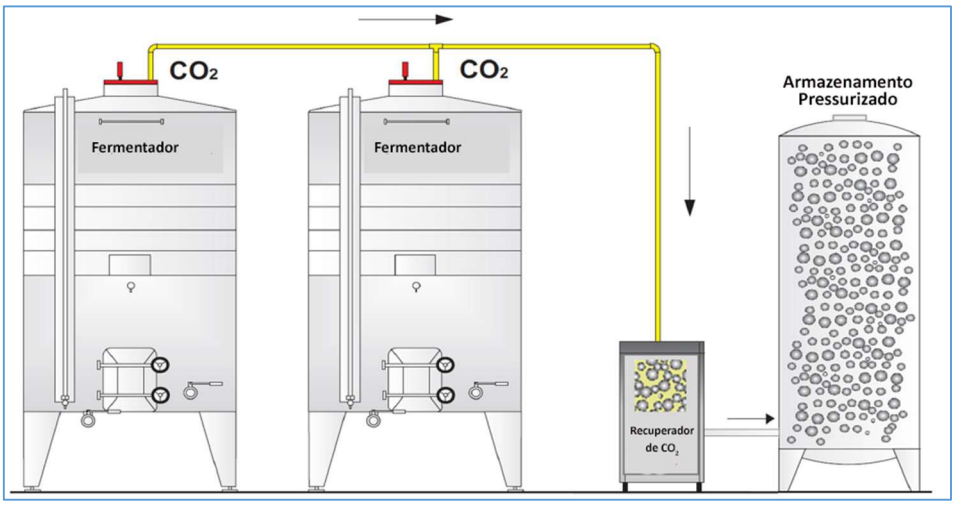


Figura 9: Recuperação de CO2 com a planta na dorna de fermentação (MARCHI et al, 2018)

As plantas são capazes de recuperar 96% do CO_2 produzido. Em 4 pontos de sucção, 840 Kg de gás são removidos durante 24h de operação pelo equipamento, que consome 1.19 kWh por hora de trabalho. Considerando 70% de eficiência do equipamento, 1.7 kW de energia são gastos para a recuperação do CO_2. Com um fator de emissões local de 0.44 t CO_2-eq/kWh,

pode-se estimar as emissões pelo sistema de captura, e devem ser subtraídas do balanço final para chegar à remoção efetiva do gás da atmosfera.

As vinícolas produziram no ano do estudo 6390.93 t de CO_2, e removeram 6135.29 t, resultando em apenas 4% perdas para a atmosfera. Apesar de as emissões provenientes da fermentação ser ínfima em relação às emissões totais da cidade, a recuperação do CO_2 representa uma redução de 8,19% no total das emissões líquidas.

2.3.4 Utilização de CO_2

A opção de utilizar o CO_2 capturado permite explorar atividades além do seu armazenamento. A aplicação comercial do gás pode ser direta, como na indústria de alimentos e na recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR), em processos de transformação, como na produção de combustíveis e outros produtos químicos ou mesmo em ciclos de produção de calor e potência. Integrar a utilização deste gás é uma medida evolutiva no contexto da transformação de energias renováveis, junto à geração de energia térmica e a manufatura de outros produtos químicos (KOYTSUOMPA et al., 2018).

Na indústria de alimentos, as aplicações são diversas: pode-se utilizar o gás para preservação criogênica, como preenchimento de embalagens, solvente para extração de propriedades dos alimentos (como na descafeinação do café) ou ainda para a carbonatação de bebidas. Os últimos devem ser acompanhados de processo de tratamento para remoção de odores e substâncias traço impróprias para consumo, como dimetil sulfeto (DMS). No entanto, pela facilidade da captura e pela concentração do CO_2 de fermentação, os processos de tratamento para aplicação nesta indústria são técnica e economicamente viáveis (XU et al., 2010).

Uma das aplicações do gás com maior potencial é na recuperação aprimorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*). Esta atividade consiste na adição de gás em reservatórios de petróleo para manter a produtividade do poço. O CO_2, injetado em condições supercríticas, se mistura bem com o óleo diminuindo a viscosidade deste. Outras substâncias também são utilizadas para remover óleo aprisionado nos poros das rochas como nitrogênio, polímeros, surfactantes e a própria água do mar. Com esta técnica uma recuperação de 30 a 60% a mais, em relação à extração sem EOR, pode ser esperada. Chamada ainda de recuperação terciária, esta também é aplicável para extração de gás natural de reservas de carvão não mineráveis (CUELLAR et al., 2015).

A conversão de CO_2 em outros produtos é também uma possibilidade de sua utilização. As reações de carboxilação utilizam a molécula de CO_2 como precursor para a síntese de

compostos orgânicos como carbonatos, acrilatos e polímeros. Também é possível executar reações de redução, nas quais as ligações C = O são quebradas para a produção de compostos como metano, metanol, gás de síntese, ureia e ácido fórmico, além da possibilidade de se usar o gás na reação de *Fischer-Tropsch* para a produção de hidrocarbonetos (CUELLAR et al., 2015).

No contexto de biorrefinarias, o CO_2 pode ser utilizado como matéria prima em outros processos integrados. Além da possibilidade de produzir compostos orgânicos por rotas químicas, o dióxido de carbono pode ser usado como reagente em rotas bioquímicas, como para a produção de ácido succínico por bactérias e leveduras, ou para o cultivo de microalgas para a produção de biocombustíveis de terceira geração (ABUD, 2018).

Em termos de redução de emissões de CO_2 em determinado processo ou no ciclo de vida de algum produto, existem benefícios ambientais e econômicos, porém é necessário atenção a dois pontos: à viabilidade técnica do processo, que, por muitas vezes necessita de catálise ou apresentam alto gasto energético, visto a natureza estável do CO_2 gasoso; e às fronteiras do processo que está sendo avaliado em termos de redução de emissões de GEE. Os processos que utilizam CO_2 na síntese de outros combustíveis, por exemplo, liberam novamente o gás após a queima do produto. A EOR, após a remoção do óleo, mesmo com a recirculação do gás nos reservatórios, apresenta perdas para atmosfera, provenientes do escape do gás dissolvido no óleo extraído, além de o produto final emitir o gás em sua queima.

O sequestro mineral de carbono, apresenta uma solução mais definitiva para a emissão deste na atmosfera, pela fixação em materiais sólidos. Do mesmo jeito, os processos de transformação em produtos químicos permitem a incorporação do gás em polímeros e compostos com ciclo de vida mais longo que os combustíveis. No entanto, a produção de biocombustíveis mais refinados como os de terceira geração, com o óleo de microalgas oferece oportunidades de redução das emissões pela captura do gás na etapa do plantio da biomassa (ABUD et al., 2015).

2.3.5 Captura e utilização de CO_2 por microrganismos

Um método de captura de gás carbônico em refinarias que vêm sendo estudado é a fixação em microrganismos que o utilizam em seu metabolismo. Este processo pode ser realizado por diversas rotas metabólicas e com objetivos diferentes para cada espécie que o faz.

Uma utilização comum deste gás é na produção de algas. Carbono compõe cerca de 50% do peso celular, e, desta forma é estimado que para cada 100 toneladas de biomassa produzida, ocorra a fixação de 183 toneladas de CO_2 (ZHOU et al, 2017). No contexto de biorrefinarias, a

incorporação do CO_2 em seu metabolismo leva ao crescimento da biomassa para a produção de produtos alimentícios, químicos e outros biocombustíveis.

A incorporação de CO_2 no metabolismo de microrganismos também pode se dar por processos fermentativos. Comparando a aplicabilidade de duas espécies de microrganismos, ZHANG et al. (2017) elaboraram um estudo que propunha a captura e utilização do CO_2 de fermentação da produção de bioetanol. O objetivo foi de avaliar o potencial de captura do gás por uma espécie de microalga, a *Chlorella vulgaris*, visando à produção de biomassa rica em energia, e por bactéria *Actinobacillus succinogenes*, para a incorporação em um processo fermentativo para a produção de ácido succínico. O etanol foi produzido exclusivamente para o suprimento do gás, pela fermentação de glicose por bactéria *Zymomonas mobilis* ATCC 29191.

Para a síntese do ácido succínico, a *A. succinogenes*, após cultivada por 12h em condições aeróbicas, foi inserida em um meio com 10 g/L de extrato de lêvedo como fonte de nitrogênio e 3 g/L KH_2PO_4, 0.2 g/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.2 g/L $CaCl_2$ e 1 g/L NaCl. A fermentação foi carreada com CO_2 puro a uma vazão de 0,01 vvm. A fermentação do ácido foi feita em um fermentador anaeróbio de 200 mL, com pH 6,8, a 200 rpm de agitação, a 37°C. Também foi realizada uma avaliação de aumento de escala para esta síntese, na qual testes foram feitos em reatores de 2L, utilizando CO_2 a 40% v/v proveniente de um cilindro comercial.

No processo de captura de CO_2 para o crescimento da biomassa de *C. vulgaris,* o gás foi misturado com ar em concentrações de 24% a 40,34% v/v a uma taxa de 0,1vvm em um fotobiorreator com iluminação constante de 200 $\mu mol/m^2s$ a 25°C por 7 dias. A diluição do gás é necessária para não causar inibição metabólica, e sua variação na alimentação foi devida a flutuações na fase de fermentação do etanol. Para a avaliação do aumento de escala, o processo também foi executado em um reator de 2L de capacidade de trabalho.

A produção de etanol destinada à síntese do ácido succínico foi de 50,1 g/L com concentração de CO_2 de 95,4% v/v e 0,62 g/L de resíduos de glicose. O gás foi diretamente adicionado ao vaso contendo o cultivo em duas concentrações iniciais de glicose, 50 e 100 g/L. No primeiro, a produção do ácido atingiu 25.8 g/L após 27h de fermentação, com rendimento de 0,81 mol de succinato por mol de glicose. No segundo caso, a concentração obtida foi de 39,2 g/L após 58h de fermentação, com o mesmo rendimento molar. Os resultados obtidos com o aumento de escala, em termos de rendimento foram similares (27,1 g/L em 23h de fermentação), porém em termos de produtividade de remoção, que teve um máximo de 21.1 g/L.d na 18ª hora do processo, na escala aumentada foi muitas vezes maior, com um pico de 388,8g/L.d no mesmo tempo. Este fato deve-se ao maior tempo de retenção hidráulica no reator.

A remoção de CO_2 para crescimento da biomassa no fotobiorreator de 2L atingiu percentuais de 85 a 90% devido às flutuações na produção do etanol. A maior taxa de remoção foi de 2,06 g/L.d no segundo dia de operação e o crescimento da biomassa variou de 0,66 a 1,12 g/L.

Os resultados levaram a conclusão de que a produção de ácido succínico é eficiente para a remoção do dióxido de carbono proveniente da fermentação do etanol, tanto em rendimento, quanto em condições operacionais, devido à tolerância da *A. succinogenes* à atmosfera rica no gás. Outras espécies deste microrganismo geneticamente modificadas, como a *A. succinogenes* GXAS137 conseguem produzir até 95 g/L de succinato em condições otimizadas (ZHANG et al., 2018). Tais ocorrências tornam o ácido um produto promissor, tanto para a redução de emissões de GEE, quanto para a viabilidade econômica da produção de bioetanol, reduzindo seus custos pela comercialização de um produto de maior valor agregado.

2.3.6 Iniciativas de precificação de emissões e mercados de carbono

Além da reutilização do carbono em outros processos, para o cumprimento das metas de redução de emissões de GEE outras estratégias, como políticas públicas podem ser seguidas. Atualmente as NDC apresentadas pelos países para a redução de emissões não estão se apresentando suficientes para prevenir o aumento da temperatura global do planeta acima de 1.5 °C até 2100. A precificação de emissões é uma opção para acelerar a transição do estado atual para uma economia de baixo carbono.

Atualmente, ainda na fase de implantação de modo geral, a precificação de emissões pode ser feita por meio de impostos sobre emissões, como no caso das políticas da Argentina e África do Sul ou pela criação de Sistemas de comercialização de Emissões *(Emissions Trading Systems – ETS*), como no caso da China e Austrália. Países como Canadá, Japão e parte da União Européia já implantaram ou estão considerando a implantação de ambos sistemas (WORLD BANK GROUP, 2019).

No Brasil, a iniciativa idealizada é o RenovaBio, uma política de estado para reconhecer o papel estratégico dos biocombustíveis na matriz energética brasileira. Além de promover a expansão dos biocombustíveis no mercado garantindo a segurança energética, esta política visa à mitigação das emissões de GEE.

O programa estabelece um ETS entre os produtores e distribuidores de combustíveis. Atualmente 13 usinas de etanol já estão se certificando para a participação no programa. As estimativas dos possíveis valores por tonelada de carbono para o início da operação comercial preveem um cenário otimista de R$146.00 (US$36,50) e um cenário pessimista de R$17.00

(US$4.25) por tonelada. Os ganhos estimados de receita anual com a produção de etanol são de R$97.9 milhões por ano com etanol hidratado e R$1.8 milhão com etanol anidro, respectivamente. (NOVACANA, 2019)

Em relatório elaborado pela Coligação de Liderança em Precificação de Carbono (*Carbon Pricing Leadership Coalition – CPLC*) estimou que até 2020 as políticas de precificação de emissões devem precificar explicitamente nos valores de 40.00 a US$80.00/t CO_2, e de 50.00 a US$100.00/t$CO_2$ para alcançar as metas do Acordo de Paris (CPLC, 2017). Atualmente, porém a maior parte das inciativas mundiais trabalha abaixo dos US$25.00, com exceção da França e de países do norte europeu como Suécia, Suíça, Finlândia e Liechtenstein, que precificam a partir dos US$40.00, chegando ao máximo de US$128.00 por tonelada de carbono na política de impostos sobre emissões da Suécia (WORLD BANK GROUP, 2019).

Na indústria química, estas políticas podem incentivar processos que promovam a captura de carbono de fontes internas ou fontes externas de maneira permanente, ou seja, que garantam que o carbono não voltará a ser emitido. HOMBEECK (2019) avaliou a possibilidade de valoração da produção de eteno com uma possível participação em mercados de carbono. O estudo comparou as rotas de produção via nafta, a mais tradicional e rentável, e a produção via desidratação do etanol. Esta rota se inicia com a fermentação alcoólica da glicose, formando 2 moléculas de etanol e 2 de CO_2. A síntese do eteno ocorre de maneira equimolar em relação ao etanol, de acordo com a equação 4.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Desta forma, a produção do eteno tem um saldo de 4 carbonos em um produto que utilizado para a produção de polietileno, polímero de longa vida útil, que, caso não seja incinerado, as emissões serão evitadas, comparando com a utilização do etanol como combustível. Considerando a captura de carbono no ciclo de vida do etanol e as emissões evitadas desta forma, o processo é capaz de gerar emissões negativas de -4,55 tCO_2/t eteno produzido e o autor estimou um preço de convergência de US$347.00 /t$CO_2$ para que o processo se tornasse competitivo no mercado brasileiro e também analisou a possível participação no mercado de carbono Chinês, no qual foi estimado um preço de US$46.00 por tonelada de carbono para que seja competitivo com a rota via nafta.

2.4 Produção de Ácido Succínico

2.4.1 Ácido succínico: mercado e aplicações

Como um químico de plataforma, este ácido tem potencial para a produção de mais de 30 compostos de relevância comercial. A sua transformação direta em substâncias como anidrido maleico, 1,4-butanodiol (BDO), tetrahidrofurano (THF), gama-butirolactona (GBL), polibutileno succinato (PBS), 2-pirrolidona e a N-metil-pirrolidona, leva a produtos químicos utilizados em grandes volumes nas indústrias de surfactantes, biopolímeros, solventes, alimentos e farmacêutica. (E4TECH, RE-CORD, WUR, 2015; SAXENA 2017). A figura 10 mostra um esquema das principais moléculas nas quais se pode transformar diretamente o ácido succínico.

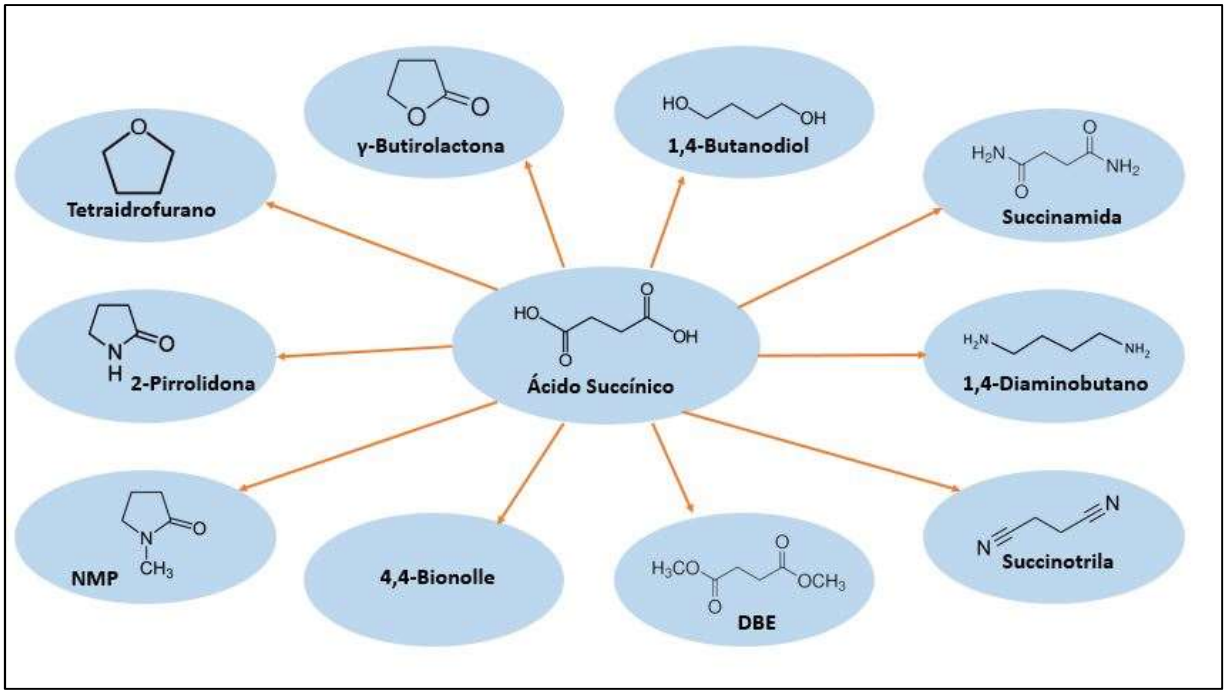


Figura 10: Principais derivados do ácido succínico (Adaptado de WERPY e PETERSEN, 2004).

Além da possibilidade de síntese de diversos produtos, o ácido succínico obtido por transformação bioquímica (ácido bio-succínico), tem um potencial real de substituição daquele obtido por rotas petroquímicas. Ambos produtos finais apresentam características semelhantes, e por apresentar um nível de maturidade tecnológica alto (*Technological Readiness Level – TLR*), a produção por rotas bioquímicas apresenta competitividade no mercado. A figura 11 compara os principais produtos de plataforma de açúcar em termos do seu TRL, fator que determina o estado de desenvolvimento de uma substância para a entrada no mercado.

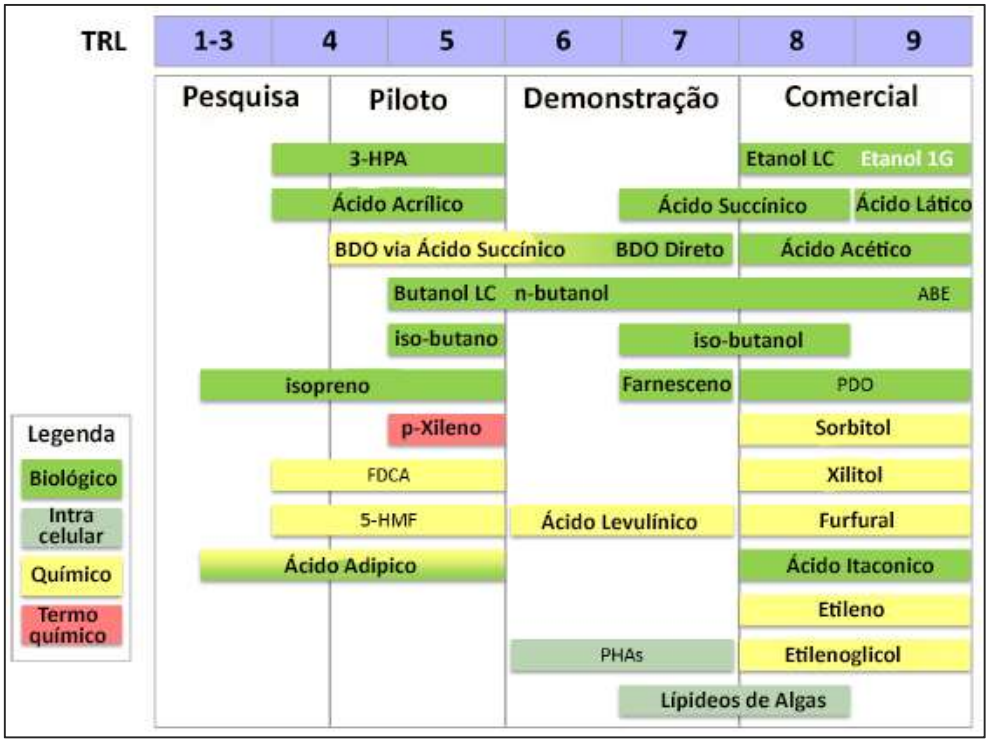


Figura 11: Nível de Maturidade Tecnológico dos produtos de plataforma de açúcar (E4TECH, RE-CORD, WUR, 2015)

Desta forma, já presente no mercado, a produção em biorrefinarias representou em 2013 aproximadamente 50% da produção total de ácido succínico no mundo, sendo 38 Kton contra 40 Kton da produção derivada de fontes fósseis. Em termos de custos de produção, neste mesmo ano, a diferença foi de US$ 2,86 por tonelada, por rota bioquímica, para US$2,50 pela petroquímica. Estima-se, no entanto, que fatores como variação nos preços do petróleo, aumento da maturidade tecnológica e economia de escala tornem a produção do bio-ácido succínico mais barata do que o petroquímico (E4TECH, RE-CORD, WUR, 2015).

Para ser competitivo, estima-se que a demanda anual de ácido bio-succínico deva ser de 50 Kt, a um preço de venda de US$ 2,50 por tonelada, o que pode ser atingido em um futuro próximo. Em 2018, este ácido movimentou um mercado de 128.8 milhões de dólares, e sua projeção de crescimento, segundo relatórios de consultorias de mercado atuais, é para movimentar 217.6 milhões em 2026 (Reports and Data, 2019).

Algumas empresas em diferentes regiões, diante este potencial, estão produzindo e investindo em desenvolvimento tecnológico de sua produção por rotas bioquímicas. Na Europa, região com maior mercado em 2013, as principais empresas são a Succinity GmBH (Alemanha) e Reverdia (Países Baixos), ambas com capacidade de 10.000 ton/ano (JIANG et al., 2017; REVERDIA, 2015), com principal aplicação na indústria farmacêutica. O mercado norte americano está atualmente migrando a sua base de produção fóssil para bioquímica, com a

presença de duas principais empresas, a BioAmber, no Canadá e a Myriant, nos EUA, com capacidade de 30.000 e 14.000 ton/ano respectivamente (JIANG et al., 2017). A região da Ásia-Pacífico conta com a China como maior consumidor atualmente e espera um crescimento da sua presença no mercado de 27,4% entre os anos de 2014 e 2019. As principais áreas de aplicação do ácido succínico, no mundo, são nos setores industrial, com grande presença da produção de biopolímeros, surfactantes e detergentes, na indústria farmacêutica e na indústria de alimentos, com o uso de flavorizantes e agentes antimicrobianos, como apresentado na figura 12.

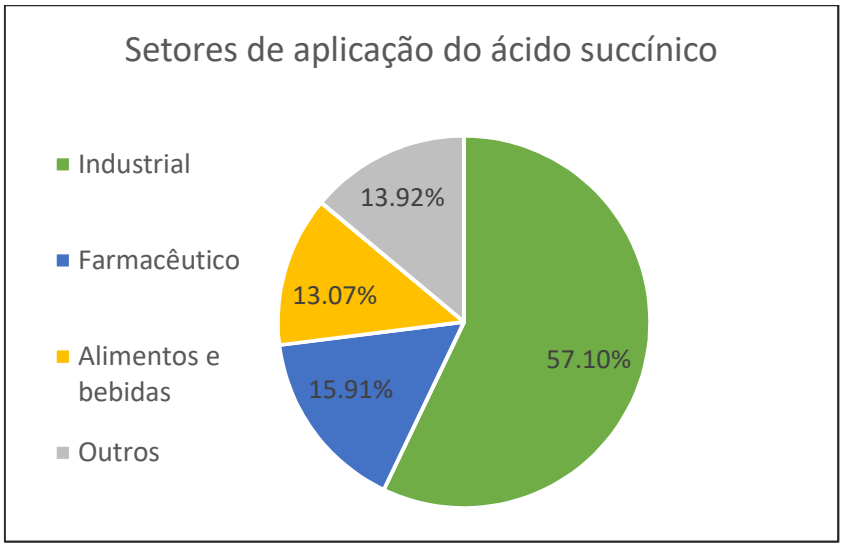


Figura 12: Participação do ácido succínico em setores do mercado (Adaptado de SAXENA, 2017)

Devido ao menor potencial de toxicidade, a indústria farmacêutica e alimentícia tem preferência pelo ácido bio-succínico. De acordo com a consultoria de mercado Reports and Data (2019), o setor industrial apresenta o maior crescimento entre os setores projetados para o ano de 2026. Este setor, no entanto, tem preferência pelo seu similar petroquímico. Este pertence a uma indústria já consolidada, com constante investimento em melhorias de processos, que torna os processos produtivos mais rentáveis.

Por conta de especificidades setoriais, as indústrias de produção a partir de fontes renováveis também apresentam competição de mercado, o que é um motor de desenvolvimento tecnológico neste ramo. Grande parte do interesse no desenvolvimento desta produção deve-se pela crescente demanda de químicos verdes no mundo inteiro, além da diminuição da disponibilidade das fontes fósseis, o que encarece e dificulta os processos produtivos. No entanto, os principais produtores não apresentam um processo de transformação microbiológico único e consolidado. O quadro 1 resume alguns processos utilizados por diferentes empresas no mundo.

Quadro 1: Processos empregados na produção comercial de ácido succínico (SAXENA et al., 2017)

Empresa	**Microrganismo**	**Substrato**	**Características da Produção**
BioAmber - DNP	*Escherichia coli*	Glicose extraída de trigo	2.000 toneladas por ano
Mitsubishi Chemical Company	Bactérias selecionadas	Biomassa	Nível comercial
Royal DSM NV	Bactérias e outros microrganismos	Glicose e amido	De 10 a 20 mil toneladas por ano
BASF - CCM	*Basfia Succiniproducens*	Glicerina ou glicose	Qualidade e volumes comerciais
Roquette - Rice University	*E. coli* geneticamente modificada	Glicose de milho e trigo	Nível comercial
Reverdia	*Saccharomyces cerevisae*	Derivados de amido	10.000 toneladas por ano
BioEnergy International - Myriant	*E.coli*	Amido	15.000 toneladas por ano
Succinity GmbH	*B. succiniciproducens*	Sem dados	10.000 toneladas por ano

Algumas destas companhias, como a BioAmber e a BASF – CCM, uma *joint venture* dedicada a produção deste ácido, estão focando em rotas inovadoras para a produção por processos fermentativos. Além dos processos de purificação, os esforços são focados na engenharia metabólica dos microrganismos utilizados, que utilizam como substrato açúcares e CO_2. Este fato confere um potencial de redução de 75 a 100% das emissões de GEE em biorrefinarias integradas (E4TECH, RE-CORD, WUR ,2015).

2.4.2 Processos de produção do ácido succínico

A produção do ácido succínico por rota bioquímica se dá pela fermentação de açúcares por microrganismos capazes de incorporar CO_2 em seu metabolismo para sintetizar o ácido. Nesta seção serão apresentadas as especificações das matérias primas e processos de produção e purificação do ácido succínico pela rota fermentativa.

2.4.2.1 Matérias primas para a produção por rota fermentativa

Além das fontes de açúcar utilizadas pelas empresas descritas no quadro 1, muitos estudos sobre a utilização de matérias primas de composição lignocelulósica vem sendo realizados.

FUNG, et al. (2014) avaliaram um processo de uma planta piloto para produção do ácido succínico utilizando resíduos de uma padaria. Estes resíduos orgânicos contêm material proteico, amiláceo e sacarídico. A obtenção de açúcares foi possível pela hidrólise enzimática deste material para obtenção de glicose para a fermentação.

KUGLARZ et al., (2015) utilizaram uma espécie de cânhamo industrial cultivado em uma fazenda experimental para a produção integrada de etanol celulósico e ácido succínico utilizando a *S. cerevisae* e *A. succinogenes* como microrganismos para a fermentação.

BORGES (2011) desenvolveu um processo para a síntese do ácido succínico a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar em escala laboratorial para estimação de parâmetros reacionais e de cultivo, e FIGUEIREDO (2017) idealizou um processo de produção industrial para a produção do ácido fazendo o devido aumento de escala do processo de BORGES (2011).

As matérias primas de composição lignocelulósica tem potencial de aplicabilidade na produção do ácido succínico, assim como para a produção de etanol de segunda geração. No entanto, os processos de extração e purificação dos açúcares para a síntese metabólica devem ser desenvolvidos para apresentarem maior eficiência e seletividade, caminhando para a viabilidade econômica necessária para aplicação industrial.

2.4.2.2 O microrganismo Actinobacillus succinogenes

O ácido pode ser produzido por microrganismos selvagens ou geneticamente modificados. Bactérias como *A. succinogenes* e *B. succiniciproducens* são espécies de destaque na produção do ácido succínico pelo fato de serem anaeróbias facultativas, conseguirem altos rendimentos fermentativos e são consideradas biologicamente seguras (PATERAKI et al., 2016).

A *A. succinogenes* é um microrganismo de ocorrência natural no rúmen bovino e pode ser utilizada para esta fermentação em sua ocorrência selvagem ou como cepas geneticamente modificadas (JIANG et al., 2014). As vantagens de se utilizar a *A. succinogenes* vem dos fatos de que esta pode utilizar diversas fontes de carbono como matéria prima, como glicose, xilose, frutose, tem alta tolerância a substâncias inibidoras e boa eficiência fermentativa (PATERAKI, 2016).

As suas necessidades nutricionais, porém, podem ser um empecilho. A sua utilização em biorrefinarias com matérias primas em processos integrados tem a vantagem de garantir um meio fermentativo completo em termos de nutrientes, em menor custo que fontes comerciais. O bagaço da cana de açúcar, por exemplo, contém compostos proteicos e minerais que permitem o desenvolvimento deste microrganismo (PATERAKI, 2016; FIGUEIREDO, 2017).

A síntese do ácido succínico por este microrganismo, se dá pela modificação nas rotas bioquímicas do metabolismo da glicose. Inicialmente, este açúcar é convertido a gliceraldeido-3-fosfato e em seguida a fosfoenolpiruvato. Em condições anaeróbicas normais com baixos níveis de CO_2, a rota segue para a formação de piruvato pela enzima piruvato quinase e segue até a produção de acetato e etanol. As altas concentrações de CO_2 na atmosfera do sistema microbiano regulam os níveis da enzima PEP carboxiquinase, que atua na fixação do CO_2 para superexpressar a rota de produção de succinato (BORGES, 2011).

2.4.2.3 Fermentação succínica

A reação de fermentação do ácido succínico é estudada por diversos autores. Neste trabalho a pesquisa foi focada em obter parâmetros cinéticos para a fermentação da glicose extraída do bagaço de cana pela *A. succinogenes* para a programação no simulador.

BORGES (2011) desenvolveu um processo fermentativo com a estratégia SSF utilizando a *A.succinogenes* e celulose extraída do bagaço de cana como fonte de açúcar. Em escala laboratorial, desenvolveu um planejamento experimental para observar as condições ótimas para esta fermentação, com objetivo de estimar parâmetros cinéticos que representassem bem esta reação, descrita na equação 5.

$$0.86\ CO_2 + \text{Glicose} \rightarrow 0.02\ \text{Bactérias} + 1.71\ \text{Ácido Succínico} + 0.86\ H_2O \qquad \text{(Eq. 5)}$$

As reações foram conduzidas a 37°C em frascos agitados por tempos próximos a 24h, dentro de câmara asséptica para evitar contaminações. Como fonte de CO_2 o autor utilizou um sistema de injeção de gases nos frascos apresentado na figura 13, com vazão controlada de 0.05 vvm.

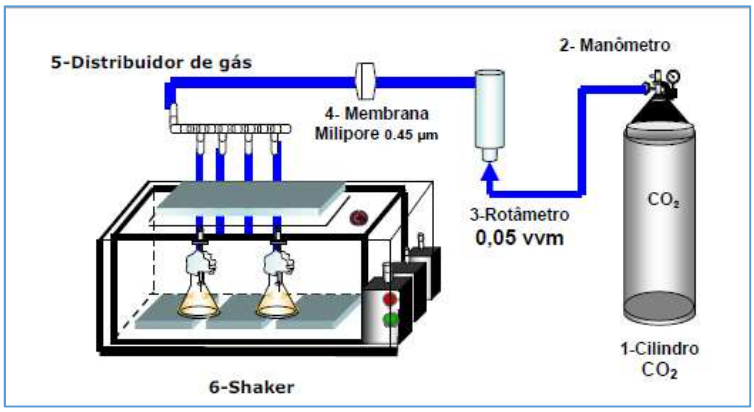


Figura 5: Esquema ilustrativo da injeção de CO_2 (BORGES, 2011)

Após a otimização paramétrica das condições experimentais, o tempo de fermentação estipulado foi de 28h. Os parâmetros cinéticos foram adequados ao modelo de Monod, descrito na equação 6.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{[s]}{Ks+[S]}\right) \qquad \text{(Eq.6)}$$

Onde:

μ é a taxa específica de crescimento microbiano;

μ_{max} é a taxa máxima de crescimento microbiano;

S é a concentração do substrato e;

K_S é a constante de meia velocidade de crescimento, na qual $\mu / \mu_{max} = 0.5$.

2.4.2.4 Estratégias de fermentação

Os açúcares extraídos de matérias primas de composição lignocelulósica geralmente se encontram em forma de polímeros ou oligômeros de tamanho molecular superior à capacidade de absorção e processamento pelos microrganismos.

De modo geral, para conduzir uma fermentação utilizando açúcares desta natureza, a sacarificação do açúcar, ou seja, a quebra de um oligossacarídeo em dissacarídeos ou monossacarídeos, é necessária.

Esta reação de hidrólise pode ser conduzida de duas formas: anterior e separadamente à fermentação ou simultaneamente, no mesmo reator. Estas estratégias são denominadas Sacarificação e Fermentação Simultâneas *(Simultaneous Saccharification and Fermentation* – SSF) e a Hidrólise e Fermentação Separadas (*Separated Hydrolysis and Fermentation* – SHF).

A SHF consiste em realizar a fermentação da glicose após a hidrólise enzimática em um tanque separado. As vantagens deste processo são a possibilidade de operar cada reator em suas condições ótimas de pH e temperatura e a possibilidade do reciclo de células na etapa de fermentação. Os custos dos equipamentos do processo, no entanto são mais altos por acontecer em dois reatores distintos, além da possibilidade de ocorrer inibição da hidrólise enzimática por pela concentração de glicose formada (ALBERNAS-CARVAJAL, et al., 2017).

A glicose formada durante a hidrólise do processo SSF é consumida na etapa de fermentação, o que promove um deslocamento do equilíbrio da reação enzimática aumentando a eficiência de sua atividade e gerando mais substrato para a fermentação, além de apresentar custo de investimento menor. Uma desvantagem deste processo é a necessidade de se encontrar uma condição ótima entre as de cada processo individual (ALBERNAS-CARVAJAL, et al., 2017).

FIGUEIREDO (2017) realizou uma simulação da produção industrial do ácido succínico do bagaço de cana avaliando ambas as técnicas. O processo SHF avaliado, estipulou um rendimento na conversão da celulose em glicose de 91.20%, durante 48h de reação, o que resultou em uma produção maior de substrato para a fermentação (FIGUEIREDO, 2017 apud ARIAS et al., 2016). Já o processo SSF considerou o rendimento da hidrólise de 35.77% durante 10h de reação, liberando menos glicose para a fermentação (FIGUEIREDO, 2017 apud BORGES, 2011). Os processos para obtenção destes rendimentos, no entanto, foram distintos. Para a SHF foi necessário conduzir a hidrólise em reatores separados, o que aumentou os custos de investimento e operacionais, além disso, o tempo da fermentação em ambos os casos foi de 29h. Desta forma, a condução da hidrólise em separado da fermentação levou a um tempo de ciclo de 77h por batelada, desconsiderando os tempos de transferência entre os processos, enquanto o processo SSF, teve um tempo de ciclo de 38h.

2.4.2.5 Purificação do ácido succínico

Os processos de purificação de produtos orgânicos sólidos obtidos por fermentação de matéria prima de composição lignocelulósica devem visar à remoção das impurezas carregadas ao longo do processo e dos subprodutos formados na reação, considerando o grau de pureza necessário para a comercialização do produto.

FUNG et al. (2014) e FIGUEIREDO (2017) avaliaram processos industriais de produção do ácido succínico a partir de resíduos de padaria e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente.

Apesar de trabalharem com biomassas de composições distintas, a natureza das impurezas e subprodutos do processo é a mesma. De modo geral, um processo para purificação deve ser capaz de separar as células utilizadas na fermentação, remover fibras e compostos sólidos residuais, compostos orgânicos solubilizados no produto líquido, como açúcares, sais e subprodutos da reação e água à concentração estipulada.

Ambos processos seguiram a mesma lógica de purificação:

- O caldo fermentado foi centrifugado para a remoção das células;
- Em seguida, os compostos orgânicos hidrofóbicos foram removidos em uma coluna de adsorção por carvão ativado, resultando em um caldo clarificado;
- A remoção dos compostos iônicos como minerais, sais e ácidos orgânicos presentes no caldo foi realizada em uma coluna de troca iônica;
- Após a purificação pela remoção destes componentes, o caldo seguiu para evaporação em um tanque de flash para concentrar o caldo;
- O caldo concentrado seguiu para um tanque de cristalização, processo no qual o ácido succínico é cristalizado para obtenção do produto sólido e;
- Por fim o produto sólido deve ser seco, processo que pode ser conduzido com bandejas de secagem com fluxo de ar quente.

Os rendimentos destes processos, além de dependerem dos resultados da fermentação, são afetados pelas etapas do pré tratamento da biomassa utilizada. Por se tratar de um dos maiores gargalos para a produção de produtos de segunda geração, o tópico a seguir trata dos principais processos para a extração de açúcares de biomassas lignocelulósicas.

2.5 Processos de Tratamento do Bagaço de Cana

2.5.1 Resíduos da separação do caldo da cana

O processo inicial de separação do caldo para a produção de etanol de primeira geração tem como principal resíduo o bagaço da cana. Este é um complexo fibroso de substâncias orgânicas, que pode ter diversos usos como a queima direta para a geração de energia ou pela separação de seus componentes de interesse para utilizá-los em outros processos de transformação. A produção de etanol de segunda geração é um exemplo de processo que utiliza componentes de origem lignocelulósica que, depois de separados, podem ser transformados em açúcares fermentescíveis.

Os materiais de composição lignocelulósica podem ser de diversas origens, como resíduos agrícolas, industriais e de alimentos. Estes constituem a maior fonte de carboidratos naturais do planeta e são capazes de se transformar em diversas substâncias de interesse industrial e comercial, desde a queima para a produção de energia até a produção de químicos mais refinados como combustíveis, ácidos orgânicos e polímeros (DIAS, 2008).

2.5.2 Componentes do bagaço de cana

Os principais componentes do bagaço de cana são celulose, hemicelulose e lignina. A composição média encontrada nesta fonte de biomassa varia de 30 a 40% de celulose, 25 a 35% de hemicelulose e em torno de 22% de lignina. Outras substâncias presentes no bagaço são água, compostos orgânicos como proteínas e açúcares livres, minerais e cinzas. A composição exata, no entanto, depende de diversos fatores externos, como condições do clima e do plantio, da idade da biomassa após o corte e do tratamento utilizado, por exemplo (SEIDL et al., 2016; CTBE, 2015).

A celulose é um dos principais componentes de paredes celulares vegetais e confere estabilidade química e mecânica às plantas. Consiste de um polissacarídeo formado por uma cadeia linear de celobiose, um dímero de glicose, com ligações glicosídicas do tipo β – (1-4) dotado de grupos hidroxila que promovem a formação de interações de hidrogênio e Van der Waals, características responsáveis pela capacidade deste polímero formar estruturas cristalinas (SEIDL et al., 2016).

A hemicelulose, é um conjunto de copolímeros ramificados de açúcares de 5 e 6 carbonos, ou seja, pentoses como xilose e arabinose; hexoses, como manose, glicose e galactose e ácidos urônicos. Esta também está presente na parece celular, e pode ser separada em diversos

açúcares de interesse. As estruturas ramificadas dos polissacarídeos não permitem, porém, a formação de estruturas cristalinas, sendo um complexo amorfo (MOOD et al., 2014).

A lignina, por sua vez, também é um polímero natural que constitui uma camada protetora da parede celular e é responsável pela resistência mecânica dos vegetais. Este material é composto por unidades de fenilpropano. Sua estrutura se organiza em uma rede tridimensional amorfa que une o material externo às células formando um compósito com outras possíveis aplicações, incluindo a queima direta para a produção de energia (MOOD, 2014 et al., DIAS 2008).

2.5.3 Processos de pré tratamento e separação lignocelulósica

O pré tratamento envolve uma série de alterações na biomassa de modo a tornar a celulose e a hemicelulose mais susceptíveis à hidrólise enzimática. Existem diversos processos de pré tratamento da biomassa com determinadas especificidades, que são utilizados de acordo com os objetivos do processo e seus principais resultados são:

- Aumento da área superficial e porosidade;
- Modificação da estrutura da lignina;
- Remoção da lignina;
- Despolimerização da hemicelulose;
- Remoção da hemicelulose;
- Redução do grau de cristalinidade da celulose.

A figura 14 esquematiza a estrutura do complexo antes e depois de sofrer o pré tratamento.

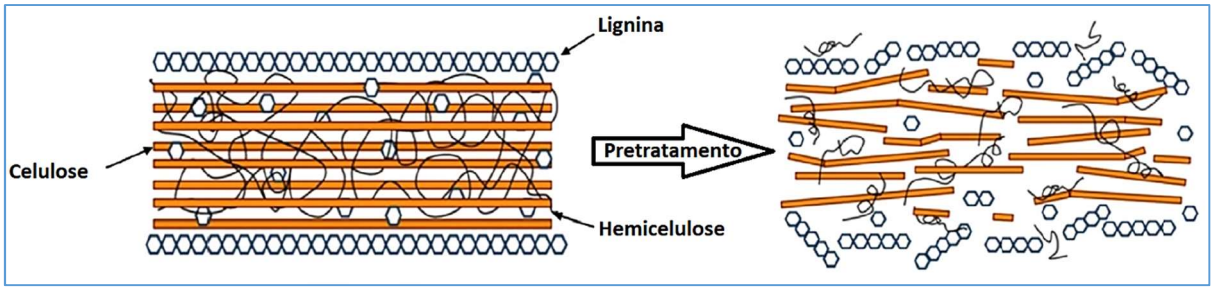


Figura 14: Esquema de pré tratamento de material lignocelulósico (Adaptado de MOOD et al., 2014)

O desenvolvimento de tecnologias eficientes de pré tratamento deste tipo de biomassa é um dos principais desafios da indústria de segunda geração. No caso ideal, há uma mínima produção de inibidores de fermentação, com máxima disponibilidade do composto de interesse em um processo economicamente viável (HARMSEN et al., 2010).

Os diversos tipos de tratamento podem ser de natureza física, química, físico-química ou biológica. A seguir, uma breve descrição dos principais processos de cada tipo é apresentada.

2.5.4 Pré tratamentos físicos

O objetivo do pré tratamento físico é, basicamente, aumentar a área superficial e reduzir o tamanho das partículas da biomassa. Estes processos podem ocorrer por abrasão mecânica, variações de temperatura ou por incidência de radiação.

O processo inicial de tratamento é por moagem, que é realizado em moinhos de bolas ou de rolos, seguido de trituração ou picotagem do material, chegando a tamanhos de partícula das ordens de 10 a 30 mm e de 0,2 a 2,0 mm, respectivamente (MOOD et al., 2014).

Além do tratamento mecânico, outros processos possíveis são por extrusão, no qual o material é misturado, passa por altas temperaturas em altas taxas de cisalhamento, promovendo sua alteração físico-química; por incidência de micro-ondas, que promove a degradação e remoção de lignina e celulose; ou ainda por congelamento, técnica mais recente que promove o aumento da digestibilidade enzimática dos componentes do bagaço (MOOD et al., 2014).

2.5.5 Pré Tratamentos Químicos

A tecnologia de separação de componentes da biomassa lignocelulósica mais difundida é o tratamento ácido. O ácido é empregado para hidrolisar polissacarídeos (hemiceluloses) a monossacarídeos e tornar a celulose mais susceptível à ação enzimática. Pode ser realizado com ácido concentrado ou diluído. O primeiro se apresenta mais econômico por trabalhar a baixas temperaturas e fornecer altos rendimentos em monossacarídeos, no entanto, promove um ambiente corrosivo e a degradação dos monossacarídeos produzindo inibidores de fermentação como furfural (HARMSEN et al.,2010).

Tratar a biomassa com ácido diluído requer temperaturas mais altas, que variam de 120 a 220°C. Este processo, porém, cria um ambiente menos corrosivo, menor formação de compostos inibidores de fermentação e, industrialmente é o mais atrativo. Os ácidos mais comuns para estes processos são H_2SO_4 e HCl, em concentrações que podem variar de 1 a 4% em volume (HARMSEN et al.,2010, SEIDL et al.,2016).

SRITRAKUL et al., (2016) conduziram um planejamento experimental para medir as condições de bagaço de cana com ácido diluído que resultava em um maior rendimento em açúcares. Foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico em concentrações de 0 (controle), 1, 2, 3 e 4% v/v. O material foi embebido na solução ácida em proporção de 10% m/v e aquecida a 121°C em períodos de 30, 60 e 90 minutos. Os processos mais eficientes em remoção de

hemicelulose da matriz foram os com concentrações de 2 e 3% de H_2SO_4 em 90 minutos de residência, o que resultou em 12.1% em massa de hemicelulose presente na fração sólida restante. Na parte líquida, o pre hidrolisado, apresentou recuperação de até 83% de açúcares, incluindo glicose, xilose, arabinose e galactose, nas mesmas condições. Foi observado, também, que na concentração de 4% de H_2SO_4 houve diminuição no rendimento de celulose (de 55.3 para 52.1% v/v) e um aumento na concentração de inibidores como ácido acético (de 5.1 para 10.5g/L), HMF (de 55.0 para 104,0 mg/L) e de furfural (de 1041 para 1479 mg/L), o que indica uma possível degradação da celulose.

O processo alcalino é largamente utilizado por conta de sua eficiente remoção de lignina, grupos acetil e ácidos urônicos, liberando a celulose para ação enzimática. Geralmente são empregados hidróxidos de sódio ou cálcio em condições mais brandas que a hidrólise ácida, o que promove menor formação de inibidores e previne a condensação da lignina. Apesar de operar a temperaturas mais baixas e não requerer reatores complexos este processo tem um tempo de residência que pode levar de horas até dias, e torna necessária a neutralização do meio e remoção de sais inorgânicos formados (MOOD et al., 2014; SEIDL et al., 2016).

MARYANA et al. (2013) investigaram sobre o tratamento alcalino do bagaço de cana. O bagaço foi inicialmente lavado, seco e moído. 250 g do bagaço foram tratadas em reator de 12 L, adicionando-se 3 L de solução de NaOH a concentrações que variaram entre 1 e 2N. O reator foi aquecido a 100°C e os tempos de residência analisados foram de 15, 30 e 45 minutos para a concentração 1N e 40 minutos para 2N. A maior remoção de lignina ocorreu no experimento a 1N e 30 minutos, com uma redução de 59.1% em relação ao valor original. Em termos de celulose, neste ponto experimental, foi observado um aumento de 39,9% em relação ao original.

Outros processos químicos mais específicos, porém comuns incluem tratamento com líquido iônico, o qual é composto por sais orgânicos capazes de dissolver a lignina e a celulose simultaneamente, degradando o complexo lignocelulósico; o processo *Organosolv* que emprega solventes orgânicos como metanol, etanol, acetona, etileno, etc. para a degradação das ligações internas da lignina e das hemiceluloses, gerando celulose e lignina recuperável de alta pureza; e ainda, a ozonólise, que também apresenta alta eficiência na degradação de lignina e hemicelulose, no entanto apresenta altos custos devido à quantidade necessária de gás ozônio (MOOD et al., 2014; SEIDL et al., 2016).

2.5.6 Pré Tratamentos Físico Químicos

Existem tratamentos que combinam modificações físicas e químicas na substância para obter resultados específicos. O processo físico-químico mais difundido é a explosão a vapor, também chamado de auto-hidrólise. Neste processo, vapor saturado de alta pressão é injetado no tanque com a biomassa a temperaturas da faixa de 160 a 260°C, seguido de uma descompressão repentina, que promove a degradação de hemicelulose e ruptura da matriz de lignina. Apesar de não utilizar compostos químicos e menos água que outros processos, promove a degradação de monossacarídeos e apresenta altos custos para a produção de vapor e de compra de equipamentos (HARMSEN et al.,2010).

Outros processos análogos à explosão à vapor são a Explosão de Fibra por Amônia (*Ammonia Fiber Explosion – AFEX*) e a explosão por CO_2. Ambos injetam as substâncias na biomassa em altas temperaturas e pressões, seguido de descompressão repentina. O primeiro, trabalha com a adição de 1 a 2 Kg de amônia por Kg de biomassa a 90°C por 30 min, removendo parte da lignina e celulose, ao mesmo tempo que reduz a cristalinidade da celulose. No processo de explosão por CO_2, ocorre ainda a formação de ácido carbônico, que aumenta a taxa de hidrólise, no entanto, apresenta rendimentos inferiores à explosão a vapor e à AFEX, assim como custos superiores ao da hidrólise ácida (HARMSEN et al.,2010).

2.5.7 Processos biológicos

Existem ainda os processos biológicos que utilizam enzimas específicas para a remoção de cada componente do bagaço. Duas grandes vantagens deste tipo de processo são a alta especificidade das reações enzimáticas e ser ambientalmente mais correto que os processos químicos. Apresenta, também, baixo custo de utilidades e equipamentos, visto que ocorre em temperaturas próximas à ambiente. Pontos negativos deste tratamento são o alto custo das enzimas, longos tempos de incubação e baixas produtividades. Além disso, a alta sensibilidade a inibições das enzimas e a baixa eficiência em remoção de lignina o tornam pouco atrativo industrialmente (SEIDL et al., 2016).

2.5.7 Considerações

O pré tratamento da biomassa de composição lignocelulósica é uma das etapas mais críticas para os processos de segunda geração. A escolha de cada processo impacta diretamente nos custos fixos e operacionais do projeto, visto que determina a necessidade de processos de separação e purificação do composto desejado e o uso de outras substâncias para adequar a biomassa aos processos de hidrólise enzimática e fermentação.

Para aumentar a eficiência em um componente específico ou melhorar os indicadores econômicos e ambientais do processo, mais de um tratamento pode ser aplicado. Para o isolamento da celulose, para processos como de produção de etanol de segunda geração ou da produção do ácido succínico pela fermentação da glicose, o tratamento ácido diluído pode ser combinado com o alcalino. Desta forma, a hemicelulose e a lignina são removidas respectivamente liberando a celulose para o ataque enzimático.

3. METODOLOGIA

3.1 Modelagem do Processo

Para avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo, foi realizada uma modelagem no SPD. Este *software* é utilizado para a engenharia de processos químicos e bioquímicos, e permite a modelagem, otimização e integração de processos, assim como a avaliação econômica e de impactos ambientais. Para isso, conta com módulos específicos para inserção de dados técnicos, financeiros e laborais relativos às mais de 140 operações unitárias que possui em sua base (INTELLIGEN, 2016).

O simulador possui uma interface gráfica detalhada para facilitar a compreensão do projeto e faz integração com outros softwares comerciais, como o Microsoft Excel e AutoCAD, para exportação de dados de correntes e equipamentos, assim como dos relatórios analíticos que gera automaticamente após os balanços de massa e energia (INTELLIGEN, 2016).

Um ramo que usualmente adota o SPD é a modelagem de bioprocessos. O simulador conta com diversos equipamentos específicos para reações de fermentação com modelos comuns de cinética bioquímica, reatores de propagação microbiana e equipamentos específicos para separação de células (INTELLIGEN, 2016).

Apesar de não apresentar recursos avançados para instrumentação e controle de processos, o simulador considera o controle intrinsecamente em cada equipamento, estimando o custo de instrumentação pela multiplicação do investimento de cada equipamento por um fator interno do programa (FIGUEIREDO, 2017).

Alguns trabalhos notórios da literatura utilizam o SPD para a simulação de bioprocessos e biorrefinarias. FIGUEIREDO (2017) modelou a produção do ácido bio-succínico pela fermentação de açúcares do bagaço de cana com a *A. succinogenes* em quatro cenários, utilizando diferentes estratégias de fermentação e captação de CO2. DIAS et al. (2012) utilizaram o simulador como ferramenta auxiliar na modelagem da produção integrada de etanol de cana-de-açúcar de primeira e segunda geração com cogeração de energia e eletricidade; CINELLI (2017) modelou uma produção de etanol de primeira geração como caso base para a avaliação de processos de purificação do álcool por pervaporação e destilação por membranas.

A modelagem deste processo levou em consideração os principais processos de obtenção dos componentes da fermentação alcoólica e succínica, assim como seus produtos e efluentes.

A planta contém 5 seções de acordo com as principais atividades desempenhadas:

- Seção de tratamento do caldo de cana, pela separação do bagaço e adequação físico-química do caldo;
- Seção de produção de etanol, que engloba a fermentação, destilação e captura do CO_2;
- Seção de tratamento do bagaço de cana para a obtenção dos açúcares destinados à produção do ácido succínico;
- Seção de produção do ácido succínico, pela fermentação dos açúcares do bagaço e purificação do ácido;
- Seção de precipitação e secagem de resíduo lignocelulósico, que determina a quantidade que sobra do bagaço para queima e cogeração de energia.

Serão avaliados dois cenários da planta: o primeiro é o processo de produção de etanol a partir do caldo da cana-de-açúcar e o a produção do ácido succínico utilizando o CO_2 gerado na fermentação alcoólica e os açúcares extraídos do bagaço de cana, caracterizando uma produção de ácido succínico de segunda geração. O segundo cenário considera a integração da fonte de açúcar para a produção do ácido visando o consumo total do CO_2 produzido na fermentação alcoólica. Desta forma, parte da corrente de caldo de cana tratado será desviada da fermentação alcoólica para a fermentação succínica.

Os resultados obtidos com a simulação referentes ao balanço material e energético do processo e o dimensionamento dos equipamentos da planta serão utilizados para fazer a avaliação técnica e econômica do processo.

No capítulo 4 todas as operações realizadas no simulador com partes ilustrativas do fluxograma do processo serão apresentadas, e as descrições dos comandos programados em cada equipamento, descritas no Apêndice D. Os fluxogramas completos das plantas se encontram no Apêndice A.

3.2 Premissas e Metodologia para Avaliação Econômica

Nesta seção a metodologia utilizada para a avaliação econômica, assim como as premissas assumidas no projeto, são apresentadas.

3.2.1 Premissas adotadas para avaliação do projeto

Para avaliar o projeto algumas premissas foram assumidas em relação a parâmetros operacionais:

- Tempo anual de operação da planta de 220 dias;
- Tempo de vida do projeto de 10 anos a partir da partida da planta;
- Tempo de construção de 2 anos;
- Tempo de Startup de 1 ano operando em metade da capacidade;
- Taxa de inflação anual de 4.25% (EBC, 2019);
- Alíquota do imposto descontado de 34% sobre o lucro operacional após depreciação (MDIC, 2013);
- Cotação do dólar: US$1.00 = R$4.00.
- Custo do microrganismo *A. succinogenes* adotado de 10% dos custos operacionais da produção de ácido succínico (FIGUEIREDO, 2017).
- Os custos dos insumos e utilidades foram extraídos de páginas da *internet* de comerciantes de produtos químicos para indústria e concessionárias de água e energia da região sudeste do Brasil;
- Os custos das soluções diluídas foram estimados por cálculo de diluição com a substância pura em água (ex.: NaOH (1M) teve o custo estimado pelos valores do NaOH sólido e água em suas devidas proporções).
- O preço de venda do etanol hidratado e ácido succínico adotados foram de US$0.64 por US$2.25 por Kg.

Os valores dos custos dos insumos e utilidades se encontram no Apêndice C.

3.2.2 Indicadores de viabilidade econômica

Com intuito de avaliar a rentabilidade dos projetos, os resultados das vendas dos produtos frente aos custos operacionais e de investimento dos processos foram analisados. Esta análise econômica preliminar visa a obtenção de indicadores de sucesso do investimento como o tempo de *Payback* a Taxa Interna de Retorno (TIR) e o Valor Presente Líquido (VPL).

O tempo de *Payback* é uma medida do tempo necessário para o investimento total de capital ser compensado pelo lucro líquido médio anual (LMA). A equação 7 mostra a fórmula para o cálculo deste indicador (PERRY, 2016).

$$Payback = \frac{Investimento}{LMA} \qquad \text{Eq. 7}$$

O VPL indica o valor do projeto ao final do horizonte projetado. Um VPL positivo, indica que o investimento gerou lucros e foi bem-sucedido, e um negativo indica perda do dinheiro investido. Este indicador pode ser obtido com a razão do somatório dos fluxos de caixa (FC) pela Taxa Mínima de Atratividade (TMA) ao longo do período. A TMA é a taxa mínima para que o investimento seja atrativo em relação a outros investimentos com menor risco. A equação 8 apresenta a fórmula deste indicador (PERRY, 2016).

$$VPL = \sum_{t=1}^{n} \frac{FC}{(1 + TMA)^t} \qquad \text{Eq. 8}$$

Na qual t é o tempo do horizonte do projeto.

A TIR é uma taxa de desconto, na qual o valor presente das receitas é igual ao valor presente do investimento. Este indicador permite a tomada de decisões em relação a investimentos em outros projetos, incluindo a simples aplicação do dinheiro em investimentos financeiros, como em bancos. Para esta avaliação ela é comparada com a TMA, caso a TIR seja maior que a TMA, pode-se considerar o investimento rentável. Nesta análise foi considerado um valor de 10% para a TMA. A TIR, então, pode ser calculada no ponto em que o VPL se iguala a zero, como descreve a equação 9 (SOUZA, 2007).

$$VPL = 0 \; = \sum_{t=1}^{n} \frac{FC}{(1 + TIR)^t} \qquad \text{Eq. 9}$$

3.2.3 Fluxo de Caixa

Estes indicadores são calculados com base nos fluxos de caixa (FC_i) dos exercícios anuais da planta. Para calcular os fluxos de caixa, basicamente desconta-se da receita anual de vendas os custos operacionais da produção e despesas com depreciação, impostos e amortização de dívidas de investimento. O fluxo de caixa anual é calculado DRE de cada ano. A tabela 2 exemplifica as etapas do cálculo.

Tabela 2: Demonstrativo de Resultados do Exercício (DRE) (Elaboração própria)

DRE: Ano I	Valor (US$)
Receita de vendas	
Custos operacionais	
EBITDA	= Receitas - Custos operacionais
Depreciação	
EBIT	= EBITDA - Depreciação
Impostos	= EBIT*Alíquota
FC_i (Resultado)	= EBIT - Impostos

Para a análise do investimento, os fluxos de caixa são projetados desde o ano do início da construção da planta até o último ano do horizonte de operação do projeto. No capítulo 5 os resultados dos fluxos de caixa das plantas são discutidos e as planilhas completas utilizadas para seu cálculo se encontram no Apêndice B.

Os resultados intermediários servem de informação sobre os lucros da planta antes dos descontos de depreciação, amortização de dívidas e impostos. O EBITDA (*Earns Before Interest, Taxes, Depreciation and Ammortization*) reflete o lucro operacional da planta sem descontar a depreciação, dividendos de lucros de acionistas, impostos e amortização de dívida. Serve para entender a *performance* da planta em relação à apenas a receita de vendas e os custos operacionais. Para entender como os resultados da planta podem ser afetados por custos de capital, como pagamento de dívidas, o EBIT (*Earns Before Interest and Taxes*) reflete os lucros antes dos descontos de impostos.

3.2.4 Estimativa do investimento de capital e depreciação

Com os dados de dimensionamento do simulador é possível obter os valores de aquisição dos equipamentos da planta, em dólares americanos (US$), trazidos a presente para o ano de 2019 e considerando a compra no local da instalação, ou seja, sem frete (*Free on Board – FOB*).

A partir do custo total de equipamentos, a estimativa total do investimento inicial da planta é feita levando em consideração os custos adicionais para a construção. De modo geral o investimento deve considerar os custos de instalação dos equipamentos e itens auxiliares da planta, instalações prediais e preparo do terreno (Custos diretos), assim como os custos de engenharia da planta (Custos indiretos), as despesas com a empresa construtora (Custos com contratantes) e investimento em capital de giro e *Startup* para o início da operação da planta (PERRY, 2007; PERLINGEIRO, 2005). Os fatores utilizados são descritos na tabela 3.

Tabela 3: Fatores para estimativa de investimento inicial (Adaptado de PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, 7th ed.)

Serviço	Fator	Serviço	Fator	Serviço	Fator
Instalação	0.39	Prédios	0.26	Contratante	0.09
Tubulação	0.3	Pátio	0.08	Construção	0.35
Instrumentação	0.13	*Facilities*	0.48	Contingência	0.39
Isolamento	0.15	Engenharia	0.35	Giro	0.15
Inst. Elétrica	0.08			*Startup*	0.1

Desta forma o investimento inicial total é obtido somando o valor dos equipamentos (VE) ao produto deste valor pela soma dos fatores (F_i), como segue na equação 10.

$$Investimento\ total = VE * (1 + \sum F_i) \qquad \text{Eq. 10}$$

Para representar a depreciação dos ativos do projeto, os foram utilizados fatores sobre os itens do investimento direto. Este fator para os todos os itens foi considerado 10% do investimento inicial, exceto para Prédios e *Facilities*, que foi considerado 4%. Este valor de depreciação é considerado como uma saída nos fluxos de caixa anuais.

3.2.5 Composição dos custos operacionais

Os custos de operação da planta foram compostos levando em consideração os valores gastos com matérias primas, utilidades, tratamento de resíduos e insumos para equipamento, considerados custos variáveis de acordo com a capacidade operacional, e os custos fixos com mão de obra, manutenção da planta e laboratórios de controle de qualidade e pesquisa.

Os custos com matérias primas, insumos de equipamentos e utilidades são calculados pelos balanços do simulador. Os insumos de equipamentos considerados foram as resinas da

centrífuca *Centritech* e da coluna de troca iônica e o recheio da coluna de adsorção por carvão ativado. Os custos unitários de cada insumo são detalhados no Apêndice C.

O resíduo a ser tratado considerado foi a vinhaça. De acordo com CINELLI (2017), este resíduo deve ser encaminhado para tratamento para utilização como fertilizante agrícola. Assumindo a responsabilidade por esta destinação, o custo da logística que inclui o transporte e aplicação da vinhaça pode ser estimado em R$6,00 por m³, resultando em US$1,50, na cotação atual.

Para mão de obra foi considerado o valor médio de custo com trabalhadores da indústria química no Brasil de US$ 5.037,00 mensais. No simulador, este dado foi inserido como US$29.00 por hora de trabalho (PETRONOTÍCIAS, 2018).

Por fim, o custo anual de manutenção foi definido como 3,5% do valor total depreciável da planta (PERRY, 7th ed.).

No capítulo a seguir será apresentada a simulação e resultados parciais dos processos, seguido do capítulo de avaliação econômica que utiliza a metodologia e premissas descrita neste capítulo para avaliar a rentabilidade do projeto.

4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

4.1 Produção de Etanol

A simulação do processo se inicia com o processo de produção de etanol. Nesta seção serão definidas todas as operações realizadas para a produção do etanol, desde a definição dos principais componentes e misturas até a destilação do álcool.

4.1.1 Definição dos componentes puros e misturas

A planta inicia-se pela recepção da cana-de-açúcar nas moendas para a separação do caldo do bagaço. Para isso, o primeiro passo foi definir os componentes puros e as misturas utilizadas nesta seção do projeto. A cana de açúcar foi definida como uma mistura de componentes de acordo com sua composição média na chegada à usina, que incluem açúcares, fibras, minerais e água. A tabela 4 mostra a proporção dos componentes utilizados na definição da cana.

Tabela 4: Composição da cana-de-açúcar (DIAS, 2008)

Componente	Fração mássica (%)
Sacarose	13,30
Bagaço	11,92
Açúcares redutores	0,62
Minerais	0,20
Impurezas	1,79
Terra	0,60
Água	71,57

O bagaço foi definido, por sua vez, como uma mistura separada para ser tratado no processo de produção do ácido succínico, e foi definida com base nos dados utilizados pela Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB), do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE, 2015). Sua composição está na tabela 5.

Tabela 5: Composição do Bagaço de Cana (CTBE, 2015)

Componente	Fração mássica (%)
Celulose	43,38
Hemicelulose	25,63
Lignina	23,24
Extratos orgânicos	4,82
Cinzas	2,93

Dos açúcares livres presentes na cana, a sacarose já é disponibilizada na biblioteca de componentes puros do simulador, já os açúcares redutores foram definidos como componente hipotético d-glicose, ou dextrose, com base nas propriedades da glicose.

As impurezas contidas na cana-de-açúcar compreendem diversos compostos, como sais, ácidos orgânicos e inorgânicos, aminoácidos, proteínas, amido, gomas ceras, graxas e corantes. Para a simulação foi considerado, porém, que as impurezas compreendiam apenas os sais e ácidos. Para sua representação foram criados dois componentes puros: Sais de potássio, criado com base nas propriedades do KCl, com fração mássica de 0,89% na cana e o ácido aconítico, baseando-se nas propriedades do ácido cítrico, e uma presença de 0,90% em massa.

Os minerais foram definidos como um componente hipotético com as propriedades do óxido de potássio, K_2O, por apresentar a maior composição entre o conjunto de minerais naturalmente presentes na cana. A terra foi definida também como um composto hipotético, baseado no óxido de silício, SiO_2 (DIAS 2008).

4.1.2 Extração do Caldo e Separação do Bagaço

O caso base deste processo se baseia em em uma biorrefinaria de grande porte que processa 12000 toneladas de cana-de-açúcar por dia, com um período de campanha de 220 dias por ano (DIAS, 2008; MDIC, 2013).

O primeiro processo é a moagem da cana para remoção do bagaço. Esta operação, no entanto, não faz parte da biblioteca do SPD, e teve de ser definida como um divisor de correntes genérico. O equipamento inicia com carga das moendas com a corrente de cana, a 500 t/h e a de água de lavagem, a uma vazão de 140 t/h. Este equipamento funciona como um split dos componentes das correntes. A eficiência de remoção das fibras do bagaço foi definida como 99,5%, e da terra, 70%, removidos na corrente de fundo, já em relação aos açúcares, foi definida a recuperação de 97.5% na corrente de topo. Foi especificado ainda, o consumo de 16 kWh/ton de cana processada para o acionamento das moendas (DIAS, 2012 apud ENSINAS, 2007).

Em seguida, o caldo passa por uma operação de remoção de fibras e terra residuais, com um hidrociclone, trabalhando com uma eficiência de remoção de 82,1% para estes componentes. A concentração de partículas no fundo considerada foi de 66%.

Para adequar melhor o caldo para a etapa de clarificação, a etapa de calagem adiciona sais ao meio para promover uma melhor coagulação e decantação das partículas sólidas. Antes desta etapa o caldo é aquecido a 70°C e alimentado no vaso de calagem, onde ocorre a adição de solução de H3PO4 a 85% (m/m) e leite de cal 5 °Bé, solução de CaO em água com 4,43% em peso (SUCRANA, 2009). As duas soluções foram definidas como misturas: o ácido, naturalmente contendo 85% em massa de H3PO4 em água, e, como o CaO em contato com a água forma $Ca(OH)_2$, que participa da reação de calagem, a mistura foi definida usando 5,853% de $Ca(OH)_2$, ao invés de CaO.

As quantidades destes componentes na alimentação do vaso de calagem foram de 212Kg/h da solução ácida e 9.57 t/h da base. Neste tanque, foi considerado que estas substâncias reagem para formar um sal, que seria o composto de interesse para a clarificação, de acordo com a equação 11 (DIAS, 2008):

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO4)_2 + 6H_2O \qquad \text{Eq.11}$$

Esta reação teve o rendimento considerado de 100%, e a figura 15 mostra o fluxograma das etapas da moenda até a calagem.

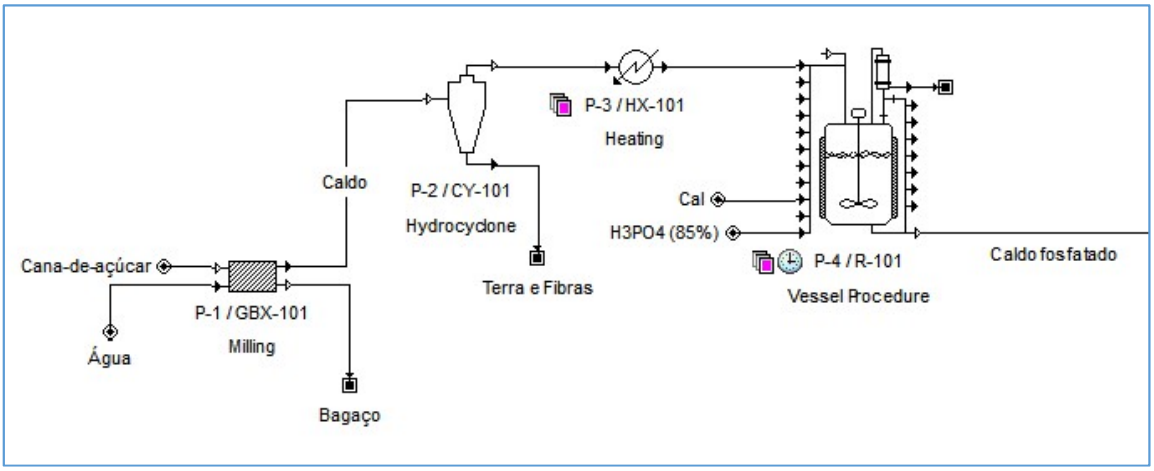


Figura 15: Extração do caldo, remoção de terra, aquecimento e calagem. Elaboração no SPD

Após a calagem, o caldo é pressurizado a 2,5 bar e aquecido a 105°C para entrar no processo de desaeração. Este processo remove bolhas de ar que dificultam a clarificação, e por

vez, retira uma certa quantidade de umidade do meio. Para isso, foi utilizado um tanque de Flash atmosférico, para remoção de 10% de água na fase vapor.

No clarificador, ocorre a formação da lama com todo o conteúdo de terra e sais de cálcio precipitados, minerais, e as fibras residuais. Foi considerada também a perda de 1% do total de açúcares presentes no caldo, que são degradados e arrastados junto ao lodo (DIAS, 2008). Em seguida, ocorre a filtração do lodo reciclado para recuperação de açúcares. Foi utilizada uma vazão de água de lavagem de 150% em relação à vazão de lodo e considerada umidade de 40% na torta, com a remoção de 100% de terras, fibras e sais precipitados (DIAS, 2008).

Após a clarificação o caldo deve ainda passar pelas etapas de concentração e esterilização. Inicialmente um divisor de correntes separa o fluxo de caldo clarificado em 58% para a esterilização e 42% para a concentração. A esterilização acontece com um aquecimento da corrente até 130°C. Para a concentração foi utilizado um evaporador de múltiplo efeito com 3 efeitos, com a temperatura de saída do último efeito estipulada em 115,5°C e a concentração do caldo de 65% em massa de sacarose (DIAS et al., 2010). As operações acontecem em paralelo e, em seguida as duas correntes seguem para um misturador, levando a concentração final de sacarose a 22% em massa, adequada para a fermentação alcoólica. A figura 16 mostra as etapas após a calagem do caldo até o final de seu tratamento.

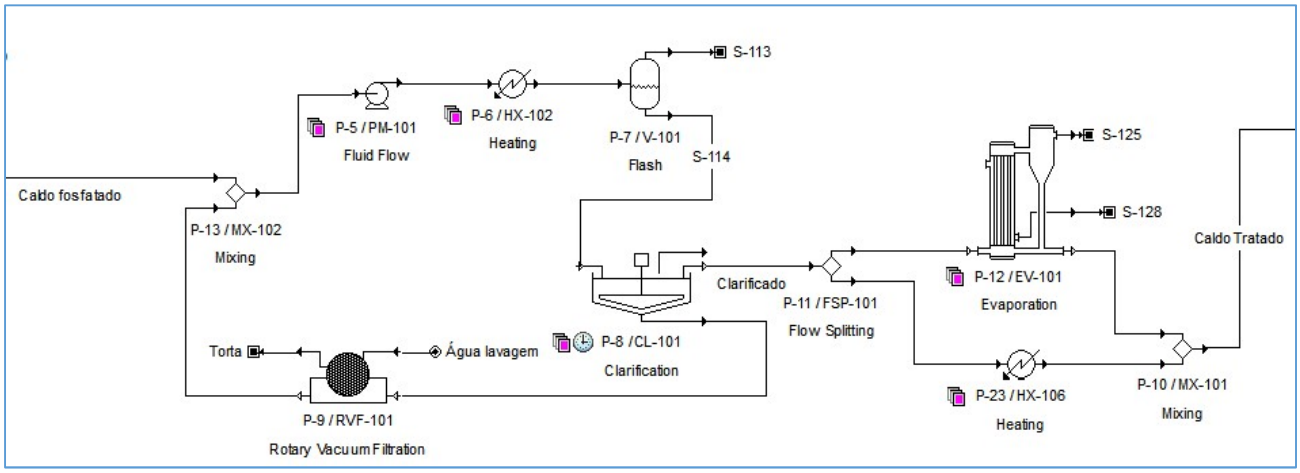


Figura 6: Clarificação, filtração, esterilização e concentração do caldo fosfatado. Elaboração no SPD.

4.1.3 Fermentação Alcoólica

Mesmo com o caldo contendo a fração adequada de sacarose para a fermentação, é necessário resfria-lo até a temperatura do meio reacional. Para isto, o caldo passa por um resfriador, que utiliza água gelada (Tin = 5°C; Tout = 10°C) para diminuir a temperatura até 28°C.

A fermentação ocorre em um fermentador, em regime batelada, disponível no simulador com as operações adequadas a processos fermentativos. As operações realizadas por este equipamento são TRANSFER IN-1, que recebe o caldo na dorna; TRANSFER IN-2, carregando o vaso com o creme de levedura; FERMENT-1, que leva em consideração a reação estequiométrica de produção do álcool e subprodutos, assim como a agitação do meio; PURGE-1 para remover o CO_2 que se acumula no vaso após o processo; e a operação TRANSFER OUT-1 para a remoção dos produtos líquidos.

A tabela 6 mostra os parâmetros utilizados no *scheduling* para a sincronização das operações em batelada.

Tabela 6: Tempo de operações da fermentação batelada

Operação[1]	Tempo	Início
TRANSFER IN-1	1,0h	Início da batelada
TRANSFER IN-2	1,0h	Início da batelada
FERMENT-1	8,0h	Após *TRANSFER IN-2*
PURGE-1	8,0h	Durante *TRANSFER IN-2*
TRANSFER OUT-1	2,0h	Após *FERMENT-1*

A sacarose, no meio fermentativo, sofre uma sequência de reações, incluindo a produção de glicose e de subprodutos, além da produção do etanol. Neste processo, foram modeladas de acordo com seus coeficientes estequiométricos e seus respectivos rendimentos, como mostra a tabela 7 (CINELLI, 2017).

[1] As descrições das ações desempenhadas por cada operação se encontram no Apêndice D.

Tabela 8: Reações da fermentação alcoólica (CINELLI, 2017)

Reação		Rendimento
90 Sacarose + 5 H_2SO_4 + 5H_2O → 10 Ác. Acético + 85 Glicerol + 5 Ác. Succínico	(Eq. 12)	4.1%
100 Sacarose → 43,87 CO_2 + 17.95 H_2O + 38.18 Levedura	(Eq. 13)	6.9%
Sacarose + H_2O → 2 Glicose	(Eq. 14)	100%
1 Glicose → 2 Etanol + 2 CO_2	(Eq. 15)	89%

As leveduras utilizadas na fermentação, foram consideradas provindas de um tanque de mistura que contém inicialmente uma massa destas células, considerado na fase exponencial de crescimento. Neste tanque ocorre a adição de solução de ácido sulfúrico 500 ppm, visto que, após os ciclos fermentativos, a corrente líquida passa por uma centrífuga, que faz a separação de 94% das leveduras e as recicla para este tanque. A adição do ácido é capaz de reativar a atividade metabólica da *S. cerevisae*, tornando possível sua reutilização em outro ciclo fermentativo.

O fermentador foi considerado um vaso fechado com uma válvula de alívio à pressão atmosférica, no entanto, o CO_2 que é produzido na fermentação, não é expelido completamente após cada batelada, logo foi necessário programar uma operação de purga a vácuo, com pressão mínima de 0,15 bar, que remove completamente o CO_2 e o vapor de etanol.

Os gases são alimentados em uma coluna de absorção que trabalha com uma vazão de água de 13.36 t/h para absorver o componente etanol da fase vapor, resultando em uma corrente com 98% de CO_2, que é enviada para armazenamento para ser utilizada no processo do ácido succínico. O gás, então é comprimido a 5 bar e armazenado em um tanque para posterior utilização na fermentação succínica.

Os produtos líquidos, que constituem o vinho, são encaminhados para uma centrífuga de placas cônicas, apropriada para separação de leveduras. Foi estabelecida uma eficiência de sedimentação de 70%, remoção de 94% da massa de leveduras e concentração de 565 g/L de sólidos no fundo, que são encaminhadas para o tanque de armazenamento, fechando o ciclo de reativação. A figura 17 mostra o processo de fermentação alcoólica até produção do vinho para destilação, que contém cerca de 10% em massa de etanol.

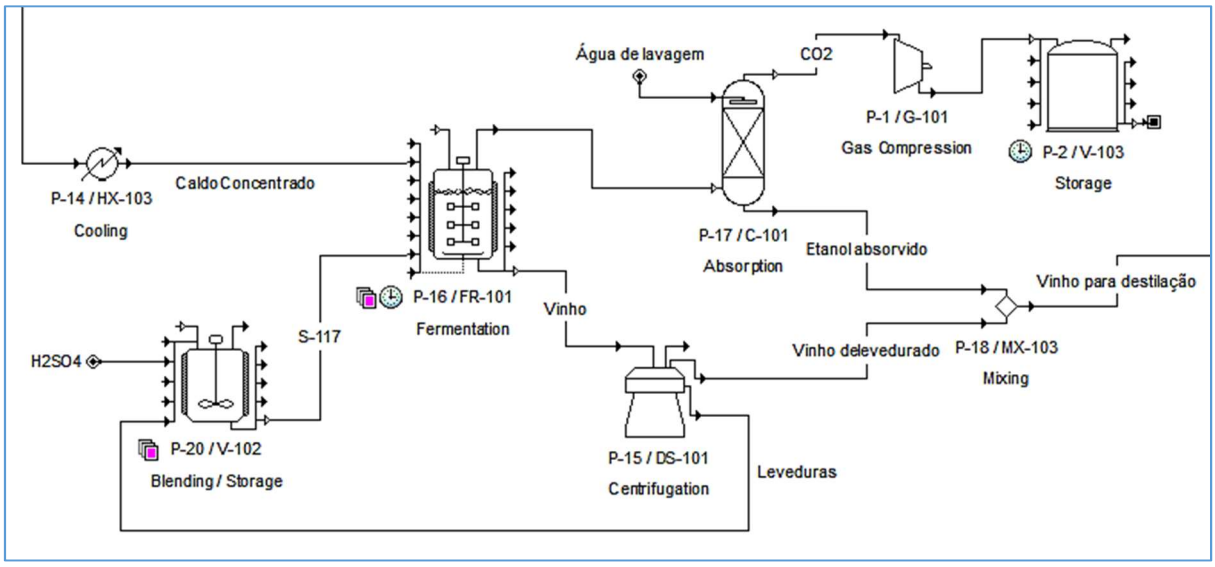


Figura 17: Fermentação alcoólica. Elaborado no SPD.

4.1.4 Destilação

O vinho com 10.29% em massa de etanol é, então encaminhado para a destilação. Esta seção foi modelada utilizando dois trocadores de calor para integração energética das correntes de entrada e saída das duas colunas utilizadas (CINELLI, 2017). A configuração usual da destilação consiste de 5 colunas: A, A1 e D, que são acopladas verticalmente e foram representadas pela coluna C-102; e a B1 e B acopladas, da mesma forma, para a retificação da solução alcoólica, representada pela coluna C-103.

O primeiro trocador de calor integra a corrente de vinho com a saída do etanol hidratado. O objetivo foi aquecer a corrente fria a 50°C, utilizando um trocador casco-tubo, contracorrente, com coeficiente de troca térmica de 1500 $Watt.m^{-2}.K^{-1}$. O segundo, integra a corrente do vinho com a corrente de vinhaça que sai do fundo da segunda coluna, para atingir a temperatura de 80°C, com os mesmos parâmetros do anterior.

As colunas foram programadas no modo *Shortcut*, que faz os cálculos de separação utilizando apenas o balanço material, com a fração mássica dos componentes chave leve e chave pesada no destilado. Ambas consideraram a fração de etanol no fundo (x_{BEtOH}) a 0,5. Para o dimensionamento das colunas o simulador utiliza a volatilidade relativa (α_{12}) entre as componentes chaves. A figura 18 representa a variação deste parâmetro do etanol (1) na água (2) de acordo com a fração mássica do etanol (x_1), à pressão constante de 1.013 bar (LIU et al., 2012).

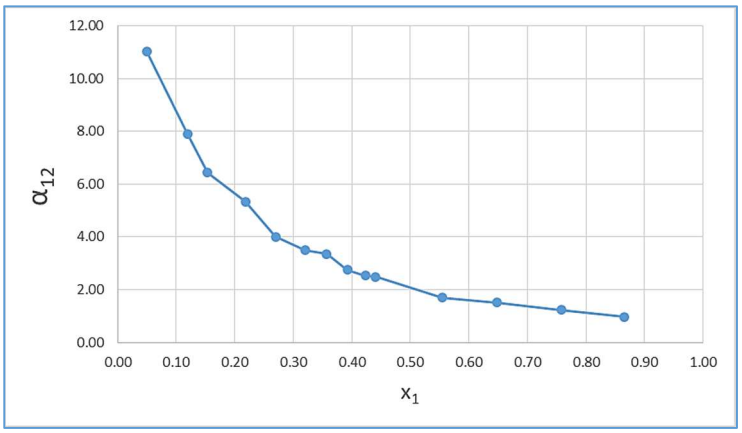


Figura 18: Volatilidade relativa do etanol (1) em relação à água (2). Adaptado de LIU et al., 2012

A corrente de vinho delevedurado chega à primeira coluna de destilação com 10,29% em massa de etanol, que opera com refervedor a 105°C e condensador a 88°C, elevando o teor alcoólico a 40.02% no destilado. A segunda opera com refervedor a 100°C e condensador a 78.3 °C para elevar a fração do álcool a 92,8% no destilado final. As volatilidades relativas foram α_{12} = 8.37 na primeira coluna e α_{12} = 2.51 na segunda. A figura 19 mostra o fluxograma da seção de destilação.

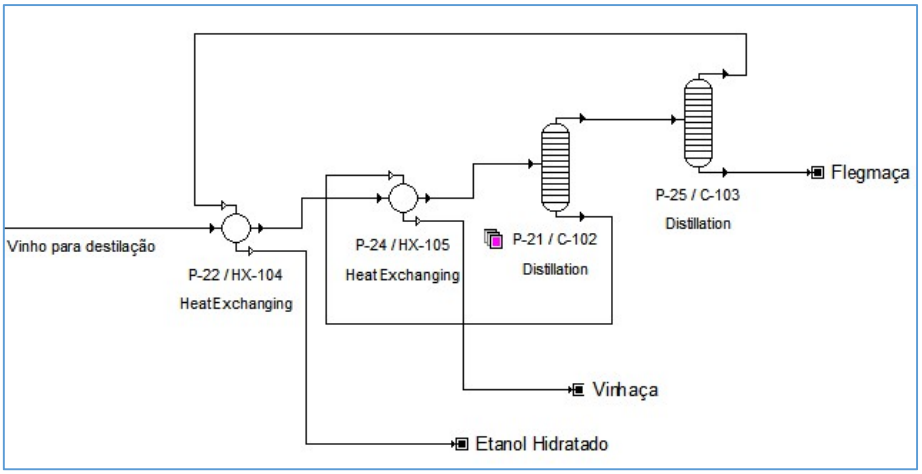


Figura 19: Fluxograma da seção de destilação

4.2 Produção de Ácido Succínico

A produção do ácido succínico foi modelada em outra simulação pelo fato de a versão acadêmica do SPD não permitir a inclusão de mais de 25 equipamentos em um único arquivo.

Esta se inicia com o tratamento do bagaço após a transferência para a unidade de processamento.

4.2.1 Pré tratamento do bagaço

De acordo com os modelos de esteiras da Dedini S/A Indústrias de Base, estas funcionam como peneiras para material particulado, removendo terra e minerais durante o transporte do bagaço.

A primeira etapa do tratamento do bagaço consiste da hidrólise ácida para a solubilização da hemicelulose. A reação acontece em um tanque agitado em batelada, que se inicia com a transferência da biomassa e da solução de H_2SO_4 2% (m/m) por 45 minutos. A proporção da solução ácida em relação aos sólidos foi de 1:2.8 (m/v) e a reação ocorreu por 27 minutos à 121 °C, e então foi resfriada a 100 °C para a remoção do conteúdo do vaso para a filtração. As reações que ocorrem paralelamente neste tratamento incluem a quebra de parte da hemicelulose e da celulose em pentoses e hexoses respectivamente, a formação de subprodutos relevantes e a solubilização de parte da lignina, como descrito na tabela 8 (SRITRAKUL et al., 2016).

Tabela 8: Reações do pré tratamento ácido (Adaptado de SRITRAKUL et al.,2016)

Reação		Rendimento
Celulose + H_2O → Glicose	(Eq. 16)	6.25%
Celulose + H_2O → 180.16 Galactose	(Eq. 17)	2.72%
Hemicelulose + H_2O → Xilose	(Eq. 18)	38.86%
Hemicelulose + H_2O → Arabinose	(Eq. 19)	7.88%
Hemicelulose → 2 Ác. Acético + 0.67 H_2O	(Eq. 20)	11.14%
Glicose → HMF + 3 H_2O	(Eq. 21)	1.83%
Xilose → Furfural + 3 H_2O	(Eq. 22)	1.70%
Lignina $_{(sólido)}$ → Lignina $_{(solúvel)}$[2]	(Eq. 23)	24.56%

Após a transferência do conteúdo dos vasos por 1 h, a suspensão é filtrada em filtros correia com uma corrente de água de lavagem com vazão proporcional à largura do leito de 10.00 m^3/(h.m). Nesta primeira filtração a celulignina, composto sólido de celulose e lignina, fica retida e é encaminhada para o tratamento alcalino, com um conteúdo de 40% de sólidos na torta.

[2] A forma solúvel da lignina, no simulador, foi definida como o composto *Soluble Lignin.*

Neste procedimento, a solubilização da lignina ocorre em reator agitado, em regime batelada. A transferência da corrente de celulignina ocorre durante 105 minutos e há a adição de solução de NaOH (1M) na razão de 1:20 (m/v) em relação à massa de sólidos. O processo ocorre com aquecimento a 121 °C, e após 30 minutos de reação, o meio é resfriado a 100 °C. A parte da lignina não solubilizada junto com outros sólidos e parte da celulose formam a mistura chamada de licor negro. Após filtração, nas mesmas condições da anterior, esta mistura é encaminhada junto à corrente do hidrolisado hemicelulósico para a seção de precipitação da lignina.

A figura 20 representa o fluxograma do processo de pré tratamento do bagaço.

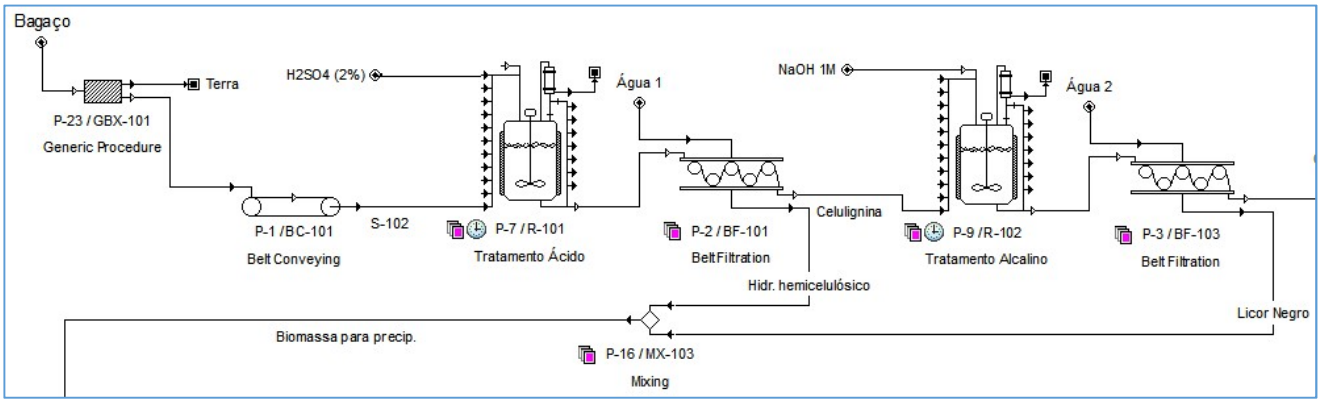


Figura 20: Pré tratamento do bagaço de cana - hidrólises ácida e alcalina. Elaborado no SPD.

4.2.2 Fermentação succínica

A estratégia de fermentação escolhida para o processo foi a de sacarificação e fermentação simultâneas, e por isso a seção de fermentação se inicia com um misturador de correntes, no qual as enzimas para a hidrólise da celulose são adicionadas à corrente de substrato. Esta solução é composta por um *pool* enzimático otimizado para o melhor rendimento da hidrólise, sendo nomeado, genericamente, de *celulases.*

A mistura ocorre em um misturador de correntes com três entradas para as correntes de celulose, enzima e de água para diluição. A proporção da solução enzimática em relação à massa de celulose utilizada, segundo BORGES (2011), foi de 1 mL/100 g, e a vazão de água para diluição foi de 43.162 m^3/h.

O fermentador é alimentado com a corrente de substrato pela operação *TRANSFER IN-1* que transfere a mistura por 4.75 h para o vaso. Após este processo, a operação REACT-1 foi programada para representar a hidrólise enzimática da celulose, que ocorre durante 10 h, sob

agitação. A reação de hidrólise é descrita pela equação 24, e tem rendimento de 35.77% em glicose.

$$\text{Celulose} + H_2O \rightarrow \text{Glicose} \qquad \text{Eq. 24}$$

Após esta operação, ocorre a adição de bactérias, provenientes de um tanque de mistura, considerando os microrganismos em fase exponencial de crescimento, a uma vazão de 4.05 t/h. A reação de fermentação ocorreu com a adição do CO_2 proveniente da fermentação alcoólica por microaeração a uma vazão de 0.05 vvm, durante 28h, com resfriamento para manter a temperatura em 37 °C.

O gás, proveniente de tanque de armazenamento intermediário, passa por uma válvula gaveta para reduzir sua pressão a 1.013 bar e é adicionado ao fermentador por seu sistema de injeção

A fermentação succínica é determinada pela reação na equação 5 e seu rendimento foi determinado pelos parâmetros cinéticos ajustados por BORGES, 2011. A taxa reacional utilizou um modelo semiassociado ao crescimento microbiano (Eq. 6) e seus parâmetros estão descritos na tabela 9.

$$0.86\ CO_2 + \text{Glicose} \rightarrow 0.02\ \text{Bactérias} + 0.86\ H_2O + 1.71\ \text{Ác. Succínico} \qquad \text{Eq. 5}$$

$$Taxa\ (g.L^{-1}.h^{-1}) = \left[\alpha \cdot \mu_{max} \cdot \left(\frac{[s]}{Ks+[S]}\right) + \beta\right].B \qquad \text{Eq. 25}$$

Tabela 9: Parâmetros cinéticos para a fermentação succínica (BORGES, 2011)

Parâmetro	Valor
Ks	996.0 mg/L
μ_{max}	0.883 (h^{-1})
α	1.436
β	0.315 (h^{-1})
B	0.001 g/L

Onde S é a concentração do substrato e B é o critério de parada da reação estipulado para o reator, que é determinado pela concentração final de substrato.

Durante este processo também foi necessário programar uma operação de purga para remoção dos gases presentes dentro do vaso antes do início de um novo ciclo fermentativo.

Após o término da fermentação, a operação TRANSFER OUT-1 remove o produto fermentado do vaso por um tempo de 6 h, seguida da operação CIP-1, para a limpeza do vaso, durante 0.5 h antes do início de uma nova batelada. A tabela 10 mostra as operações que ocorrem durante esta batelada.

Tabela 10: Horários das operações da fermentação succínica

Operação[3]	Tempo (h)	Início
TRANSFER IN-1	4.75	Início da batelada
AGITATE-1	38.00	Após *COOL-1*
REACT-1	10.00	Início de *AGITATE-1*
TRANSFER IN-2	28.00	Após *REACT-1*
FERMENT-1	28.00	Após *REACT-1*
PURGE-1	28.00	Durante *FERMENT-1*
TRANSFER OUT-1	6.00	Após *FERMENT-1*
CIP-1	0.50	Após *TRANSFER OUT-1*

O produto fermentado, é inicialmente separado por uma centrífuga do tipo *Centritech*, dotada de uma resina porosa que possibilita uma a separação seletiva dos microrganismos, reduzindo as possíveis perdas do produto. O fluxograma da fermentação succínica está representado na figura 21, até a separação da biomassa do fermentado, que é encaminhado para purificação.

[3] As descrições das ações desempenhadas por cada operação se encontram no Apêndice D.

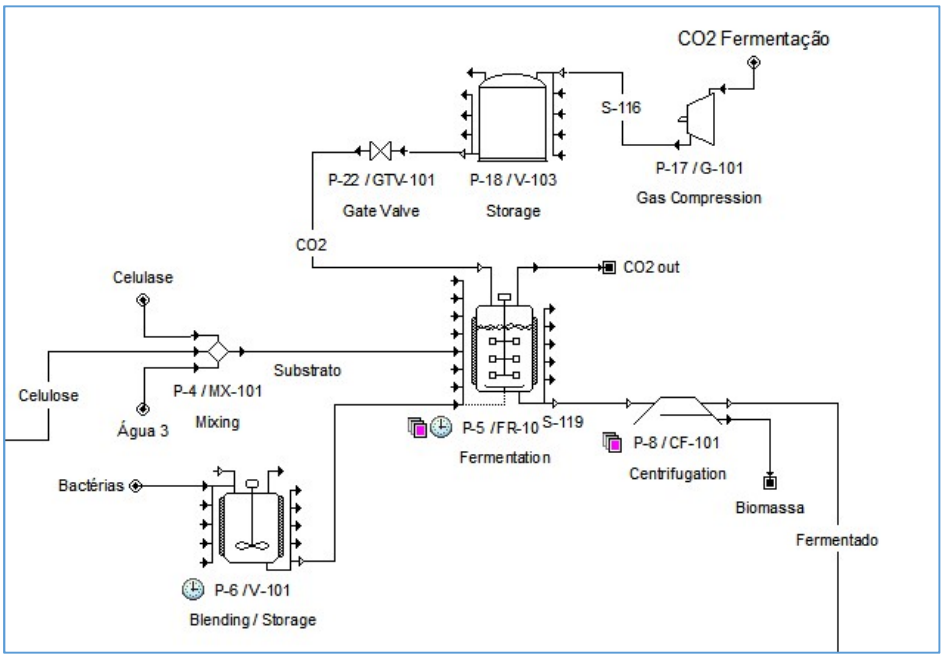


Figura 21: Seção de fermentaçao succínica. Elaborado no SPD.

4.2.3 Purificação do ácido succínico

Após a separação da biomassa do produto fermentado, a purificação do ácido succínico ocorreu como descrito nos processos de LAM et al. (2014) e FIGUEIREDO (2011), seguindo as operações de coluna de carvão ativado granular (*Granular Activated Carbon – GAC),* cromatografia de troca iônica (*Ion Exchange Chromatography – IEX)*, evaporação, cristalização e secagem.

A coluna de adsorção em carvão ativado funciona por 10h e remove substâncias como proteínas, cinzas residuais e compostos orgânicos maiores que conferem uma coloração marrom ao mosto. Esta opera com tempo de leito vazio de 30 minutos para carregar os componentes adsorvíveis e um volume de água de lavagem de 3 BV/h.

Na coluna de troca iônica, após o mosto ser carregado, ocorrem a lavagem com água, a uma vazão de 5 BV/h, por 15 minutos, seguido de regeneração da resina com ácido clorídrico (8%) e NaOH 1M, em sequência, durante 45 minutos, ambas com vazão de 5 BV/h.

O produto é então misturado com o sobrenadante da cristalização e passa por um tanque de flash para evaporação de 97% da água, a 105 °C e 1.2 bar. O produto concentrado é encaminhado para a cristalização, processo que ocorre a 4 °C, resfriado com glicol, durante 1 h. Desta forma, 99.9% do ácido succínico é cristalizado e encaminhado para secagem, em bandejas aeradas, por 6h. Ao final do processo de purificação o produto é obtido em forma sólida com 99.5% de pureza. A figura 22 mostra o processo de purificação do ácido a partir da coluna de carvão ativado (JIANG et al., 2014).

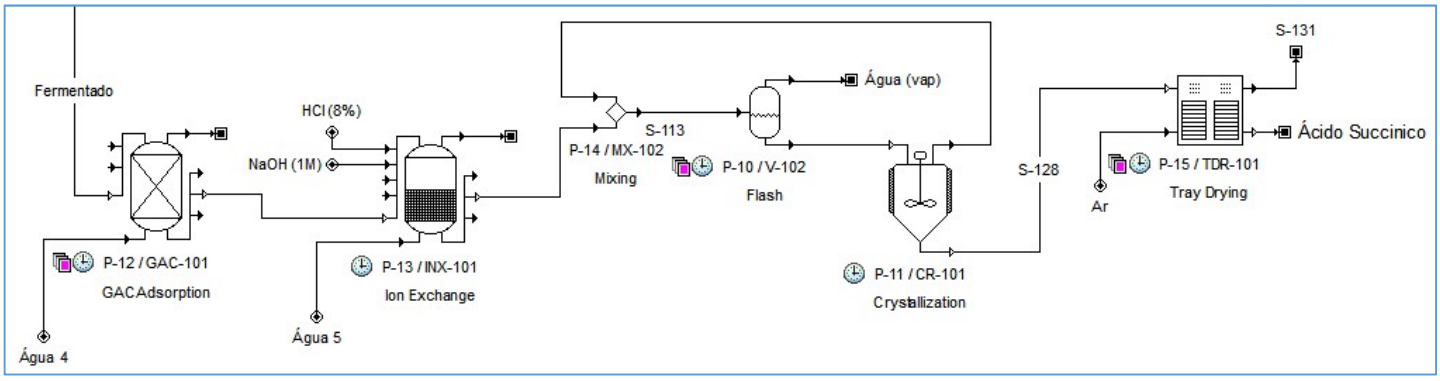


Figura 22: Purificação do ácido succínico. Elaborado no SPD.

4.2.4 Precipitação da lignina

No intuito de determinar a quantidade de biomassa, após o tratamento do bagaço, disponível para utilização em sistema de cogeração de energia, um tratamento para precipitação da lignina e recuperação dos produtos hidrolisados foi simulada.

Inicialmente, as correntes de hidrolisado hemicelulósico e a de licor negro são misturadas e alimentadas em um reator batelada para a precipitação da lignina diluída. Neste vaso, 621.291 L/ batelada de H_2SO_4 (98%) são adicionados e a reação ocorre por 1 h. A suspensão formada é então lavada e filtrada em um filtro correia e encaminhada para secagem em bandejas aeradas, por 6h. A figura 23 ilustra o fluxograma desta seção.

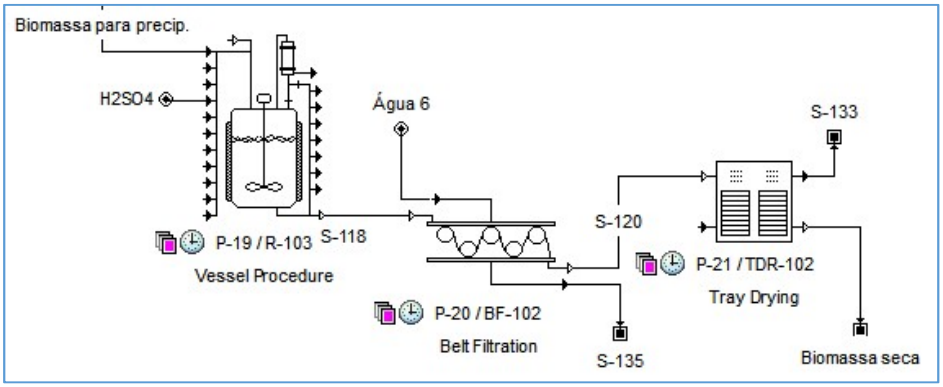


Figura 23: Processo de precipitação e secagem da biomassa para cogeração de energia. Elaborado no SPD.

Os resultados deste processo são utilizados na estimação do potencial de cogeração de vapor e energia elétrica para utilização na planta, reduzindo os gastos com utilidades e trazendo uma possível fonte de receita pela venda do excedente de energia elétrica para a rede de distribuição local.

4.3 Determinação do potencial de redução de emissões

A partir dos resultados preliminares do caso base, a quantidade de CO_2 possível de ser consumida por massa de substrato foi estimada para determinar o desvio aplicado à corrente do caldo de cana tratado.

O processo de hidrólise enzimática da celulose, com rendimento de 35.77% resultou em uma disponibilidade de 29,987 t de glicose por batelada, proporcionando uma remoção de 41,470 t de CO_2 durante as 28h de fermentação.

Esta razão de glicose/CO_2 foi utilizada para estimar a quantidade do caldo tratado para a fermentação alcoólica que deveria ser desviada para a fermentação succínica de modo a consumir todo o CO_2 produzido na primeira. A figura 24 ilustra o fluxograma das duas fermentações com as fontes de açúcar e gás integradas.

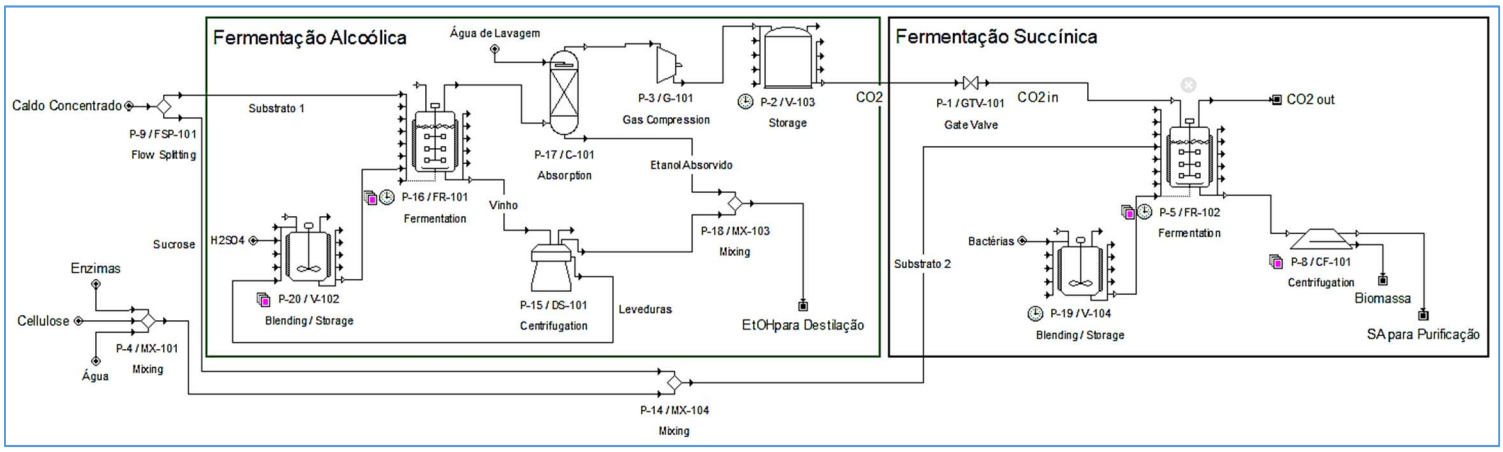


Figura 24: Fermentação alcoólica e fermentação succínica com as fontes de açúcar e emissões de CO2 integradas. Elaborado no SPD.

O caldo concentrado contém 22% de sacarose em sua composição. Para tornar esta quantidade de açúcar disponível para a fermentação succínica, Algumas espécies de *A. succinogenes* tem a capacidade de fermentar diretamente a sacarose (JIANG, 2014). No entanto, no simulador, foi programada uma reação de hidrólise da sacarose em glicose, similar à da fermentação alcoólica (Eq. 11) mesmo modelo cinético para a fermentação do ácido succínico, baseado no consumo da glicose.

4.4 Considerações

A simulação das plantas de etanol e de ácido succínico foram modeladas de acordo com a metodologia descrita. Todos os equipamentos foram dimensionados pelo próprio simulador no *Desginer mode*, que utiliza os balanços materiais para estimar suas capacidades. Com isso, os preços de aquisição dos equipamentos também são estimados pelo simulador. A seguir a metodologia e as premissas para a avaliação econômica do processo serão descritas.

5. RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados referentes à simulação do processo e à avaliação econômica serão apresentados. Inicialmente os processos de produção de etanol e de ácido succínico no primeiro cenário, sem integração da corrente de sacarose, serão apresentados. Os balanços e rendimentos das fermentações do segundo cenário serão discutidos em conjunto, em seguida, visto que os processos de tratamento de caldo e bagaço não são alterados.

Por fim, será apresentado um estudo de viabilidade econômica levando em conta os resultados financeiros da planta ao longo do tempo de vida do projeto, e uma análise de sensibilidade de indicadores chave será feita para entender os efeitos da dinâmica do mercado na viabilidade do processo.

5.1 Análise da Produção de Etanol

5.1.1 Principais correntes do processo de purificação do caldo

Na tabela 11 estão representadas as principais correntes do tratamento do caldo para fermentação alcoólica, no qual o caldo extraído nas moendas passa pelos processos de calagem, clarificação e concentração. O lodo obtido na clarificação é filtrado, produzindo uma torta com 40% em volume de porosidade.

Tabela 11: Vazão das principais correntes do tratamento do caldo

Corrente	Vazão (t/h)
Cana-de-açúcar	500.00
Bagaço	125.42
Caldo	514.58
Caldo Fosfatado	523.14
Caldo Clarificado	428.63
Torta do filtrado	7.09
Caldo Concentrado	291.49

O principal componente do caldo para a fermentação alcoólica é a sacarose. Esta foi definida como 13.3% da mistura que representa a cana-de-açúcar e entra no processo a uma vazão de 66.50 t/h. A figura 25 mostra a sua vazão considerando as perdas ao longo do processo e a sua fração mássica final.

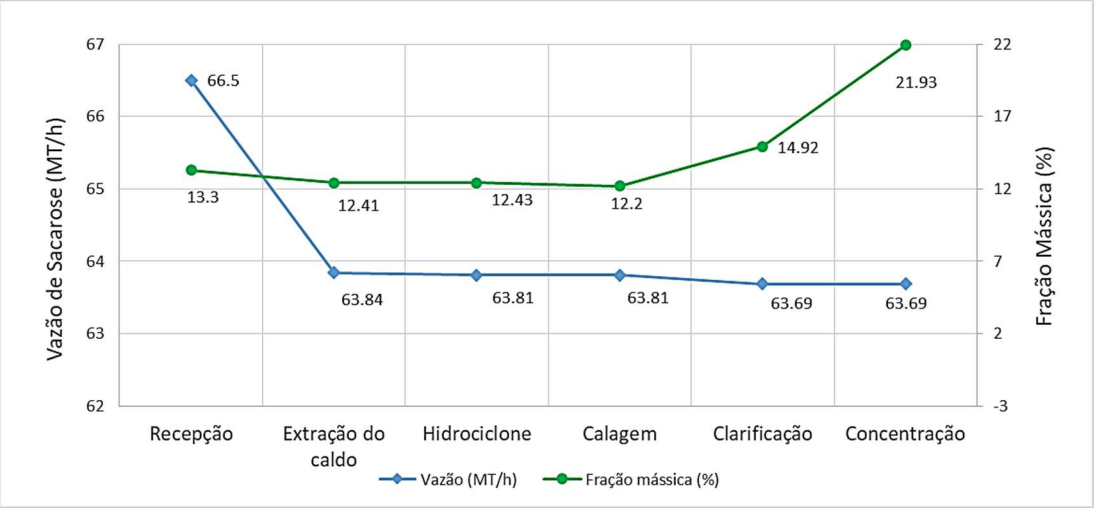


Figura 25: Variação da vazão e concentração de sacarose ao longo do tratamento do caldo

Por conta do reciclo do material filtrado, misturado com a corrente de caldo fosfatado para recuperação de açúcares, as perdas no processo de clarificação não foram tão expressivas quanto na moagem, que considerou a recuperação de 96% da sacarose na extração. As perdas de sacarose na filtração se devem ao arraste de 1% dos açúcares na clarificação, o que resulta na presença de 1.61% deste açúcar na torta.

5.1.2 Consumo de água e insumos

Para o tratamento do caldo, fermentação e purificação, foram utilizados insumos além da cana-de-açúcar. Na simulação do processo simplificado, água foi utilizada para embebição nas moendas, na filtração do lodo e na coluna de absorção de gases. Não foi considerada água de lavagem na centrífuga, por conta do modelo utilizado, que calcula a separação por diferença de densidade das fases.

Além de água, foram utilizados H_3PO4 (85%) e cal 5°Bé para a calagem para facilitar o processo de floculação na clarificação. Este processo utiliza, normalmente, uma solução de poliacrilamida a 2 ppm, a 0.1% também para a floculação (DIAS 2008), no entanto como a ordem de grandeza da vazão deste polímero seria muito menor do que as principais vazões do processo, este insumo não foi considerado. Na filtração para melhorar a capacidade de retenção de terras e fibras, foi adicionado o bagacilho, junto à água de lavagem. Foi utilizado ainda uma solução de 500 ppm de H_2SO_4 para reativação das leveduras. As vazões destes insumos são apresentadas na tabela 12.

Tabela 12: Consumo de água e insumos para produção de etanol

Insumo	Vazão (t/h)
Água de embebição	140.00
Água de lavagem da torta	24.20
Água de lavagem de gases	13.36
H_3PO_4 (85%)	0.21
Cal 5 °Bé	9.58
Bagacilho	2.72
H_2SO_4 500 ppm	55.67

5.1.3 Fermentação alcóolica e destilação

O caldo concentrado após o tratamento, contém 21.93% em massa de sacarose e é resfriado até a temperatura da fermentação, de 28°C. O creme de leveduras adicionado contabilizou 28.7% do volume das dornas de fermentação, e para isso foi adicionado uma quantidade de 1.95 ton/h de leveduras ao tanque de mistura pré fermentação (CINELLI, 2017).

O etanol produzido sai pela corrente de produtos líquidos, o vinho, com teor alcoólico de 8.35%, e pela válvula de emissões, junto com o CO_2, na fase vapor, com teor de 9,58%. A solução alcoólica após passar pelo processo de lavagem, sai na corrente de fundo da coluna, que é misturada com a corrente do vinho, após separação das leveduras na centrífuga. A solução alcoólica segue para destilação até a produção do etanol hidratado e da corrente de vinhaça, principal efluente líquido do processo que necessita de tratamento. As principais correntes obtidas neste processo são apresentadas na tabela 13.

Tabela 13: Vazões das correntes principais da fermentação alcoólica

Corrente	Vazão (t/h)	Teor alcoólico (%)
Vinho (Fermentador)	385.48	8.35
Vinho delevedurado	264.40	9.78
Etanol Absorvido	16.54	19.08
CO_2	30.08	0.10
Vinho para destilação	280.94	10.33
Etanol hidratado	30.95	92.81
Vinhaça	209.34	0.07

O volume de etanol obtido foi 41.15 m^3 /h, e com isto o rendimento obtido foi de 82.31 L/ton de cana utilizada no processo, devido a perdas de etanol na separação das leveduras. Caso a lavagem do decantado tivesse sido considerada, seria possível obter até 85.20 t/h de etanol hidratado segundo DIAS (2008).

Desta forma, operando no *Designer mode*, foi calculado que são necessários 6 fermentadores, com volumes de 830.09 m^3, considerando volume de trabalho de 90% do total. Os 3 tanques de mistura das leveduras utilizados têm 79.35 m^3 cada, com o mesmo volume de trabalho, considerando 2h de tempo de residência.

O primeiro conjunto de colunas de destilação, representado pela coluna C-102, trabalhou com refervedor a 100 °C e condensador a 78.2°C, elevando o teor alcoólico para 40.33% (m/m). Foi estimada a necessidade de duas colunas de 15 pratos. No segundo conjunto, representado pela coluna C-103, foram estimadas duas colunas com 24 pratos cada para destilar o etanol a 92.81%, trabalhando com refervedor a 100 °C e condensador a 78.3°C.

Por conta do sistema de integração energética da destilação, a corrente de etanol e a de vinhaça foram resfriadas e condensadas nos trocadores, aquecendo a corrente do vinho. Desta forma, é possível uma redução no consumo de vapor nos refervedores. O consumo energético do processo de produção de etanol será discutido no tópico a seguir.

5.1.4 Consumo de utilidades

As utilidades utilizadas para o tratamento do caldo e produção do etanol compreendem energia elétrica para os processos produtivos e auxiliares da planta; vapor para aquecimento de correntes e água de resfriamento. Para a cristalização do ácido succínico também foi utilizado glicol. A tabela 14 apresenta as propriedades das utilidades e o consumo anual de cada uma é apresentado nas figuras 26 a 28.

Tabela 14: Tipos de utilidades utilizadas no processo

Utilidade		
Vapor	$T_{in} = T_{out} = 152°C$	2107.41 MJ/ton
Água de resfriamento	$T_{in} = 25°C$; $T_{out} = 30°C$	20.90 MJ/ton
Glicol	$T_{in} = -10°C$; $T_{out} = 0°C$	23.02 MJ/ton

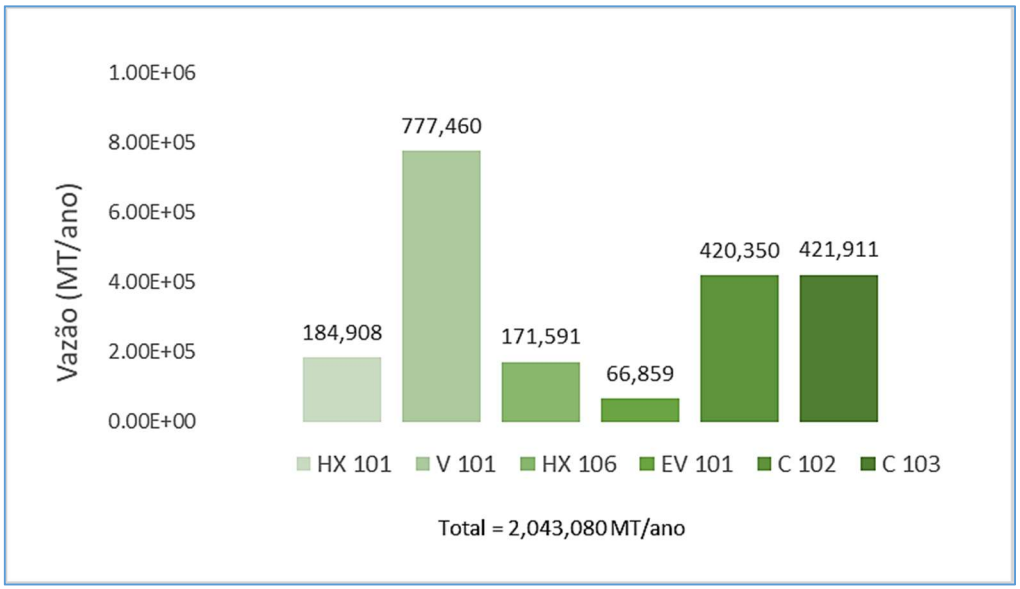


Figura 26: Consumo anual de vapor para produção de etanol

O vapor consumido foi referente aos processos de aquecimento do caldo para calagem e para pré-aquecer antes da evaporação no flash; para concentração do caldo e nas colunas de destilação. O total anual de 2,043,080 ton representou um consumo de 776.36 ton por tonelada de cana.

O maior consumo observado foi na evaporação do caldo no tanque de *Flash* (V-101), que evaporou uma vazão de 115.99 t/h de água, mantendo a temperatura do líquido a 98°C para a clarificação. O evaporador multi-efeito (EV-101) para concentração do caldo foi programado com um sistema mecânico de recuperação do vapor, levando a um consumo de 12.66 t/h de vapor. A água evaporada sai como vapor condensado a uma vazão de 136.45 t/h a 132.55°C.

Os trocadores de calor para aquecimento do vinho para destilação promoveram uma redução de 133,43 ton/ano do consumo de vapor pela coluna de destilação (C-102). O valor estimado sem integração foi de 553,78 ton/ano.

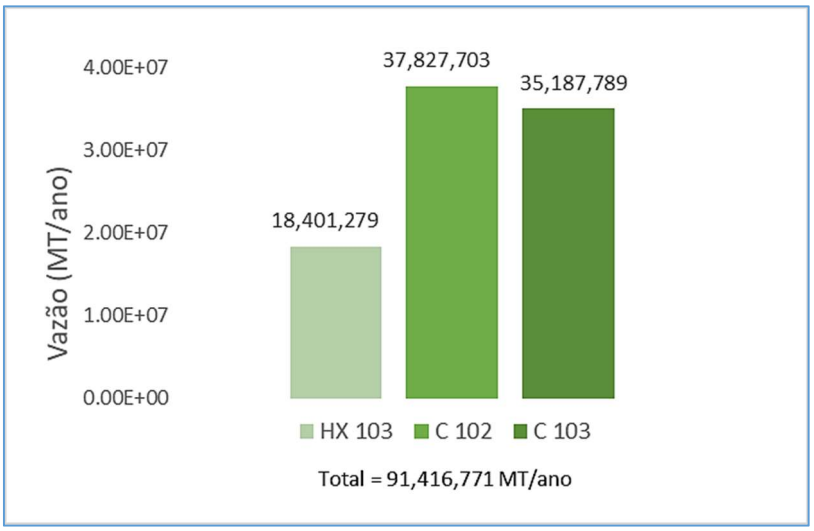


Figura 27: Consumo anual de água de resfriamento para produção de etanol

A água de resfriamento foi utilizada para resfriar o caldo concentrado até a temperatura da fermentação e nos condensadores das colunas de destilação.

Por fim, o consumo de energia elétrica para as moendas, bombas, agitação e centrífuga, além dos equipamentos não listados para controle do processo e gastos gerais da planta é apresentado, na figura 28. A disparidade do consumo de energia pela moenda (GBX-101) em relação aos outros procedimentos tornou necessária a apresentação em escala logarítmica.

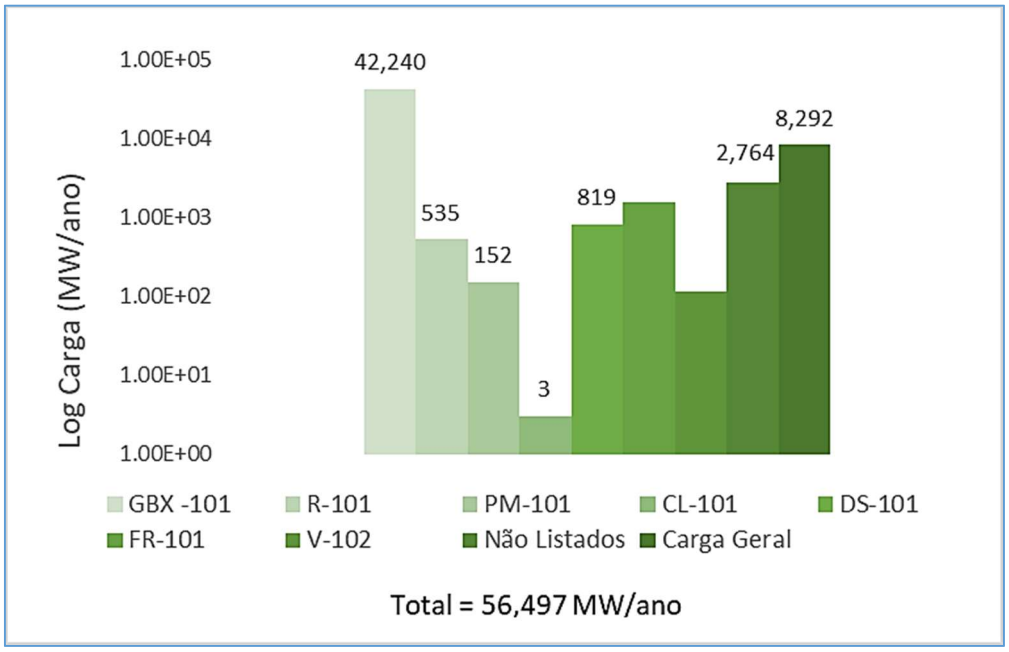


Figura 28: Consumo anual de energia elétrica para produção de etanol

5.2 Análise da Produção de Ácido Succínico

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados do caso base da produção de ácido succínico.

Estas etapas compreendem o pré tratamento do bagaço, a fermentação succínica e a purificação do ácido, além da precipitação da biomassa hidrolisada para estipular o potencial de cogeração de energia.

5.2.1 Pré tratamento do bagaço

O bagaço resultante da extração do caldo, segue para a planta de produção de ácido succínico com 49,65% em massa de água a uma vazão de 123.32 t/h, contando com a remoção da terra nas esteiras de transporte.

O pré tratamento do bagaço para a extração da celulose compreendeu os processos de hidrólise ácida e alcalina, assim como a filtração e lavagem dos produtos hidrolisados. As vazões das principais correntes destes processos são apresentadas na tabela 15.

Tabela 15: Principais correntes do pré tratamento do bagaço

Corrente	Vazão (t/h)
Bagaço	123.32
Celulignina	84.64
Hidrolisado hemicelulósico	132.55
Celulose	43.99
Licor negro	669.57

O fluxo de bagaço fornece uma quantidade inicial de 25.73 t/h de celulose em sua composição. Com os processos empregados foi possível uma recuperação de 68.06% de celulose livre. A figura 29 mostra a variação da vazão de celulose e sua composição ao longo do tratamento.

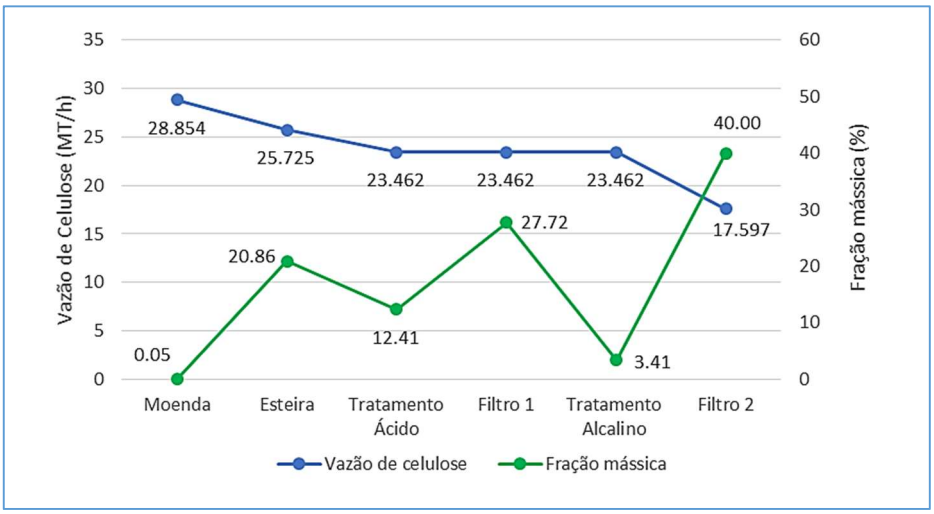


Figura 29: Vazão e fração mássica de celulose no processo de pre tratamento no bagaço

Nos tanques de tratamento ácido e alcalino a fração de celulose se reduziu devido a adição das soluções para as hidrólises. No primeiro filtro não foi considerada a desassociação da celulose da matriz de lignina, logo não foi removida na lavagem da torta.

5.2.2 Consumo de água e insumos para produção de ácido succínico

Diversos processos utilizam água para a lavagem de filtrados e purificados e para diluição de correntes. Nos filtros para o pré tratamento do bagaço foram utilizadas as correntes Água 1 e Água 2; no misturador da corrente de celulose e celulase, Água 3; nas colunas de carvão ativado e cromatografia, as correntes Água 4 e Água 5; e no filtro para a precipitação da lignina, a corrente Água 6. Os consumos de água estão representados na tabela 16.

Tabela 16: Consumo de água para a produção de ácido succínico

Corrente	Vazão (t/h)
Água 1	28.07
Água 2	25.93
Água 3	72.61
Água 4	4.70
Água 5	2.34
Água 6	11.06

As vazões de água (1, 2 e 6) nos filtros foram determinadas pelo balanço material realizado pelo simulador, com o modo *Auto-adjust*, que ajusta as vazões das correntes de lavagem de acordo com a necessidade do processo, assim como as águas para as colunas de

carvão ativado e cromatografia. A vazão água de diluição do substrato, foi determinada de modo que a concentração de celulose no mosto não passasse de 158 g/L, que foi considerada a concentração que ocasiona inibição de bactérias por substrato.

Foram utilizados também solução de H_2SO_4 (2%) para hidrólise ácida; NaOH (1M) para a hidrólise alcalina e para recuperação aniônica da resina na coluna de troca iônica; HCl (8%) para a recuperação catiônica da resina; H_2SO_4 (98%) para a precipitação da lignina e enzimas celulases para a hidrólise enzimática da celulose, como mostra a tabela 17.

Tabela 17: Consumo de insumos para a produção de ácido succínico

Insumo	Vazão (t/h)
H_2SO_4 (2%)	65.81
NaOH (1M) - Hidrólise	602.99
NaOH (1M) - Cromatografia	7.37
HCl (8%)	0.13
H_2SO_4 (98%)	1.12
Celulase	0.18

A quantidade de solução ácida foi determinada pela razão de massa de sólidos para volume de solução de 1:2.8 (m/v) e a quantidade de solução alcalina, pela razão de 1:20 (m/v). Para estas vazões, o simulador estipulou o uso de 2 vasos de 336.66 m³ para o tratamento ácido e 6 vasos de 444.71 m³ para o tratamento alcalino. As vazões de NaOH e de HCl para cromatografia foram estipuladas pelo *Auto-adjust* do simulador.

5.2.3 Fermentação succínica e purificação do ácido.

A corrente de substrato para a fermentação succínica passa por um misturador, no qual são adicionados água e celulase para a hidrólise enzimática, anterior à fermentação e sua fração mássica de celulose cai para 15.07%. O primeiro processo que ocorre no fermentador é a esterilização do caldo, após a transferência do mosto por 4.75h. Em seguida, hidrólise da celulose que, com rendimento de 35.77%, consegue transformar 83.553 ton de celulose em 29.887 ton de glicose por batelada, durante as 10h de hidrólise.

Após a produção de glicose é iniciada a transferência de bactérias do tanque de preparo para o fermentador, assim como a microaeração com CO_2 proveniente do armazenamento intermediário entre as duas fermentações. A vazão do gás no caso base foi de 0.08 vvm e a

concentração final de glicose estipulada foi de 0.001 g/L. As principais vazões e quantidades de materiais utilizados e produzidos nesta fermentação estão apresentadas na tabela 18.

Tabela 18: Balanço dos principais componentes da fermentação succínica

Substância	Vazão de entrada (t/h)	Vazão de saída (t/h)	Balanço (t/h)
Celulose	17.60	11.30	-6.30
Celulase	0.18	0.18	0.00
Glicose	6.31	0.00	-6.31
CO_2	29.56	28.08	-1.49
Bactérias	4.05	4.08	0.03
Ácido succínico	0.00	7.90	7.90

A produção de 7.90 t/h de ácido succínico representou um rendimento de 1.25 toneladas de ácido por toneladas de glicose. A corrente de substrato contém, inicialmente antes da hidrólise, 0.018 t/h de glicose, e desconsiderando esta quantidade, o rendimento do processo *SSF* foi de 44.71% em relação à vazão de celulose. O baixo consumo do CO_2 pela reação se deve à natureza do processo metabólico, representado pela cinética da reação de fermentação.

Para este processo, o simulador estipulou a utilização de 7 dornas de fermentação com 926.16 m³.

A purificação do ácido se inicia pela separação das células. A centrífuga utilizada consegue remover 99.5% do microrganismo com perda de 1.26 t/h de ácido succínico. Foram estipuladas 3 centrífugas com capacidade de 38.86 m³/h. Para a adsorção das fibras e outros compostos sólidos, foram utilizadas 4 colunas de 3.79 m e para a troca iônica, uma coluna de 3.26 m.

Após s mistura com o sobrenadante da cristalização, a evaporação da água utilizou 6 tanques de flash de 97.16 m³ e o vaso de cristalização foi calculado com volume de 59.42 m³. Este tanque promoveu a cristalização de 99.9% do ácido succínico, que foi secado em 5 bandejas com 428.87 m² de área de filtração, resultando em 6.67 t/h de cristais com 99.5% de pureza.

5.2.4 Consumo de utilidades para produção do ácido succínico

Neste tópico, o consumo de utilidades para a produção de ácido succínico será apresentado. Os agentes de transferência utilizados e o tipo de energia foram os mesmos além

do glicol utilizado para a cristalização do ácido. Com a temperatura de cristalização a 4°C, foi necessário resfriar o sistema com 711.76 t/h deste agente.

A seção de pré tratamento do bagaço, apresentou o maior consumo de vapor no processo devido às temperaturas elevadas das reações de hidrólise em tanques de grande volume. Com isso os dois reatores (R-101 e R-102) também foram os processos que mais consumiram água de resfriamento para adequar a temperatura dos produtos às etapas de filtração.

Após a transferência do mosto para as dornas de fermentação, um processo de esterilização do meio foi realizado a 120°C e resfriado a 50°C para iniciar a reação de hidrólise, e, com isto, este procedimento (FR-101) também apresentou elevado consumo de vapor e água de resfriamento, como apresentado nas figuras 30 e 31.

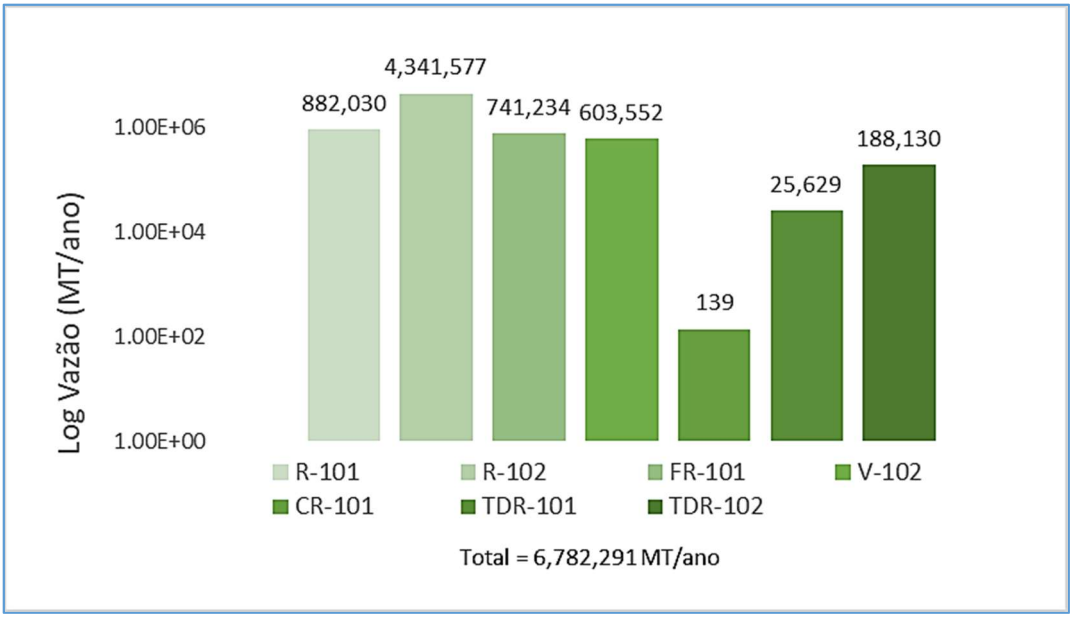


Figura 30: Consumo anual de vapor para produção de ácido succínico

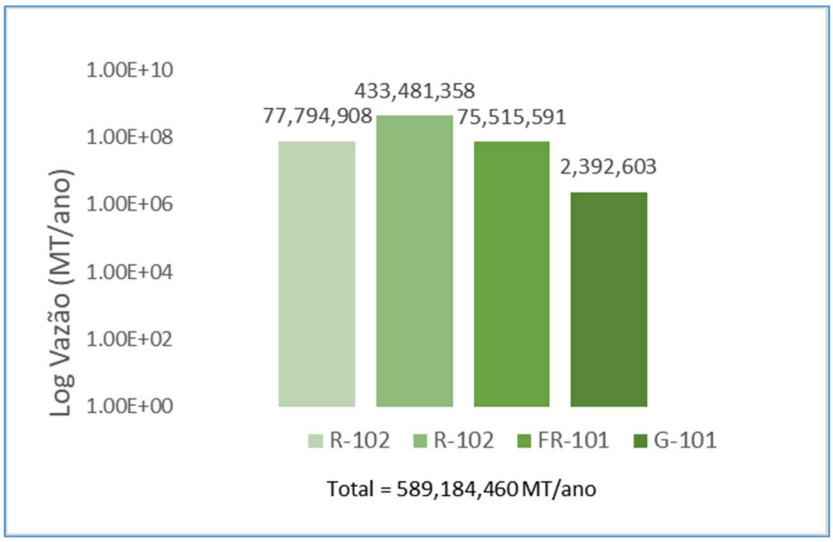


Figura 31: Consumo anual de água de resfriamento para produção de ácido succínico

O consumo de energia elétrica neste processo deriva majoritariamente da agitação dos vasos e da compressão para armazenamento intermediário do CO_2. O consumo anual por equipamentos, além dos não listados e de consumos gerais da planta está apresentado na figura 32.

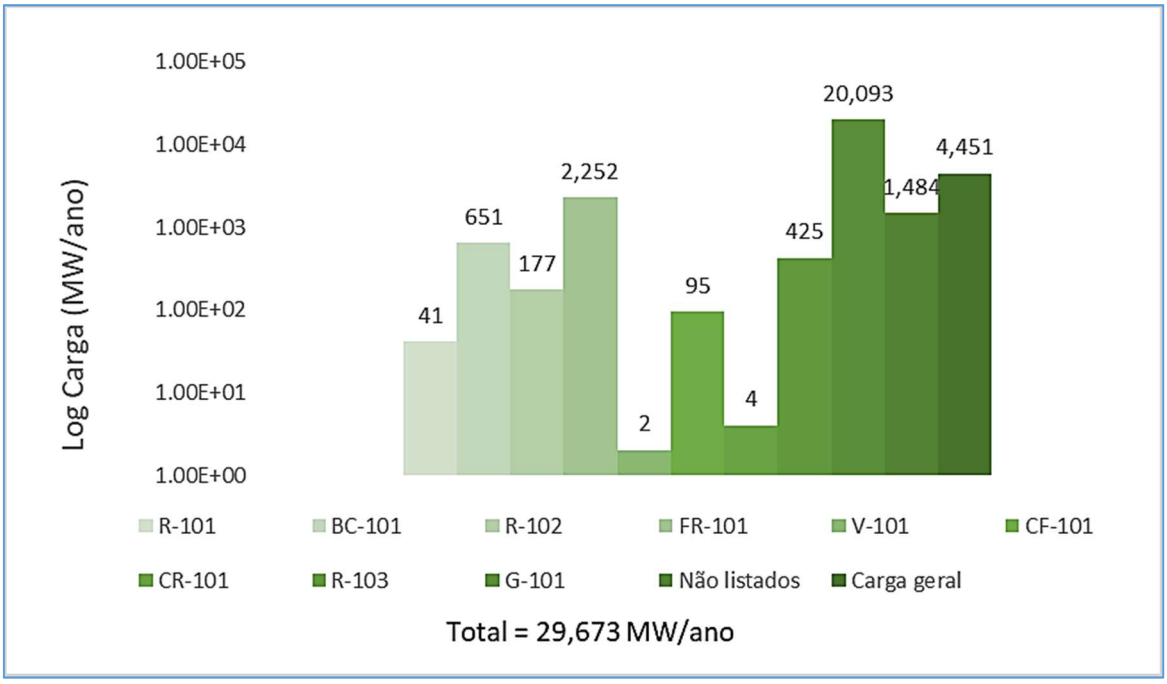


Figura 32: Consumo anual de energia elétrica para produção de ácido succínico

5.2.5 Precipitação da lignina e potencial de cogeração de energia

Após o tratamento do bagaço, as correntes de hidrolisado hemicelulósico e do licor negro são misturadas e encaminhadas para a precipitação da lignina. O vaso de precipitação recebe uma corrente com 802.13 t/h de biomassa hidrolisada e foi estipulada a necessidade de 5 vasos de 491.92 m³. Após a filtração a biomassa é encaminhada para a secagem em 5 bandejas de 1888.45 m², resultando na biomassa seca, com 5% de umidade. Os balanços dos principais componentes deste processo estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19: Resultados da precipitação do bagaço

Corrente	Vazão (t/h)	Fração de lignina solubilizada (%)	Fração de lignina sólida (%)
Hidrolisado hemicelulósico	132.55	2.44	-
Licor Negro	669.58	1.02	0.61
Biomassa para precipitação	802.13	1.15	0.51
Biomassa precipitada	803.24	-	1.66
Biomassa seca	15.56	-	85.81

Esta biomassa precipitada pode ser utilizada para a produção de vapor e eletricidade em sistemas de cogeração de energia. Segundo DIAS et al. (2011), um cálculo aproximado para estimação de energia gerada na planta pode ser feito considerando um poder calorífico médio para o bagaço de 20000 MJ/ton e sua queima em uma caldeira com 85% de eficiência. Foi considerado para a estimativa apenas o consumo de vapor da produção de etanol, a fim de comparação com dados de usinas de etanol de primeira geração. A tabela 20 mostra os resultados da estimativa de produção de vapor a partir do bagaço precipitado.

Tabela 20: Estimativa de produção de energia a partir da biomassa precipitada

	Fluxo (t/h)	Poder Calorífico (MJ/ton)	Energia (MW)
Biomassa precipitada	15.56	20000	85.91
Energia da caldeira			73.02
Vapor	386.94	2107	225.92
Balanço			-152.15

Como se observa pelo balanço energético desta estimativa, a quantidade restante de bagaço seco após o pre tratamento para a extração da celulose é muito menor do que a quantidade após a extração do caldo. Após este processo o bagaço original seco (considerando a mesma umidade) seria de 65.190 t/h, o que geraria 307.84 MW de energia, suprindo as necessidades de vapor e ainda seria possível utilizar 81.92 MW excedentes para a geração de energia elétrica para a planta. A tabela 21 compara o potencial de cogeração de energia e economia em custos de utilidades do bagaço após o tratamento e com seu uso direto.

Tabela 21: Comparação do potencial de cogeração de energia do bagaço após pré tratamento com o seu uso direto

	Após pré tratamento	Uso direto
Vazão de bagaço (t/h)	15.56	65.19
Energia gerada (MW)	86.417	362.167
Vapor gerado (t/h)	125.503	525.975
Valor economizado US$/h	225.91	946.76
Valor economizado US$/ano	1,192,781.32	4,998,869.44

Desta forma, pode-se concluir que a utilização do bagaço, ainda que após o processo de extração de celulose, pode trazer economias no custo operacional anual da planta. Ressaltando que estes resultados são apenas uma estimativa do potencial deste processo, uma medida imprescindível para a eficiência energética de uma biorrefinaria é a integração energética das correntes. Este processo não foi considerado no escopo deste trabalho, porém deve ser notada a sua importância para processos reais.

5.3 Análise da Produção Com Integração de Fonte de Açúcares

A integração das fontes de açúcar para produzir o ácido succínico, visando à minimização das emissões de CO_2 do processo de fermentação alcoólica, considerou o desvio de 64.22% da corrente de caldo tratado da fermentação alcoólica para a fermentação succínica. Neste tópico o novo dimensionamento das fermentações será discutido.

5.3.1 Redução na produção de etanol

A divisão da corrente de caldo disponibilizou 104.01 t/h para a fermentação alcoólica. Os resultados referentes à produção do etanol estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Vazões das correntes principais da fermentação alcoólica após divisão de corrente

Corrente	Vazão (t/h)	Teor alcoólico (%)
Vinho (Fermentador)	135.37	8.33
Vinho delevedurado	94.52	9.71
Etanol Absorvido	5.92	20.51
CO_2	10.57	0.1
Vinho para destilação	100.24	10.34
Etanol hidratado	11.06	92.81
Vinhaça	74.55	0.07

A redução de capacidade na produção de etanol proporcionou uma diminuição no tamanho dos equipamentos utilizados. Para a fermentação foram necessárias 2 dornas com 876.74 m³ e 2 tanques de preparo das leveduras de 40.45 m³.

Para a lavagem dos gases, 4.70 t/h de água para absorção foram utilizados, o que resultou no dimensionamento de uma coluna com 11.85 m. Na destilação da solução alcoólica, o simulador calculou a necessidade de uma coluna de destilação de 15 pratos, para elevar o teor de álcool a 40.17% e de uma coluna de retificação de 20 pratos para elevar o teor a 92.82%.

5.3.2 Consumo de utilidades

Para resfriar o caldo até a temperatura da fermentação, o trocador de calor (HX-106) foi alocado após a separação da corrente para diminuir o consumo de água de resfriamento, visto que o caldo será esterilizado na fermentação succínica. Por conta da vazão de produção de etanol reduzida, o consumo de vapor e água de resfriamento nas colunas de destilação (C-102 e C-103) também foi reduzido. Os consumos de vapor e água de resfriamento de todo o processo estão apresentados nas figuras 33 e 34.

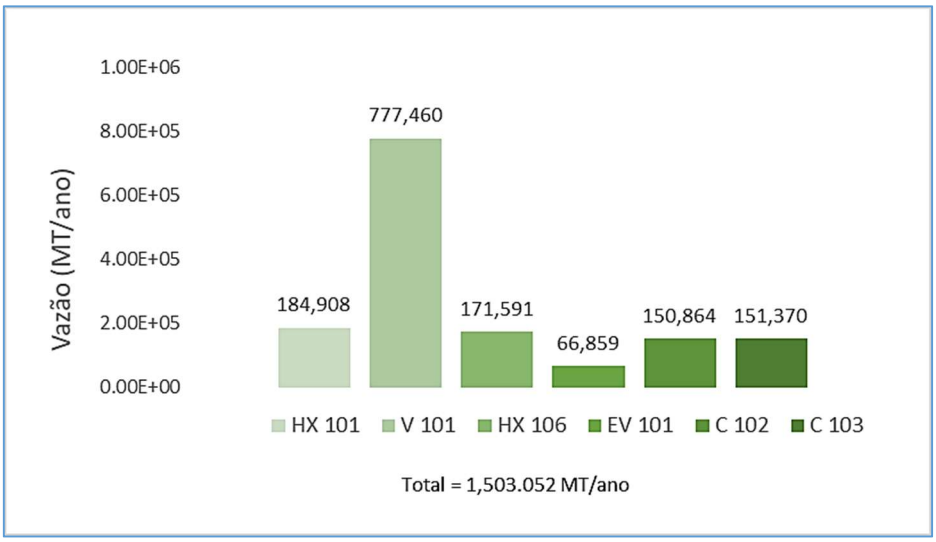


Figura 33: Consumo anual de vapor para produção de etanol após divisão de corrente

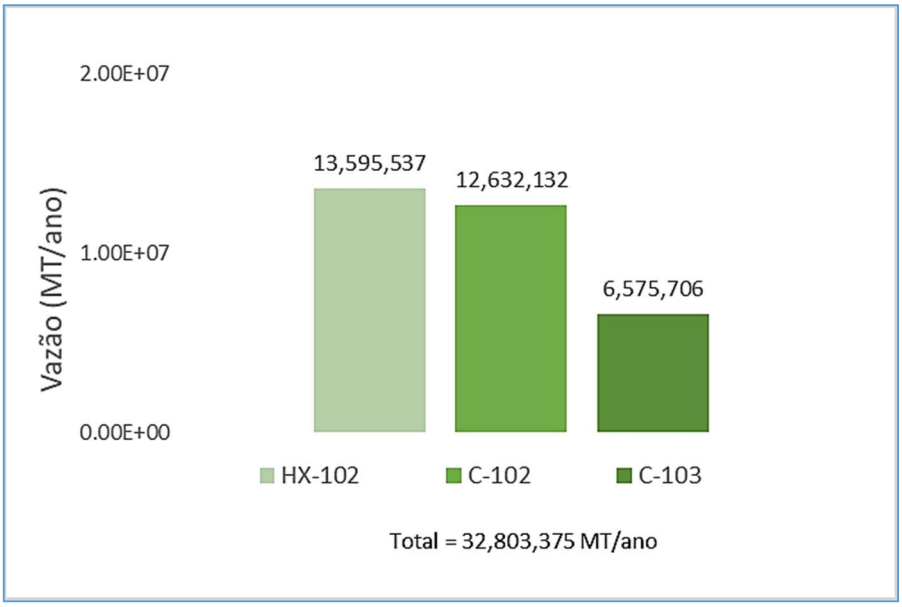


Figura 34: Consumo anual de água de resfriamento para produção de etanol após divisão de corrente

O consumo de vapor na seção de tratamento do caldo se manteve constando, visto que a alteração no processo foi feita a partir da fermentação alcoólica. Os resultados comparativos entre os consumos dos dois casos serão apresentados nos resultados da avaliação econômica como parte do custo operacional. O consumo de energia elétrica seguiu a mesma lógica, e as reduções alcançadas foram na agitação dos tanques de fermentação (FR-101) e preparo da levedura (V-102), na centrífuga (DS – 101) e nos gastos gerais da planta. A quantidade anual de energia utilizada está representada na figura 35.

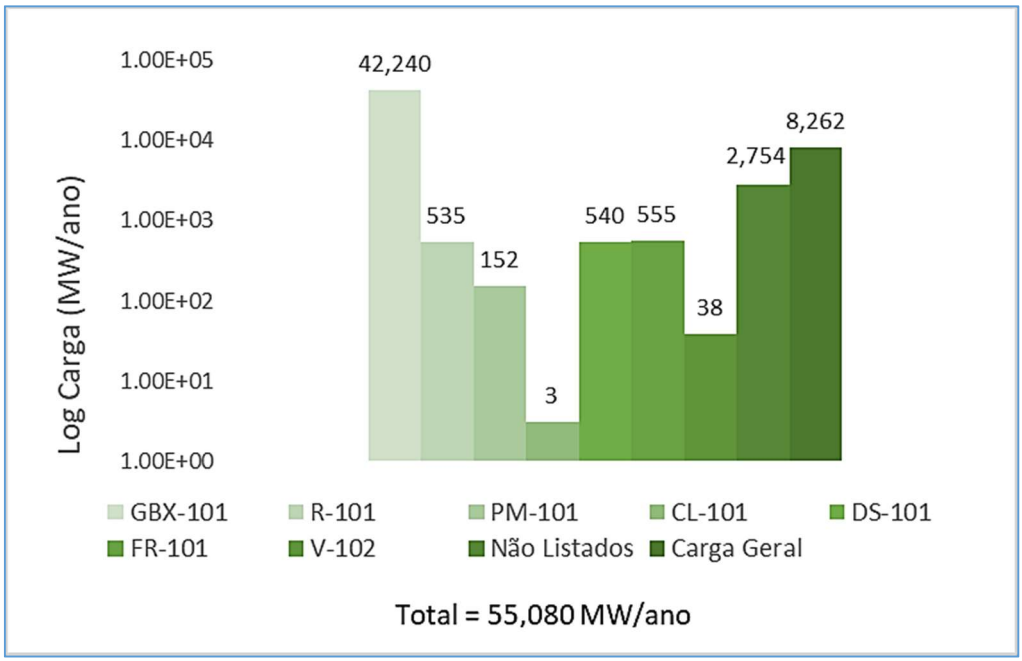


Figura 35: Consumo anual de energia elétrica para produção de etanol após divisão de corrente

5.3.3 Aumento na produção de ácido succínico

A corrente desviada para a fermentação succínica foi carregada nos fermentadores pelo mesmo período da corrente de substrato inicial, a uma vazão de 186.45 t/h.

A quantidade de enzimas para a hidrólise se manteve constante, assim como a água de diluição. Para utilizar o mesmo modelo cinético para a fermentação, foi modelada junto à hidrólise da celulose a hidrólise da sacarose em glicose, assumindo rendimento de 100%, como na fermentação alcoólica.

As vazões das composições das correntes principais da fermentação succínica são apresentadas na tabela 23.

Tabela 23: Balanço das correntes principais da fermentação succínica após divisão de corrente

Substância	Vazão de entrada (t/h)	Vazão de saída (t/h)	Balanço (t/h)
Celulose	17.60	11.30	-6.30
Celulase	0.18	0.1	0.00
Sacarose	40.89	0.00	-40.89
Glicose	50.81	0.00	-6.31
CO_2	10.59	0.70	-10.52
Bactérias	12.72	12.88	0.16
Ácido succínico	0.00	56.15	56.15

Por conta da diminuição da capacidade de produção de etanol, a produção de CO_2 pela fermentação alcoólica foi reduzida, assim como a vazão adicionada à fermentação succínica. A aeração do gás, desta forma foi mais lenta, à vazão calculada de 0.012 vvm, e assim, foi possível um consumo de 10.52 t/h de CO_2, o que representou uma captura de 99.35% do gás produzido na fermentação alcoólica.

O novo dimensionamento da fermentação resultou na necessidade de 16 dornas de 957.15 m³, 5 colunas de adsorção de 12 m de altura e 2 de troca iônica com 12 metros cada. Para a cristalização e secagem do ácido foram necessários 2 cristalizadores de 93.15 m³ e 14 bandejas com 958.56 m² de área de secagem, que produziram 54.393 t/h de cristais de ácido succínico com 99.43% de pureza.

5.3.4 Consumo de utilidades

O aumento na vazão de substrato para a fermentação levou a um aumento considerável no consumo de utilidades pelo o fermentador por conta da etapa de esterilização. O caldo aportado da fermentação alcoólica, no entanto, chega à fermentação succínica a 100°C, o que ajuda a aquecer a corrente rica em celulose. O consumo de água de resfriamento, naturalmente, também foi superior. O consumo anual destas utilidades está apresentado nas figuras 36 e 37.

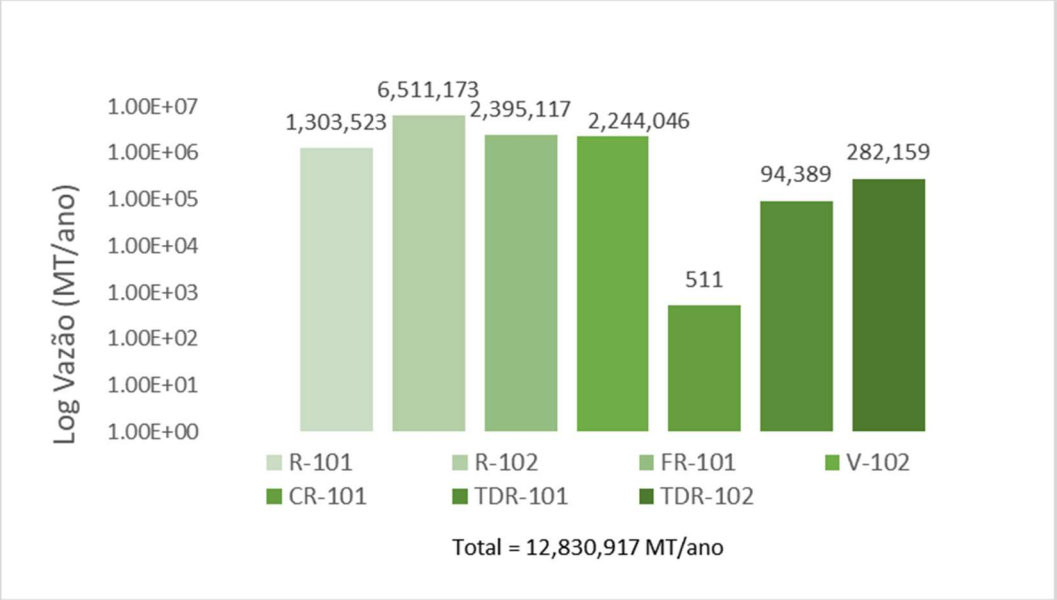


Figura 36: Consumo anual de vapor para a produção de ácido succínico após integração do substrato

O processo de cristalização (CR-101), que trabalha com evaporação de parte da água, também teve um aumento no consumo de vapor. Além disso, o consumo de etileno glicol para resfriar o vaso aumentou para um total de 4,578,109 ton/ano.

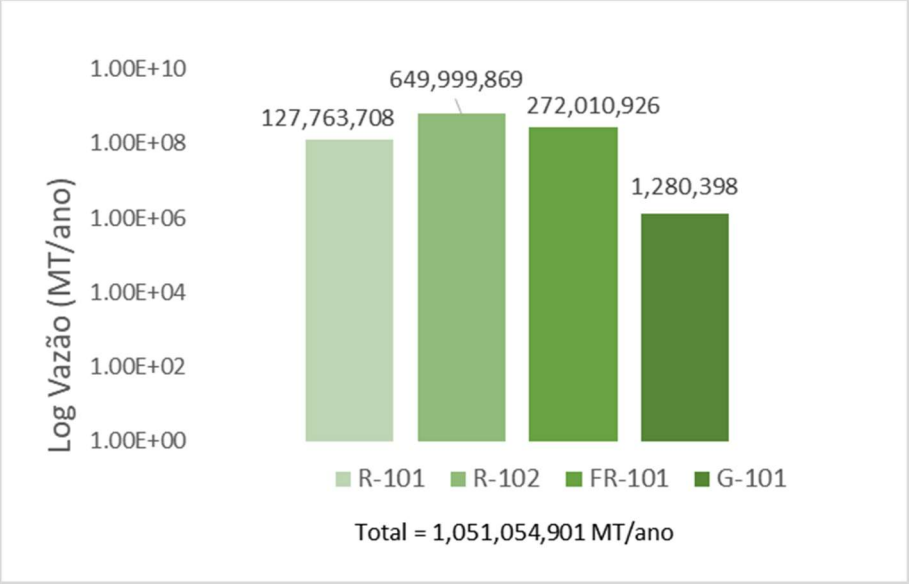


Figura 37: Consumo anual de água de resfriamento para a produção de ácido succínico após integração do substrato

O processo de agitação na fermentação foi o responsável pelo maior consumo de energia elétrica neste cenário. O consumo anual total da planta é apresentado na figura 38.

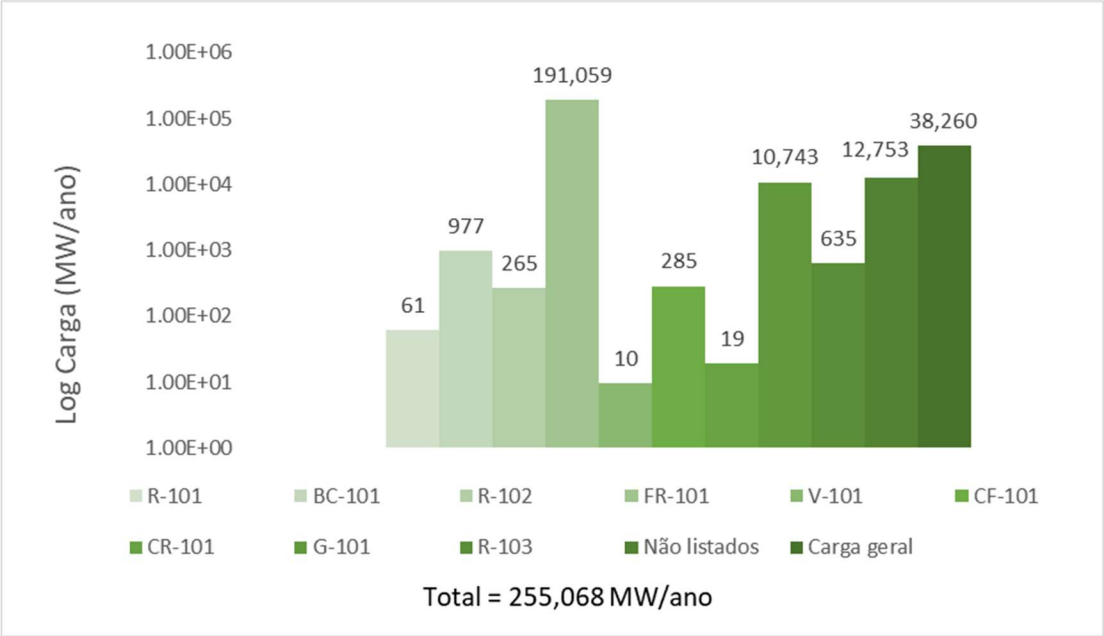


Figura 38: Consumo anual de energia elétrica para a produção de ácido succínico após a integração de substrato

5.4 Avaliação Econômica

O estudo de viabilidade econômica do projeto levou em consideração os custos de operação básicos da planta e os valores de aquisição dos equipamentos calculados pelo simulador para estimar a rentabilidade do processo de acordo com a receita da venda dos produtos. Neste tópico, os resultados da modelagem dos custos de investimento e operacionais e a avaliação dos exercícios anuais para o cálculo do VPL e do *Payback* do projeto serão apresentados.

5.4.1 Estimação do custo de investimento

Para a estimação do custo total de investimento da planta foram utilizados os valores calculados pelo simulador no dimensionamento dos equipamentos. Os dados disponibilizados são dos equipamentos já entregues (FOB) com os valores atualizados para o ano de 2019. A partir destes valores, os custos diretos (TPDC), indiretos (TPIC) e as taxas do contratante para a construção da planta (CFC) foram calculados de acordo com os fatores de conversão para uma planta nova, previamente descritos. Por fim, o investimento inicial também levou em consideração o capital de giro e para *Start up* necessários para o início da operação da planta.

A tabela 24 apresenta os fatores utilizados e os valores encontrados para as plantas em ambos cenários.

Tabela 24: Estimação do custo total de investimento das plantas

Investimento	Cenário 1 (US$)	Cenário 2 (US$)	Fator
Equipamentos	160,796,000	260,175,000	
TPDC	461,484,520	746,702,250	2.87
TPIC	112,557,200	182,122,500	0.70
CFC	77,182,080	124,884,000	0.48
Investimento direto	651,223,800	1,053,708,750	
Giro + *Start up*	162,805,950	263,427,188	0.25
Investimento total	814,029,750	1,317,135,938	

5.4.2 Custos operacionais

Os custos operacionais da planta proporcionais ao processo produtivo, ou seja, os custos variáveis, foram obtidos pelos balanços do simulador e os custos fixos, como mão de obra e manutenção, foram definidos de acordo com os parâmetros previamente descritos. A tabela 25 mostra os custos operacionais anuais de cada processo.

Tabela 25: Custos operacionais anuais das plantas

Custo Operacional	Cenário 1 (US$/ano)	Cenário 2 (US$/ano)
Custos variáveis		
Matéria prima	127,528,014	162,197,000
Utilidades	38,523,000	78,475,000
Consumíveis	548,000	1,729,000
Tratamento de resíduo	1,658,000	590,000
Custos fixos		
Mão de obra	7,983,000	11,197,000
Laboratório	1,198,000	1,680,000
Manutenção	16,151,958	26,134,579
Total	193,589,972	282,002,579

5.4.3 Análise dos resultados e avaliação de indicadores de viabilidade

A avaliação da viabilidade econômica do projeto foi feita analisando o fluxo de caixa descontado, elaborado com os demonstrativos de resultados dos exercícios (DRE) anuais. A composição da receita levou em consideração as vendas do etanol hidratado e do ácido succínico. A produção anual destes produtos e as receitas são apresentadas na tabela 26.

Tabela 26: Receitas anuais das produções de etanol e ácido succínico

	Cenário 1		Cenário 2	
Produto	Produção (Kg/ano)	Receita (US$/ano)	Produção (Kg/ano)	Receita (US$/ano)
Etanol	163,407.318	104,580,684	58,395.205	37,372,931
Ácido Succínico	35,209.375	79,221,094	433,417.361	975,189,062
Total		183,801,777		1,012,561,993

O horizonte considerado para o tempo de projeto foi de 10 anos e os custos e receitas consideraram um incremento de 4.25% ao ano, referente à inflação. Os fluxos de caixa simplificados estão apresentados nas tabelas 27 e 28. Os demonstrativos completos se encontram no apêndice C.

Tabela 27: Fluxo de caixa simplificado para o Cenário 1

DRE	Construção		Startup	Operacional	
Ano	-2	-1	0	1	10
Investimento	407,014,875	423,295,470			
Receita venda			91,900,889	183,801,777	269,027,931
Custos operacionais			96,794,986	201,817,546	293,523,916
EBITDA			-4,894,097	-10,204,193	-14,841,002
Depreciação			42,868,214	42,868,214	42,868,214
EBIT			-47,762,311	-53,072,406	-57,709,215
Impostos			-16,239,186	-18,044,618	-19,621,133
Resultado	-407,014,875	-423,295,470	-31,523,125	-35,027,788	-38,088,082

Tabela 28: Fluxo de caixa simplificado para o Cenário 2

DRE	Construção		Startup	Operacional	
Ano	-2	-1	0	1	10
Investimento	658,567,969	686,557,107			
Receita venda			506,280,996	1,012,561,993	1,472,672,560
Custos operacionais			151,662,226	316,215,742	459,904,924
EBITDA			354618770	696346251	1,012,767,637
Depreciação			69,362,655	69,362,655	69,362,655
EBIT			285,256,115	626,983,597	911,886,427
Impostos			96,987,079	213,174,423	310,041,385
Resultado	-658567969	-686557107	188,269,036	413,809,174	633,363,597

Analisando as projeções de fluxo de caixa é notável que o primeiro cenário não apresenta margem de lucro positiva ao longo do tempo do projeto, e os valores dos resultados diminuem ao longo do tempo indicando um aumento do prejuízo pela produção. Já no segundo cenário, a projeção dos resultados é positiva, indicando que a planta se torna lucrativa ao longo do projeto. Estas tendências são comprovadas pelos indicadores de viabilidade econômica, apresentados na tabela 29.

Tabela 29: Indicadores econômicos dos processos

Indicador	Cenário 1	Cenário 2
Payback (anos)	-	3.35
TIR (%)	-	25.04
VPL (US$)	-911,541,732	1,227,888,734

O primeiro projeto, como não apresenta lucratividade, não tem um tempo de *Payback* factível. No segundo cenário, o tempo de retorno do investimento para o horizonte projetado foi de aproximadamente 3 anos e 4 meses. Também não foi possível calcular um valor factível para a TIR no primeiro cenário, porém o valor presente pode ser utilizado como indicador da projeção do valor investido no horizonte do projeto. O segundo cenário resultou em um retorno de 25.04% no investimento, com um valor presente de US$ 1,227,888,734 ao final do projeto, o que indica que houve uma margem positiva de lucro.

Estes indicadores mostram aos possíveis investidores e acionistas do projeto que uma modificação no dimensionamento da planta, para uma mesma capacidade de processamento da matéria prima principal, a cana-de-açúcar, pode tornar o investimento economicamente viável.

5.4.4 Análise de sensibilidade

No contexto de uma possível participação em mercados de créditos de carbono, o potencial de captura das emissões foi estimado. Atualmente, as iniciativas internacionais para precificação de carbono ainda estão em fase de implantação, e cada país apresenta uma política de precificação distinta. Os preços dos créditos de carbono, desta forma, apresentam uma larga variabilidade. Nesta análise de sensibilidade, a variação nos indicadores econômicos da planta foi analisada em relação ao preço da tonelada de carbono capturada no processo.

Quatro cenários de preços foram analisados. Segundo NOVACANA (2019), os cenários otimista e pessimista para a precificação do carbono pela iniciativa brasileira, o Renovabio, são de R$146.00 e R$17.00 por tonelada, o que, em dólares, na cotação atual utilizada, resulta em US$36.50 e US$4.25. No cenário internacional, a faixa de preço estimada para atingir as metas

do acordo de Paris em relação ao aumento da temperatura média do planeta vai de US$40.00 a US$80.00 por tonelada de carbono. Neste quesito foi utilizado um valor intermediário de US$60.00 para a análise de sensibilidade. Por fim, o cenário internacional mais otimista é o do mercado de carbono da Suécia, com preço estimado em US$128.00 por tonelada de carbono.

A variações das receitas anuais e dos valores presentes líquidos dos projetos considerando a precificação do carbono estão apresentados da figura 39 a 42.

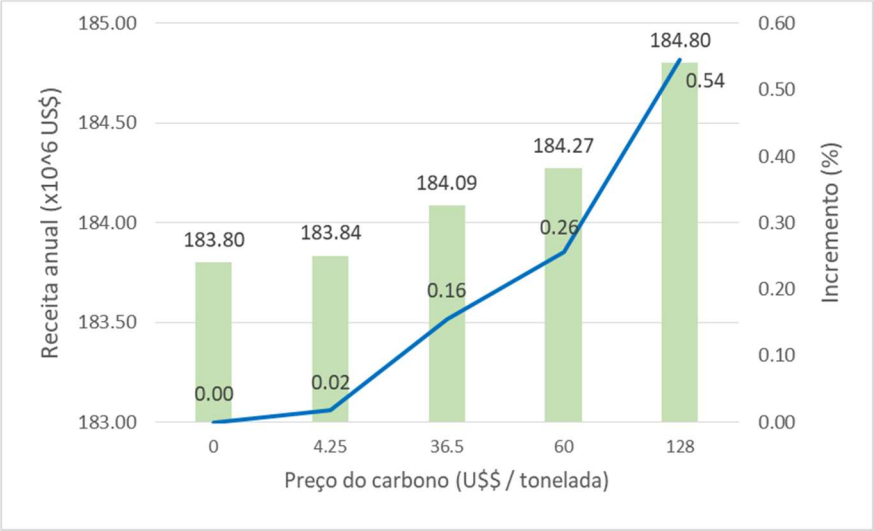


Figura 39: Variação da receita anual do cenário 1 frente à variação do preço do carbono

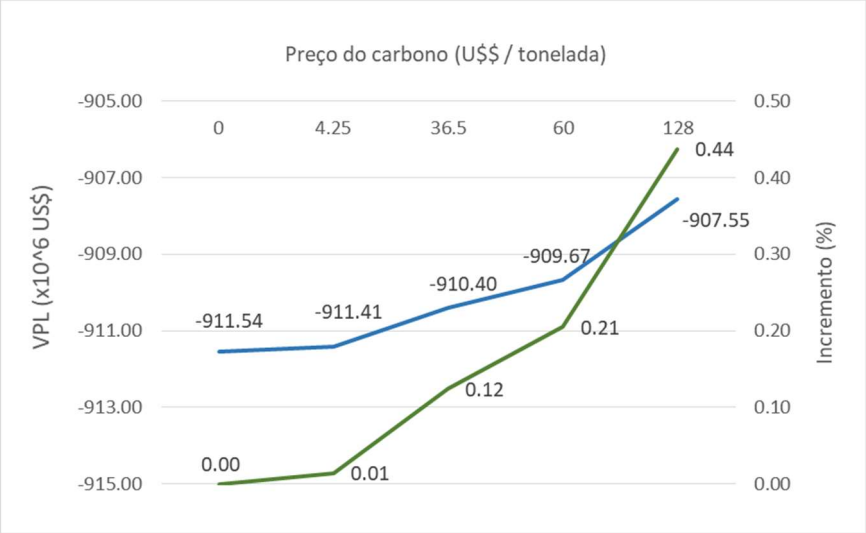


Figura 40: Variação do VPL do cenário 1 frente à variação do preço do carbono

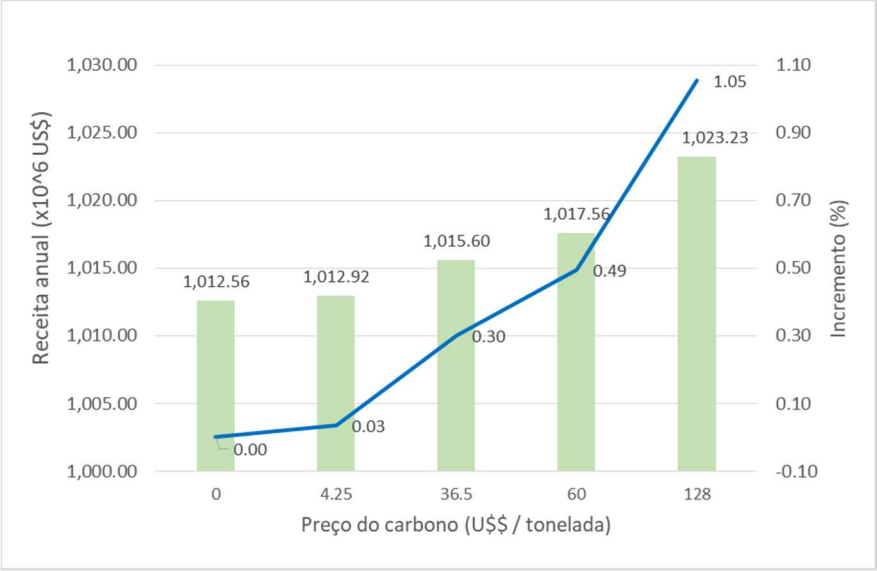


Figura 41: Variação da receita anual do cenário 2 frente à variação do preço do carbono

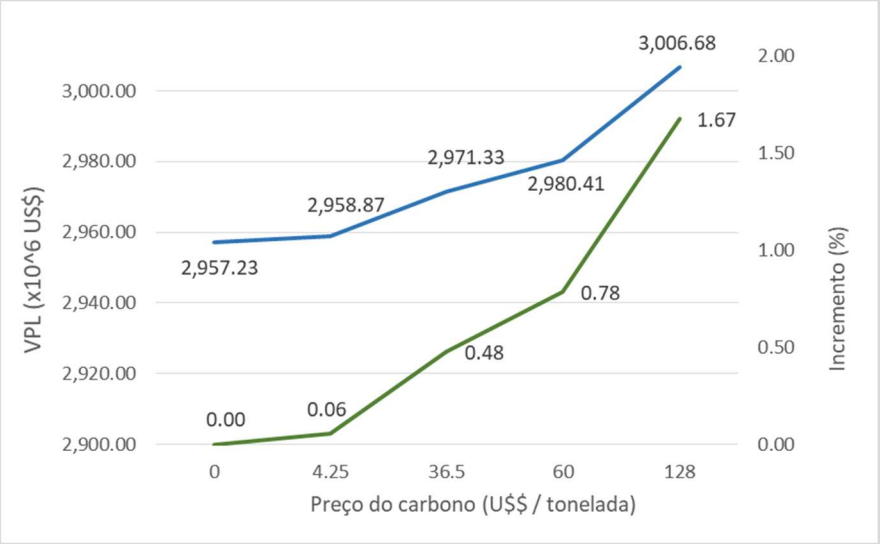


Figura 42: Variação do VPL do cenário 1 frente à variação do preço do carbono

O que se pode observar em ambos os casos é que mesmo no cenário mais otimista, a receita de obtida pelo consumo do carbono, não influencia de forma significativa na viabilidade dos projetos. O maior incremento percentual de receita foi de 1.05% no cenário 2, que acarretou em um aumento de 1.67% no seu valor presente.

Este fato se deve ao valor da tonelada do carbono, ser muito inferior ao dos outros produtos e, desta forma, em relação ao primeiro processo não foi encontrado um preço de carbono a partir do qual a produção se torne viável.

Visto que as emissões de CO_2 para a produção de biocombustíveis, como o etanol, sem promover a captura de carbono já são de escala reduzida em relação à utilização de gasolina, como tomado por base, os critérios do Renovabio, pode-se estimar um desvio da corrente de

sacarose para a produção do ácido succínico com outro objetivo. Em vez de zerar as emissões pelo processo de produção de ácido succínico, pode-se redimensionar a planta no sentido de viabilizar sua rentabilidade, ou seja, com o menor aporte de açúcar do caldo que permita um valor presente líquido e uma taxa de retorno positivos.

5.5 Considerações

A captura do CO_2 para a síntese do ácido succínico em diferentes escalas mostra que é possível atingir um nível de zero emissões do gás produzido na fermentação, de acordo com o dimensionamento das duas etapas de fermentação. Os casos avaliados foram dois extremos, nos quais a integração de substratos não era considerada, e o que promovia a captura de toda a emissão do gás da fermentação. Desta forma outros percentuais de integração podem ser estudados de modo a validar a captura do gás e produzir o ácido de forma eficiente e economicamente viável.

Em relação ao dimensionamento das dornas de fermentação e dos equipamentos com processos em batelada, a simulação da planta em um regime contínuo pode acarretar em resultados diferentes por conta de imprecisões nos cálculos de vazão nas entradas dos equipamentos de acordo com o tempo determinado pelas operações de transferência descritas nas tabelas 7 e 10. Uma maior precisão neste dimensionamento é obtida modelando toda a planta em regime batelada e em um único arquivo, o que não foi possível devido à limitação da versão acadêmica do *software* SPD.

Uma visão crítica sobre os volumes dos fermentadores, principalmente, deve ser adotada para o processo de implantação do processo em uma planta real. Mesmo apresentando uma viabilidade econômica plausível, muitas vezes, as condições das operações industriais apenas são compreendidas no próprio *chão de fábrica*. A ausência de estudos focados em aumento de escala e de indicadores obtidos de experimentos em plantas piloto também oferecem fontes de incerteza sobre os dimensionamentos.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A produção integrada do etanol hidratado e do ácido succínico de segunda geração foi modelada e avaliada no Superpro Designer e, com o objetivo de minimizar as emissões do CO_2 da fermentação alcoólica um cenário de integração de fontes de açúcar para a fermentação succínica foi estimado.

O primeiro cenário de produção levou em consideração apenas a utilização dos açúcares do bagaço de cana para a produção do ácido succínico. A baixa demanda metabólica de CO_2 para a produção do ácido fez com que neste cenário, apenas 5.04% das emissões deste gás fossem capturadas. Além disso, o custo agregado do pre tratamento do bagaço de cana para a extração da celulose, com processos que requerem altas temperaturas e grande consumo de insumos para hidrólise, fez com que esta rota não fosse economicamente viável.

O segundo cenário, no entanto, após o desvio de 64.22% do substrato da fermentação alcoólica para a fermentação succínica, promoveu um aumento de cerca de 7 vezes na produção do ácido succínico, que tem um valor de mercado superior ao do etanol. Como os processos anteriores a fermentação succínica, que apresentaram os maiores custos desta planta, não foram alterados, processando a mesma quantidade de bagaço, o incremento na receita, desta forma foi superior ao aumento nos custos operacionais e de investimento a ponto de tornar o processo economicamente viável.

Em relação às emissões no segundo caso, a redução na capacidade de produção de etano promoveu, naturalmente, uma redução nas emissões de CO_2, que pode ser praticamente todo consumido na produção do ácido succínico, que foi capaz de capturar 99.35% do gás.

Este segundo cenário pode ser entendido como uma planta principal de ácido bio-succínico de primeira e segunda geração que utiliza a produção de etanol como fonte de CO_2 para a síntese do ácido, obviamente beneficiando-se das receitas de venda do etanol.

A análise de sensibilidade considerando uma possível receita com créditos de carbono mostrou que em nenhum cenário de precificação nos mercados internacionais a venda direta dos créditos obtidos com as emissões trouxe um incremento de receitas que pudesse tornar o primeiro cenário de produção viável. No segundo cenário, pode-se obter cerca de 1% a mais de receita, considerando o valor do preço da tonelada de carbono no cenário mais otimista.

Nos contextos de biorrefinarias sobre a integração de matérias primas e resíduos e sobre aproveitar ao máximo os componentes da biomassa, foi possível tornar o processo de produção do ácido succínico a partir do bagaço da cana considerando a integração das fontes de açúcar

do caldo e do bagaço da cana-de-açúcar, o que pode ser considerado como uma integração de gerações de matérias primas.

Estratégias diferentes para a valorização desta produção, no entanto, podem ser adotadas como a divisão de correntes de insumos entre as fermentações, para que o aporte de açúcar de primeira geração compense os custos de tratamento do bagaço, ou ainda com um aporte externo de glicose e outros açúcares já purificados por aquisição como insumos, do jeito que as empresas produtoras de ácido bio-succínico fazem atualmente. Esta segunda opção pode ser estimada também para a captura total do CO_2 da fermentação alcoólica.

A estimativa de geração de energia pela queima do bagaço residual após o tratamento apresenta uma economia significativa em termos de utilidades para a planta. Desconsiderando o propósito da produção do ácido succínico pelo bagaço, a utilização total deste para cogeração de energia produz vapor suficiente para suprir as necessidades da planta de etanol e parte da planta do ácido succínico ou para uma geração de eletricidade. O retorno econômico real que a cogeração de energia pode trazer para o processo não foi estimado pois para se obter os melhores resultados, deve se considerar a integração energética das correntes do processo.

Desta forma, as sugestões de futuros estudos são:

- Avaliação de cenários alternativos para integração de fontes de substratos;
- Síntese de rede de integração energética para a planta e análise detalhada da implantação de um sistema de cogeração de energia;
- Desenvolvimento de outros processos de extração de açúcares do bagaço mais economicamente viáveis;
- Por fim, também pode ser feita uma análise mais detalhada do potencial de captura de emissões pela integração das fontes de carbono, como pelas emissões evitadas pela produção de eteno a partir do etanol (HOMBEECK, 2019) ou pela captura no processo de crescimento de microalgas integrado à planta (ZHANG et al., 2017).

7. REFERÊNCIAS

ABUD, Ana K De Souza; SILVA, Carlos E De Farias. *Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production*. Amsterdã Elsevier Inc., 2019.

Albernas-Carvajal, Y., et al. *Preliminary Design For Simultaneous Saccharification And Fermentation Stages For Ethanol Production From Sugar Cane Bagasse*. Chemical Engineering Research and Design, 126, 232–240, 2015. doi:10.1016/j.cherd.2017.08.029

ARIAS, Johanna Méndez et al. *Design of an Enzyme Cocktail Consisting of Different Fungal Platforms for Efficient Hydrolysis of Sugarcane Bagasse: Optimization and Synergism Studies*, AIChE, v. 32, p. 1–8, 2016

BAJPAI, Pratima. *Environmental impact of biobased polymers.* Biobased Polymers, p. 171–181, 2019.

Biosuccinium® succinic acid: enabling sustainable materials, Reverdia, 2015. Disponível em: <https://reverdia.com/bio-succinic-acid-wins-biofuels-digest-chemical-year-award/> (acessado 23/07/2018, 22:24

BORGES, Elcio Ribeiro. *Desenvolvimento De Um Processo Biotecnológico Para A Produção De Ácido Succínico Por Actinobacillus succinogenes*, 2011, Tese de Doutorado, 289 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

CARBON PRICING LEADERSHIP COALITION. *Report of the High-Level Commission on Carbon Prices*, 2017. Disponível em: <https://static1.squarespace.com/static/54ff9c5ce4b0a53decccfb4c/t/59244eed17bffc0ac256cf16/1495551740633/CarbonPricing_Final_May29.pdf>. Acessado em 25/07/2019

CHARK, Cho et al. *Utilisation of waste bread for fermentative succinic acid production*. Biochemical Engineering Journal, v. 65, p. 10–15, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2012.03.010>.

CINELLI, Bernardo Alves. *Produção de Etanol Acoplada a Processos de Separação por Membranas*, Tese de Doutorado, 220 f., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

CORTEZ, L.A.B.; BALDASSIN, R., *Policies Towards Bioethanol and Their Implications: Case Brazil*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803141-4.00006-X>.

DIAS, Marina O.S. et al. *Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash*. Bioresource Technology, v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012.

DIAS, Marina O.S., *Simulação do Processo de Produção de Etanol a Partir do Açúcar e do Bagaço, Visando a Integração do Processo e a Máxima Produção de Energia e Excedentes do Bagaço*, 2008, Dissertação de Mestrado, 282 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008

DIAS, Marina O.S.; et al. Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production? Bioresource Technology, v. 102, n. 19, p. 8964–8971, 2011.

DIAS, Marina Oliveira de Souza, *Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir cana-de-açúcar*, 2011, Tese de Doutorado, 277 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

DOUGLAS, James M. *Conceptual Design of Chemical Processes*, Nova Iorque, ed. Mcgraw Hill, 1988.

E4TECH; RE-CORD; Wageningen University & Research. *From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals. Final report for the European Commission Directorate-General Energy*, 2015. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC Sugar Platform final report.pdf>.

ENSINAS, Adriano. *Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane*. Energy Conversion and Management, v.48, 2978–2987, 2007.

FIGUEIREDO, Erika Airosa, *Avaliação Da Produção De Ácido Bio-Succínico Utilizando O Superpro Designer*, 2017, Dissertação de Mestrado, 229 f., Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

FUNG, Koon et al. *Food and Bioproducts Processing Economic feasibility of a pilot-scale fermentative succinic acid production from bakery waste*s. Food and Bioproducts Processing, v. 92, n. 3, p. 282–290, 2013.

GAZZONI, Décio Luiz, *Balanço de emissões de CO_2 no Brasil: Histórico e Perspectivas*. 2014, 56 f., Documento, Embrapa Soja, Londrina, PR, 2014.

GOUVEIA, N.; MESQUITA, L, *Mercado de Carbono*, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Departamento de Patentes e Modelos de Utilidade, Portugal, 2011

HARMSEN, P. et al. *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*. Wageningen University and Research. 49 f., 2010, disponível em < https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/396201>.

HOMBEECK, M. V. *Comparação Entre As Rotas Via Nafta E Via Etanol Para A Produção De Eteno – Análise De Custos E Emissões De Co2*. 2019, Dissertação de mestrado, 97 f., 2019. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2019.

INTELLIGEN, *User Guide. SuperPro Designer®*. Disponível em: <http://intelligen.com/>. Acesso em: 23 mar. 2016. Acessado em 23/05/2019

JIANG, Min et al. *Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies*. Bioresource Technology, v. 245, p. 1710–1717, 2017.

JIANG, Min et al. *Succinic acid production from sucrose by Actinobacillus succinogenes NJ113.* Bioresource Technology, v. 153, p. 327–332, 2014.

JUNQUEIRA, Tassia, 2015, *Sugarcane Biomass Composition For The Industrial Simulations In The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB).* Centro Tecnico do Bioetanol, Campinas, SP, 2015.

JUNQUEIRA, Tassia, *Simulação De Colunas De Destilação Convencional, Extrativa E Azeotrópica No Processo De Produção De Bioetanol Através Da Modelagem de Não*

Equilíbrio e da Modelagem de Estágios de Equilíbrio com Eficiência, 2010, Dissertação de Mestrado, 187 f., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2010.

KHATIWADA, Dilip et al. *Accounting greenhouse gas emissions in the lifecycle of Brazilian sugarcane bioethanol: Methodological references in European and American regulations*. Energy Policy, v. 47, p. 384–397, 2012.

KOYTSOUMPA, Efthymia et al., *The CO2 Economy: Review of CO2 capture and reuse technologies*. Journal of Supercritical Fluids, v. 132, p. 3–16, 2018.

Kuglarz, M., Alvarado-Morales, M., Karakashev, D., Angelidaki, I., *Integrated production of cellulosic bioethanol and succinic acid from industrial hemp in a biorefinery concept*, Bioresource Technology (2015), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.081

LIU, Xing et al. *Isobaric vapor-liquid equilibrium for the ethanol + water + 2-aminoethanol tetrafluoroborate system at 101.3 kPa.* Journal of Chemical and Engineering Data, v. 57, n. 12, p. 3532–3537, 2012.

LOPES, Claudio Hartkopf, *Tecnologia de Produção de Cana de Açúcar*, São Carlos, SP, Coleção UAB−UFSCar, 2013.

LOPES, Mario Lucio et al. *Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry*. Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, p. 64–76, 2016.

LORA, Electo Eduardo Silva, VENTURINI, Oswaldo José, *Biocombustíveis, vol. 1*, Piracicaba, SP, Editora Interciência, 2012

MARCHI, Michela et al. *CO2recovery from wine production: Possible implications on the carbon balance at territorial level.* Journal of CO2 Utilization, v. 28, n. August, p. 137–144, 2018.

MARYANA, Roni et al. *Alkaline Pretreatment on Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production*. Energy Procedia, v. 47, p. 250–254, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (Org,), *Plano Decenal de Expansão de Energia 2026*., 2016 Disponível em <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Decenal-de-Expansao-de-Energia-2026>, Acesso em 08/02/2017.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO (Org.). *Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de um Grupo Selecionado de Tecnologias Inovadoras Relacionadas à Cadeia Sucroenergética*. CERES Inteligência Financeira, 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (Org.), *Acordo de Paris*, 2017, Disponível em https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris, Acesso em 15/03/2018.

Panorama das certificações do RenovaBio – oito usinas de etanol estão em consulta pública. Novacana, 2019. Disponível em: < https://www.novacana.com/n/industria/usinas/panorama-certificacoes-renovabio-oito-usinas-etanol-consulta-publica-290719>, Acessado em 07/09/2019

PAPONG, Seksan et al. *Environmental life cycle assessment and social impacts of bioethanol production in Thailand*. Journal of Cleaner Production, v. 157, p. 254–266, 2017.

PATERAKI, Chrysanthi et al. *Actinobacillus succinogenes: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries*. Biochemical Engineering Journal, v. 112, p. 285–303, 2016.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G., *Engenharia de Processos: Análise Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos.* Rio de Janeiro, RJ, Editora Blücher, 2005.

PETRONOTICIAS, *Custo Total da Mão de Obra no Setor de Produtos Químicos no Brasil é o Dobro do Salário Pago*. Petronotícias, 2018. Disponível em: <https://petronoticias.com.br/archives/112831>. Acesso em: 21/08/2019.

QUINTELLA, Cristina M. et al. *Brazilian potential for CCS for negative balance emission of CO2 from biomass energy*. Energy Procedia, v. 4, p. 2926–2932, 2011.

RAICHER, Gil. *Análise Econômica da Produção de Polímeros Biodegradáveis no contexto de uma Biorefinaria a partir de cana-de-açúcar.* 178 f., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo / Instituto Butantan, São Paulo, SP, 2011.

Succinic Acid Market By Type (Petro based, and Bio-based), By Applications (Food and Beverages, Pharmaceutical, Personal Care, Coatings, Industrial, and Others), By Regions, Forecasts to 2026, disponível em < https://www.reportsanddata.com/report-detail/succinic-acid-market#utm_source=prnewswire&utm_medium=referral&utm_campaign=john28oct2019>, Acesso em 02/12/2019.

ROITMAN, Tamar. Caderno de Biocombustíveis e o RenovaBio. p. 1–15, 2018.

ROY, Poritosh; DUTTA, Animesh, *Life Cycle Assessment (LCA) of Bioethanol Produced From Different Food Crops: Economic and Environmental Impacts*. In: Bioethanol Production from Food Crops, Amsterdã, Elsevier Inc., 2019. p. 385 – 399

SALLES-FILHO, Sergio Luiz Monteiro et al. Perspectives for the Brazilian bioethanol sector: The innovation driver. Energy Policy, v. 108, p. 70–77, 2017.

SAXENA, R. K. et al. *Production and Applications of Succinic Acid.* Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products, p. 601–630, 2016.

SEIDL, Peter R.; GOULART, Adriana K. Pretreatment *processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproduct*s. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 2, p. 48–53, 2016.

SRITRAKUL, Nipat; NITISINPRASERT, Sunee. *Evaluation of dilute acid pretreatment for bioethanol fermentation from sugarcane bagasse pith.* Agriculture and Natural Resources, v. 51, n. 6, p. 512–519, 2018.

SUCRANA, *Massa específica do leite de cal*, Ficha Técnica, 2009. Disponível em: http://www.sucrana.com.br/tabelas/massa-especifica-concentracao.pdf

WERPY, T.; PETERSEN, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. Office of Scientific and Technical Information (OSTI). Office of Scientific and Technical Information, p. 69, 2004.

WORLD BANK GROUP (Org.). *State and Trends of Carbon Pricing 2018*. Washington Dc, 2018.

XU, Yixiang; ISOM, Loren; HANNA, Milford, *Adding value to carbon dioxide from ethanol fermentation*s. Bioresource Technology, v. 101, n. 10, p. 3311–3319, 2010.

ZHANG, Quanguo et al., *Carbon capture and utilization of fermentation CO2: Integrated ethanol fermentation and succinic acid production as an efficient platform*. Applied Energy, v. 206, n. March, p. 364–371, 2017.

ZHANG, Hongyan et al., *Complete Genome Sequence of Actinobacillus succinogenes GXAS137, a Highly Efficient Producer of Succinic Acid*, Genome Announcements, 6(8), 2018.

8. APÊNDICES

Apêndice A: Fluxograma completo dos processos

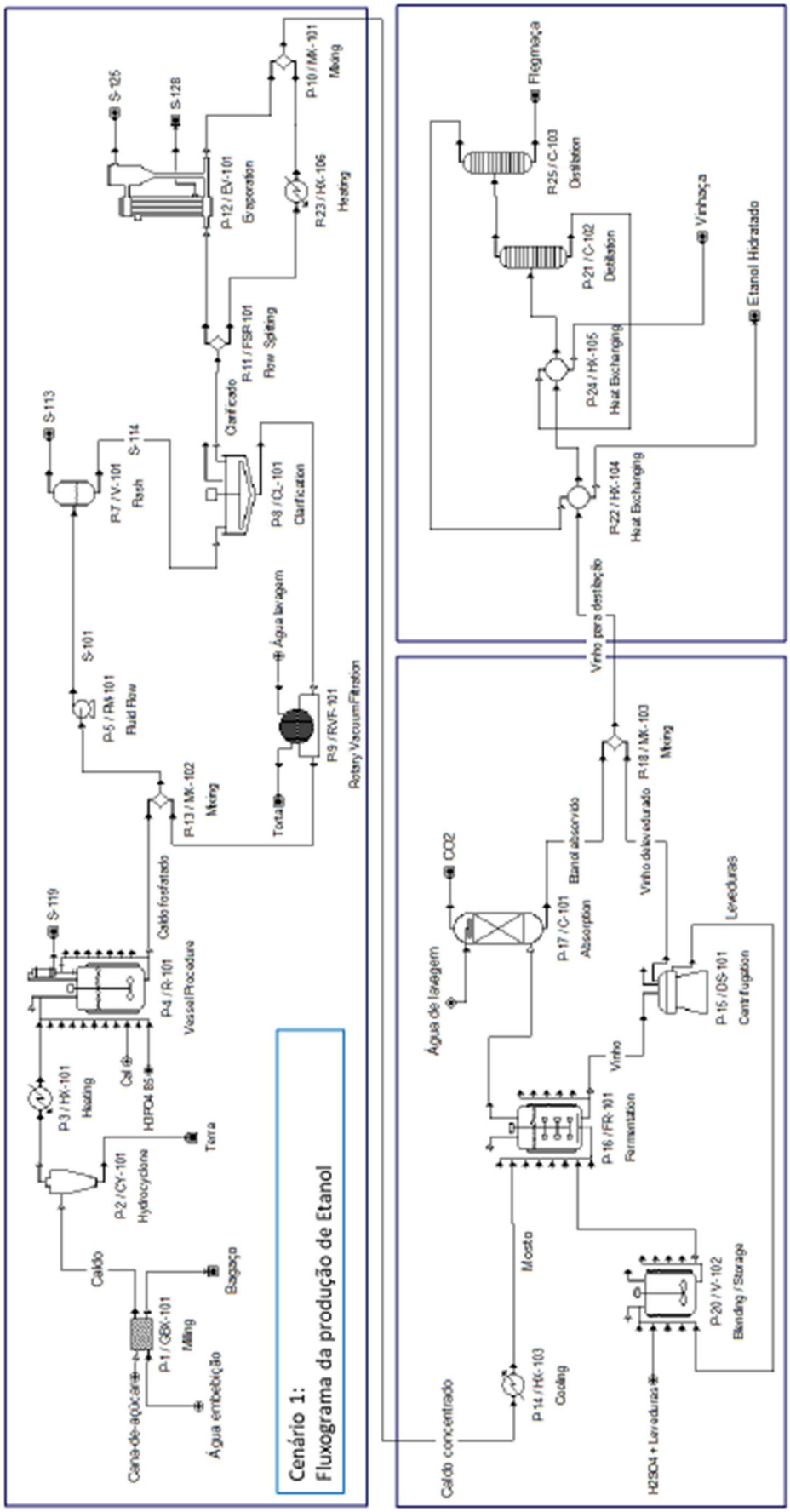
Apêndice B: Preços dos insumos e utilidades

Apêndice C: Fluxos de caixa completos

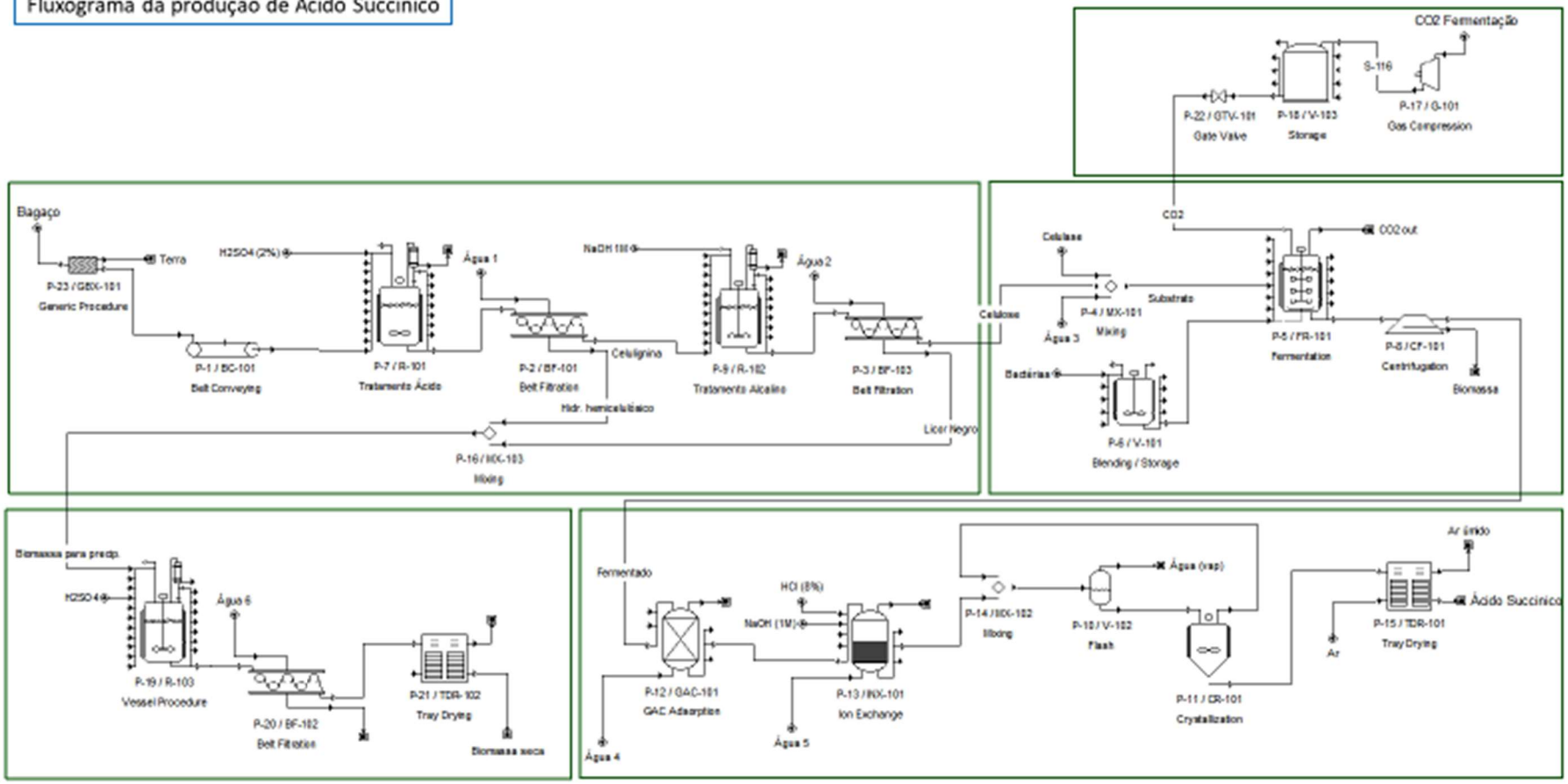
Apêndice D: Descrição das operações realizadas nos processos

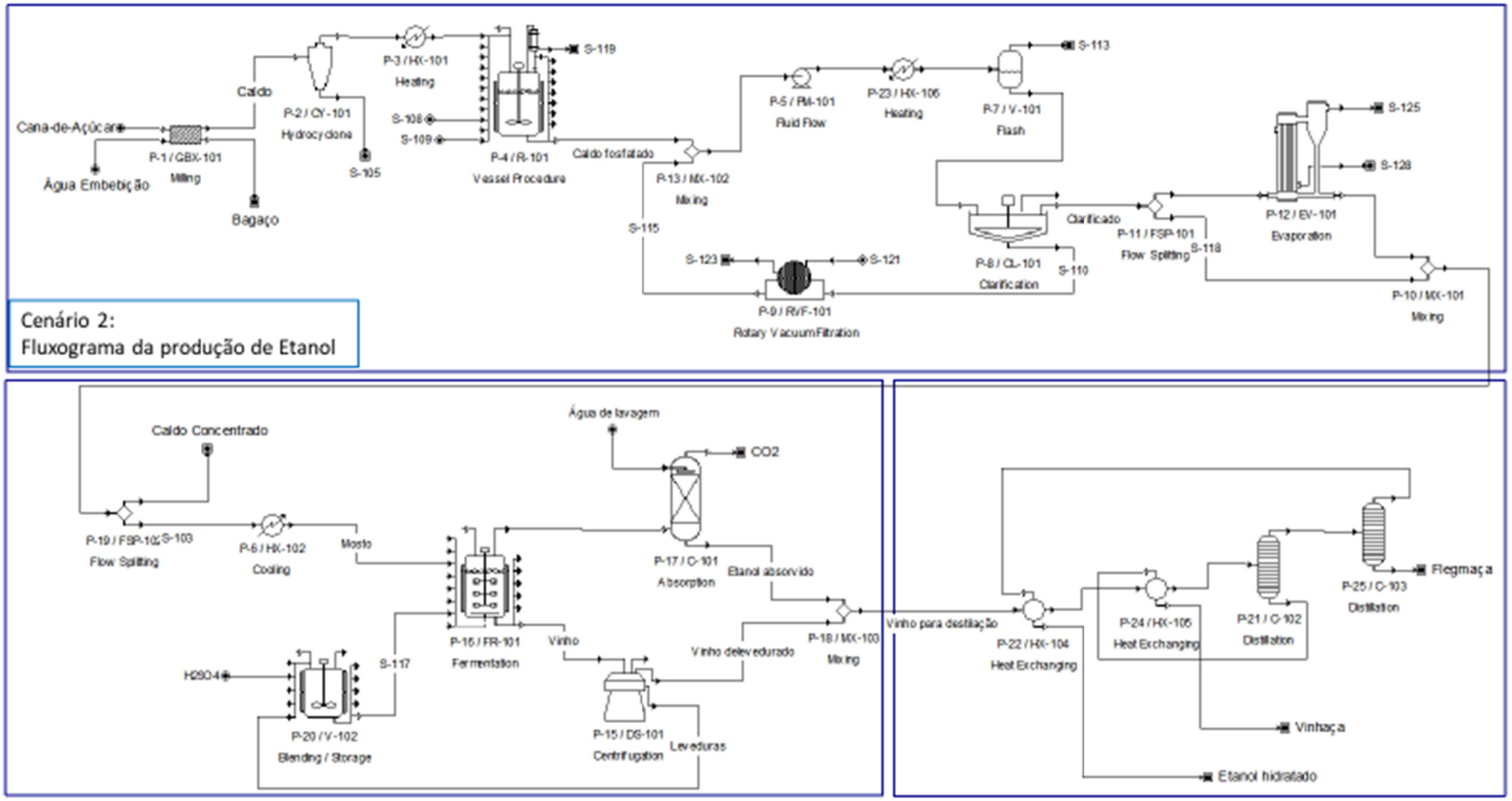
Apêndice E: Artigo submetido para publicação

Apêndice A: Fluxogramas completos dos processos

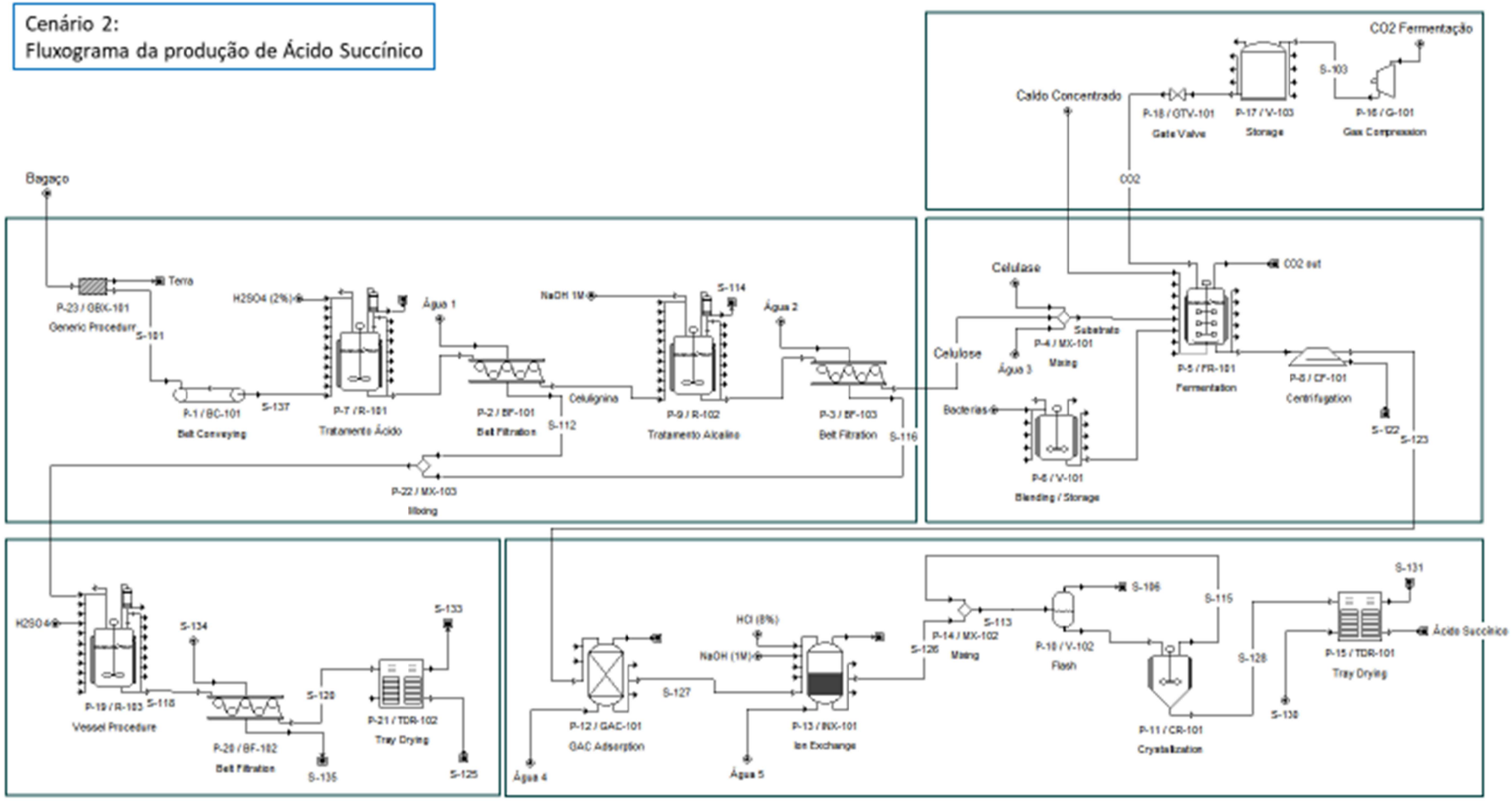

Cenário 1:
Fluxograma da produção de Etanol
Cana-de-açúcar
Água embebição
P-1 / GBX-101
Milling
Caldo
Bagaço
P-2 / CY-101
Hydrocyclone
Terra
P-3 / HX-101
Heating
H3PO4 85%
Cal
P-4 / R-101
Vessel Floculation
Caldo fosfatado
S-119
P-5 / RA-101
Fluid Flow
S-101
P-13 / MX-102
Mixing
Água lavagem
Torta
P-9 / RVF-101
Rotary Vacuum Filtration
P-8 / CL-101
Clarification
Clarificado
P-11 / FSR-101
Flow Splitting
P-7 / V-101
Flash
S-113
S-114
P-12 / EV-101
Evaporation
S-125
S-128
P-23 / HX-106
Heating
P-10 / MX-101
Mixing
Caldo concentrado
P-14 / HX-103
Cooling
Mosto
P-16 / FR-101
Fermentation
H2SO4 + Leveduras
P-20 / V-102
Blending / Storage
Vinho
P-15 / DS-101
Centrifugation
Leveduras
Vinho desleveduradu
P-18 / MX-103
Mixing
Vinho para destilação
Água de lavagem
CO2
P-17 / C-101
Absorption
Etanol absorvido
P-22 / HX-104
Heat Exchanging
P-24 / HX-105
Heat Exchanging
P-21 / C-102
Distillation
P-25 / C-103
Distillation
Flegmaça
Vinhaça
Etanol Hidratado

Cenário 1:
Fluxograma da produção de Ácido Succínico




Cenário 2:
Fluxograma da produção de Etanol
Cana-de-Açúcar
Água Embebição
P-1 / GBX-101
Milling
Bagaço
Caldo
P-2 / CY-101
Hydrocyclone
S-105
P-3 / HX-101
Heating
S-108
S-109
P-4 / R-101
Vessel Procedure
S-119
Caldo fosfatado
P-13 / MX-102
Mixing
S-115
P-5 / PM-101
Fluid Flow
P-23 / HX-106
Heating
S-113
P-7 / V-101
Flash
P-8 / CL-101
Clarification
S-110
Clarificado
P-11 / FSP-101
Flow Splitting
S-118
P-12 / EV-101
Evaporation
S-125
S-128
P-10 / MX-101
Mixing
S-123
S-121
P-9 / RVF-101
Rotary Vacuum Filtration
Caldo Concentrado
P-19 / FSP-102
S-100
Flow Splitting
P-6 / HX-102
Cooling
Mosto
Água de lavagem
CO2
P-17 / C-101
Absorption
Etanol absorvido
P-16 / FR-101
Fermentation
Vinho
Vinho delevedurado
P-18 / MX-103
Mixing
H2SO4
S-117
P-20 / V-102
Blending / Storage
P-15 / DS-101
Centrifugation
Leveduras
Vinho para destilação
P-22 / HX-104
Heat Exchanging
P-24 / HX-105
Heat Exchanging
P-21 / C-102
Distillation
P-25 / C-103
Distillation
Flegmaça
Vinhaça
Etanol hidratado

Cenário 2:
Fluxograma da produção de Ácido Succínico



Apêndice B: Tabela com preços dos insumos e utilidades

Material	Custo Unitário (US$)	Referência
Cal 5ºBé	0.071/Kg	Yingkou Daze Magnesium Industry Co., Ltd.
Cana-de-açúcar	0.019/Kg	Consecana[1]
H_2SO_4 500ppm	0.004/Kg	Hubei Zhongshui Chemical Co., Ltd.
H_3PO_4 (85%)	0.600/Kg	Liuzhou Xianmi Trade Co., Ltd.
Levedura	0.350/Kg	Bioactive Yeast Co., Ltd.
H_2SO_4 (2%)	0.032/Kg	Hubei Zhongshui Chemical Co., Ltd.
HCI (8%)	0.012/Kg	Shijiazhuang Xinlongwei Chemical Co., Ltd.
NaOH (1 M)	0.016/Kg	Shandong Keyu Energy Technology Co., Ltd
H_2SO_4 (98%)	0.070/Kg	Hubei Zhongshui Chemical Co., Ltd.

[1] Valores de ATR e Preço da Tonelada de Cana-de-açúcar - Consecana do Estado de São Paulo, disponível em <https://www.udop.com.br/cana/tabela_consecana_saopaulo.pdf> Acesso em 27/08/2019

Utilidades	Custo Unitário (US$)	Referência
Energia elétrica	0.0970/kW-h	COELBA[2]
Vapor	1.800/ton	TLV[3]
Água de resfriamento	0.020/m^3	CAESB[4]
Glicol	0.200/ton	Shandong Baovi Energy Technology Co., Ltd.

[2] Tarifas Grupo B, COELBA, disponível em < http://servicos.coelba.com.br/comercial-industrial/Pages/Baixa%20Tens%E3o/tarifas-grupo-b.aspx > Acesso em 25/09/2019

[3] Calculadora: Custo unitário do vapor, TLV, disponível em <https://www.tlv.com/global/BR/calculator/steam-unit-cost.html> Acesso em 25/08/2019

[4] Tarifas e preços, CAESB, disponível em < https://www.caesb.df.gov.br/tarifas-e-precos.html > Acesso em 25/08/2019

[5] As empresas citadas sem observações nas tabelas acima, comercializam seus produtos através do *Market Place* alibaba.com, todas acessadas em 25/08/2019.

Apêndice C: Fluxos de caixa completos dos processos

Cenário 1

DRE	Construção		Startup	Operacional									
Ano	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Investimento													
Investimento planta	407,014,875	424,313,007											
Receita													
Receita venda	0		91900888.64	191,613,352.80	199,756,920.30	208,246,589.41	217,097,069.46	226,323,694.91	235,942,451.95	245,970,006.15	256,423,731.42	267,321,740.00	278,682,914
Custo variavel					-	-	-	-	-	-	-	-	0
Materiais+utilidades	0		84,128,507	175,407,936.74	182,862,774.05	190,634,441.95	198,736,405.73	207,182,702.98	215,987,967.85	225,167,456.49	234,737,073.39	244,713,399.01	255,113,718
Receita operacional	0		7772381.805	16205416.06	16894146.25	17612147.46	18360663.73	19140991.94	19954484.09	20802549.67	21686658.03	22608341	23,569,195
Custo fixo	0				-	-	-	-	-	-	-	-	0
Desp operacionais			12,666,479	26,409,608.92	27,532,017.30	28,702,128.04	29,921,968.48	31,193,652.14	32,519,382.36	33,901,456.11	35,342,267.99	36,844,314.38	38,410,198
EBITDA	0		-4894097.295	-10204192.86	-10637871.06	-11089980.58	-11561304.75	-12052660.2	-12564898.26	-13098906.44	-13655609.96	-14235973.38	-14,841,002
Outras despesas	0				-	-	-	-	-	-	-	-	0
Depreciação			42,868,214	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,213.60	42,868,214
EBIT	0		-47762310.9	-53072406.46	-53506084.66	-53958194.18	-54429518.35	-54920873.8	-55433111.86	-55967120.04	-56523823.56	-57104186.98	-57,709,216
Imposto	0				-	-	-	-	-	-	-	-	0
IR			- 16,239,185.70	- 18,044,618.20	- 18,192,068.78	- 18,345,786.02	- 18,506,036.24	- 18,673,097.09	- 18,847,258.03	- 19,028,820.81	- 19,218,100.01	- 19,415,423.57	-19,621,133
Aliquota	0.34												
Inflação	4%												
TMA	10%												
Resultado	-407,014,875	-424,313,007	-31,523,125	-35,027,788	-35,314,016	-35,612,408	-35,923,482	-36,247,777	-36,585,854	-36,938,299	-37,305,724	-37,688,763	-38,088,082
VPL													-911,541,732

Cenário 2

DRE	Construção		Startup	Operacional									
Ano	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Investimento													
Investimento planta	658567969	686557107											
Receita													
Receita venda	0		506,280,997	1,012,561,993	1,055,595,878	1,100,458,703	1,147,228,198	1,195,985,396	1,246,814,776	1,299,804,404	1,355,046,091	1,412,635,550	1,472,672,560
custo variavel					0	0	0	0	0	0	0	0	0
Materiais	0		132,156,437	275,546,171	287,256,883	299,465,301	312,192,576	325,460,761	339,292,843	353,712,789	368,745,582	384,417,269	400,755,003
Receita operacional	0		374,124,560	737,015,822	768,338,995	800,993,402	835,035,622	870,524,636	907,521,933	946,091,615	986,300,509	1,028,218,280	1,071,917,557
Custo fixo	0				0	0	0	0	0	0	0	0	0
Desp operacionais			19,505,789	40,669,571	42,398,028	44,199,944	46,078,441	48,036,775	50,078,338	52,206,667	54,425,451	56,738,532	59,149,920
EBITDA	0		354,618,770	696,346,252	725,940,967	756,793,458	788,957,180	822,487,861	857,443,595	893,884,947	931,875,058	971,479,748	1,012,767,637
Outras despesas	0				0	0	0	0	0	0	0	0	0
Depreciação			69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655	69,362,655
EBIT	0		285,256,115	626,983,597	653,630,399	681,409,691	710,369,603	740,560,311	772,034,125	804,845,575	839,051,512	874,711,201	911,886,427
Imposto	0				0	0	0	0	0	0	0	0	0
IR			96,987,079	213,174,423	222,234,336	231,679,295	241,525,665	251,790,506	262,491,602	273,647,496	285,277,514	297,401,808	310,041,385
Aliquota	0.340												
Inflação	0.043												
TMA	0.100												
Resultado	-658567969	-686557107	188,269,036	413,809,174	434,343,976	455,751,508	478,068,860	501,334,700	525,589,337	550,874,797	577,234,889	604,715,284	633,363,597
VPL													1,277,888,734

Apêndice D: Descrição das operações realizadas nos processos

Operação	Descrição
AGITATE	Agitação de vasos.
CIP	Programa a limpeza de um equipamento de processo, considerando tempo, mão de obra e insumos para tal.
COOL	Resfriamento.
FERMENT	Programa a reação de fermentação.
HEAT	Aquecimento.
PURGE	Remove o conteúdo gasoso do equipamento.
TRANSFER IN	Transfere o conteúdo de uma corrente para um equipamento.
TRANSFER OUT	Transfere o conteúdo de equipamento para uma corrente.

Apêndice E: Artigo submetido para publicação

(Periódico Chemical Engineering Transactions – AIDIC)

Simulation of Ethanol and Succinic Acid Production from Sugarcane in an Integrated Biorefinery

Pedro Henrique de Azevedo Andrade[a], Eduardo Borges de Lima[a], Bettina Susanne Hoffmann[a], Fernando Luiz Pellegrini Pessoa[a]
Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Ilha do Fundão, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Ilha do Fundão, CEP 21941-909 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Abstract
The energy and chemicals production and consumption model worldwide, due to the intensive use of fossil-based feedstock, lead to global warming and the depletion of natural resources. These environmental issues have led several international organizations to establish climate and environment agreements focusing on the development and use of cleaner materials and processes to produce energy and consumer goods. In this context, this work evaluated the carbon emissions reduction potential from a first-generation ethanol distillery with the coproduction of bio-succinic acid by the bacterium *Actinobacillus succinogenes*. This microorganism uses CO_2 and glucose obtained from the bagasse to produce succinic acid. The plant was modelled in *Superpro Designer* and included all the steps from the sugarcane crushing, to the alcoholic and succinic fermentation and both downstream processes. From a 500 MT/h sugar cane processing basis, 41.2 m^3/h of ethanol and 19.2 MT/h of succinic acid were produced. This led to 25.82 MT/h of CO_2 emissions. A second scenario which deviates 58.3% of the cane juice to the succinic fermentation was designed in order to have enough sugar to compensate all CO_2 generated. In this case 12.93 MT/h of CO_2 were produced and consumed by the succinic fermentation. A preliminary economic analysis showed that the first scenario was not feasible due to high expenses on the lignocellulosic treatment, but, in the second scenario, the integration of different sugar sources increased the revenues in a way that made it economically feasible.

1. Introduction

The ethanol production in Brazil is well established in its market since the 1970's, when the need for alternative sources of fuel arose due to the petroleum crisis. Its production today does not depend on governmental incentives and it accounts for more than 20% of the transportation fuel sources in Brazil (AJANOVIC et al., 2014). Despite the technological development most of today's distilleries still use traditional processes to obtain ethanol from sugar cane. In autonomous distilleries, the whole sugarcane juice is used in the alcoholic fermentation, and usually the bagasse is used in energy cogeneration processes, which reduce the global energy consumption (LOPEZ, 2008). This fermentation, however, releases a significant amount of CO_2. From 180 g of glucose, 91.18 g of ethanol and 84.1 g of carbon dioxide are produced, which can be reused in other processes (MARCHI et al, 2016). Common applications of CO_2 include beverage carbonation, food cryogenic preservation, supercritical extraction and Enhanced Oil Recovery (EOR) in oil extraction sites (KOYTSUOMPA et al., 2018; XU et al., 2010). In the biorefinery context, this gas can be used as feedstock for integrated processes, such as *Fischer-Tropsch* reaction to produce hydrocarbons or in biochemical processes as microalgae cultivation or succinic acid synthesis by bacteria (ABUD et al., 2018).
As a platform chemical, succinic acid can be transformed into over 30 marketable compounds by the conversion into intermediates such as maleic anhydride, g-butyrolactone, 1,4-butanediol, polybutylene succinate and tetrahydrofuran (EC, 2015; SAXENA et al, 2017).
Industrial production of succinic acid through the biochemical route can be done by different microorganisms such as *Escherichia coli, Basfia succiniproducens, Saccharomyces cerevisae and Actinobacillus succinogenes*, using different carbon sources such as starch and glucose and incorporating CO_2 in their metabolism (SAXENA et al., 2017, PATERAKI et al., 2016). Therefore, the goal of this work is to evaluate the integrated industrial production of ethanol and succinic acid aiming the integration of sugar sources in order to reduce the CO_2 emissions.

2. Methodology

2.1 Process overview

The base case consists of a large-scale autonomous distillery which processes 500 MT/h of sugarcane for 180 days per year, to produce first generation ethanol from the sugar cane juice, as described by DIAS (2008) and CINELLI (2017). The succinic acid production is first designed to use only the glucose obtained from the bagasse. In the second case, the stream of treated juice is split and directed to the succinic fermentation to resize both productions in a way to minimize the CO_2 net emissions. The plant was designed and analysed using *Intelligen Superpro Designer* (V 9.0).

2.2 Ethanol production

The process starts with the sugarcane juice separation from the bagasse. For the 500 MT/h of sugarcane, 140 MT/h of water are used in the mills to wash out the juice, which goes through a physical chemical treatment before the alcoholic fermentation.
This process includes the removal of particulate material as sand and minerals, designed in a hydrocyclone, followed by the heating up to 70 °C before the liming step. In this process, a calcium oxide solution (4,43% w/w) and phosphoric acid (85% w/w) are added at 9.58 and 0.212 MT/h, respectively, to the juice in a stirred reactor to form calcium phosphate which helps to form precipitate clusters in the clarification. The juice is then mixed with the filtrate stream recycle and pressurized to 2.5 bar and heated to 105 °C before entering an atmospheric flash procedure, to remove residual air before the clarification. This process separates all residual fibres, sand and insoluble salts from the juice. The sludge is sent to the filtration process and the clarified juice is sterilized and concentrated to 22% (w/w) of sucrose, adequate to the alcoholic fermentation.
After the concentrated juice is cooled and transferred to the fermentation vessel. In this procedure, 4 stoichiometric reactions take place in order to represent the hydrolysis of sucrose into glucose, the ethanol synthesis, formation of by-products and yeast growth, as described in table 1 (CINELLI, 2017). This process is carried out at 28 °C for 8 h.

Table 1: Reactions in the alcoholic fermentation

Reaction		Yield
90 Sucrose + 5 H_2SO_4 + 5H_2O > 10 Acetic Acid + 85 Glycerol + 5 Succinic Acid	(Eq.2)	4.1%
100 Sucrose > 43,87 CO_2 + 17.95 H_2O + 38.18 Yeast	(Eq.3)	6.9%
Sucrose + H_2O > 2 Glucose	(Eq.4)	100%
1 Glucose > 2 Ethanol + 2 CO_2	(Eq.5)	89%

The yeast is stored and transferred to the fermentation from a blending tank where sulfuric acid is added to reactivate its enzymatic activity after they are separated from the fermented wine in a disk stack centrifuge and recycled to the process.
The gaseous product stream contains CO_2 and 9.5% (w/w) of ethanol, which is absorbed in a washing column with a counter current stream of 13.36 MT/h of water, which removes 99% of the alcohol. The gas is compressed and stored for the succinic fermentation.
A simple distillation process was designed in order to purify the ethanol to 92.8% (w/w). The alcoholic solution goes through two heat exchangers to increase its temperature to 50 and 80 °C in order to reduce the energy consumption in the columns. The first one uses the ethanol stream that exits the second column at 78.3 °C and the second, the bottom product of the first column, at 105 °C. The first column operates with an 88 °C condenser and brings the ethanol content to 40%, while the second is set to operate at 78.3 °C and increases the alcohol content to 92.8%.

2.3 Succinic Acid Production

After separating the juice from the bagasse, the latter undergoes a series of chemical treatments to extract the cellulose, which is turned into glucose for the fermentation. The sand is set to be removed by the belt conveyors that bring the bagasse to the acid treatment vessels. 123,32 MT/h of bagasse with 50% humidity is transferred to a stirred reactor with the addition of H_2SO_4 (2% w/w), to remove the hemicellulose from the fibrous matrix. The rate of solids to acid is 1:2,8 and the reaction is carried out at 121°C for 27 minutes and the hydrolysate is removed in a belt filter, that also brings the suspension to the alkaline treatment. In this step, the lignin is solubilized by adding NaOH 1M at the rate of 1:20 (w/v). The reaction was also carried out at 121 °C for 30 minutes and the same filtration process was used to obtain a stream with 40% in mass of cellulose.

The *Simultaneous Saccharification and Fermentation* strategy was adopted to obtain the glucose from cellulose and to ferment it into succinic acid in the same vessel. For that, before the fermenter, the cellulose stream was mixed with an enzyme and a diluting water stream. The enzyme cocktail was designed by ARIAS et al. (2016) to optimize the hydrolysis yield to 91%, and the stream was diluted to 21.2% of cellulose content.
The succinic fermentation procedure starts with the vessel sterilizing, by heating it to 120 °C, holding and cooling to for a total of 45 minutes. The first reaction that takes place is the enzymatic hydrolysis that is carried out at 50 °C for a total time of 10 h. Then the bacteria, which is stored in a blending tank in the stationary phase is transferred into the fermenter, with continuous aeration with the CO_2 at the rate of 0.05 vvm. The main reaction was carried out at 37 °C and the yield was determined by its kinetic model. BORGES (2011) studied the succinic acid synthesis by *A. succinogenes* and estimated the parameters for the Monod's equation, as follows in equations 6 and 7.

$$0.86\ CO_2 + \text{Glucose} > 0.02\ \text{Bacterium} + 1.71\ \text{Succinic Acid} + 0.86\ H_2O \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$Rate\ (g.L^{-1}.h^{-1}) = \left[\alpha \cdot \mu_{max} \cdot \left(\frac{[s]}{Ks\ \ [S]}\right) + \beta\right].B \qquad \text{(Eq.7)}$$

Where S is the substrate concentration, and B is the end criteria which is determined by the final concentration of glucose. The parameters are displayed in table 2.

Table 2: Kinetic parameters for the succinic fermentation (BORGES, 2011)

Parameter	Value
Ks	996.0 mg/L
μ_{max}	0.883 (h^{-1})
A	1.436
B	0.315 (h^{-1})
B	0.001 g/L

The fermentation occurs for 28 h at 37 °C. After the contents are transferred out of the fermenter a series of purifying operations will crystalize and dry the succinic acid to 95% purity. It consists of Granular Activated Carbon Adsorption to remove fibers, ashes and insoluble organic compounds, then an Ion Exchange Chromatography column removes the soluble organic compounds. A flash process is set to remove some water content before crystallization, where the soluble succinic acid is precipitated in its crystalline form. The last step of the process is drying for 6 hours in ventilated trays.

2.3 Integration of substrate stream

To determine the amount of the treated juice necessary to generate the amount CO_2 that can be neutralized by the succinic fermentation, an electronic spreadsheet with preliminary yields of the reaction was used. The glucose obtained from the sucrose ratio was 1:1.053 in weight and the ratio of CO_2 removal from glucose was 4.28:1 in weight. Figure 1 shows a simplified process diagram with the integrated fermentation sections.

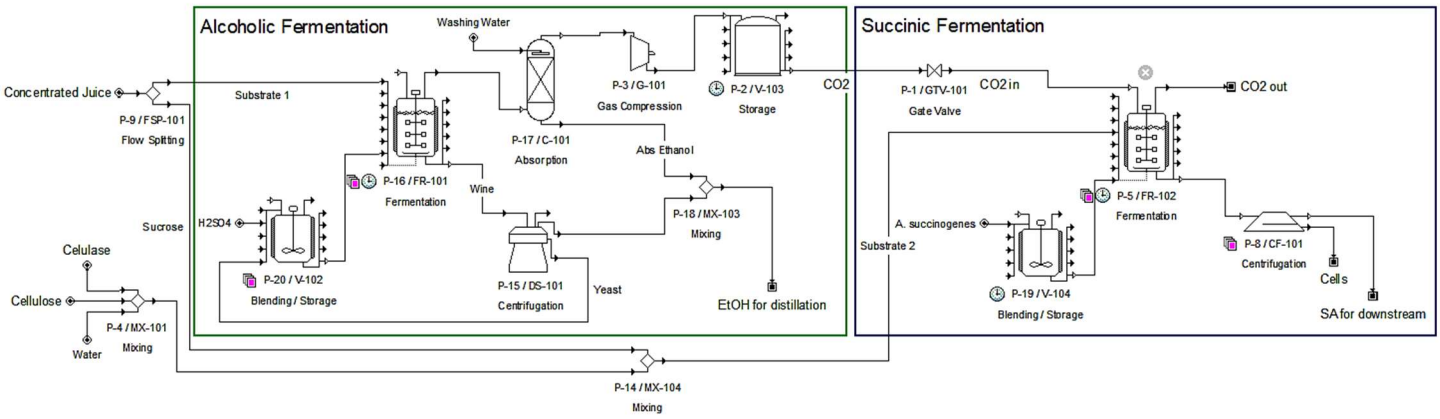


Figure 1: Simplified process diagram of the two core fermentations

2.4 Economic evaluation

The economic feasibility of both cases was analysed in an electronic spreadsheet with the results from the simulator. The process modelling was set on *Designer mode,* which does the sizing of all equipment and estimates their *Free on-Board* purchase cost for the year 2019. The total capital investment was obtained using the Lang factors for installation, piping, instrumentation, insulation, electrical installations, buildings, yard pavement, facilities, and the construction fees, as well as working capital and start up investments available in Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.). The economical indicators used to determine the feasibility were the payback time and the net present value (NPV).

3. Results and discussion

3.1 Biomass treatment material balance

The sugarcane separation process yielded a 514.58 MT/h stream of juice and 125,42 MT/h of bagasse, considering the amount of 11.92% fibers, 13.30% of sucrose and 71.57% in weight of water.

The physical chemical treatment of the juice yields are displayed in table 3.

Table 3: Juice treatment material balance

Process	Flowrate in (MT/h)	Flowrate out (MTh)	Sucrose content (% w/w)
Liming	513.35	523.14	12.20
Clarification	523.14	428.62	14.88
Evaporation/Sterilization	428.62	291.49	21.89

The obtained amount of sucrose was 63.308 MT/h, which leads to a 98% yield in relation to the 65.15 MT/h of sucrose in the sugarcane stream.

After the removal of the particulate contents in the bagasse, 123.32 MT/h were transferred to the lignocellulosic treatment process. The overall material balance is displayed in table 4.

Table 4: Overall material balance in the lignocellulosic treatment

Process	Flowrate in (MT/h)	Flowrate out (MT/h)	Treatment agent	Flow rate (MT/h)
Acid treatment	123.32	189.13	H_2SO_4 (2%)	65.81
Filtration 1	189.13	84.65	Water	28.07
Alkaline treatment	84.65	687.64	NaOH 1M	602.98
Filtration 2	687.64	43.99	Water	25.93

At first glance, it is perceptible that the alkaline pre-treatment step, in this proportion uses more agent, in mass, than the actual amount of sugarcane processed. Nonetheless, this process resulted in a stream

with 17.60 MT/h of cellulose. The original amount of this compound in the bagasse stream was 25.73 MT/h, resulting in 68% recovery of cellulose.

3.2 Conversion yields

In this section the yields of both fermentation processes in the two cases are shown. In table 5 the material balance of the first scenario is presented.

Table 5: Fermentation yields for the first scenario

Process	Substrate (MT/h)	Microorganism (MT/h)	Ethanol (MT/h)	CO_2 out (MT/h)	Succinic Acid (MT/h)
Alcoholic Fermentation	291.49	1.82	35.34	29.59	-
Succinic Fermentation	83.06	4.06	-	25.84	20.01

Considering the enzymatic hydrolysis yield reported by ARIAS, et al. 2016, the available glucose for the succinic fermentation was 16.01 MT/h of glucose, which were able to incorporate 3.75 MT/h of carbon dioxide in the microorganism's metabolism.

In the second scenario, 58.81% of the concentrated juice were split to the succinic fermentation, hence the ethanol fermentation resulted in less alcohol and gas as the succinic fermentation increased significantly in capacity, as shown in table 6.

Table 6: Fermentation yields for the second scenario

Process	Substrate (MT/h)	Microorganism (MT/h)	Ethanol (MT/h)	CO_2 out (MT/h)	Succinic Acid (MT/h)
Alcoholic Fermentation	120.06	0.79	14.54	12.194	-
Succinic Fermentation	255.28	13.79	-	0.144	64.29

In this case, the increase in the succinic acid production was able to incorporate 12.05 MT/h of CO_2 resulting in 98.8% reduction of the total gas produced. Comparing to the process using only the second-generation sugars from the bagasse, the carbon capture potential increased 3.22-fold.

3.3 Overall material balance and economic evaluation The ethanol plant was set to operate 180 days per year, while the succinic acid plant operated for 330, due to longer times of fermentation. The annual amounts of the main materials and products, as well as their revenue are shown in table 7.

Table 7. Annual production

Substance	Annual amount (MT/year)		Price (USD/MT)	Cost / Revenue (USD/year)	
	Base case	Split case		Base case	Split case
Sugarcane	2,160,000.00	2,160,000.00	18.50	40,329,280	40,329,280
Ethanol	133,806.00	55,540.50	640.00	85,636,041	35,289,917
Succinic Acid	152,907.60	486,639.79	2500	382,269,003	1,216,596,978
CO_2	204,660.28	1140.48	-	-	-

The pre-treatment steps for both processes work in the same capacity, as well as the whole plant, so in both cases, the same amount of sugarcane is processed. Since the succinic acid has more aggregated value, the increase in its production brings around 3 times more revenue than the first scenario. In the second case, the number of fermentation vessels to produce ethanol dropped from 6 to 3, and to produce the acid, increased from 5 to 15. The effects of the resized production on the fixed capital expenses and the annual operating costs are displayed in table 8.

Table 8. Capital investment and operating costs

Expense Item	Base Case	Split Case
Fixed capital investment (USD)	795,587,063	1,345,840,313
Raw materials (USD/year)	102,639,000	182,525,267
Utilities (USD/year)	208,722,000	468,064,907
Miscellaneous (USD/year)	18,789,000	27,794,000

The greatest increase in the capital costs was related to the utilities, that increased 2.24 times, whereas the increase in the annual gross revenue was 3.18-fold.

The yearly cashflow analysis considered 2.5 years of construction, 0.5 year for start-up and a total operating time of 10 years. 34% of taxes and 4% of interest rate were adopted, as well as a 10% attractiveness rate. The first scenario resulted in a NPV of USD-403,688,628.10, and a payback time of 14 years, while the second resulted in USD 594,952,370.57 and 4 years.

The main reason why the operational costs of the succinic acid plant in the second case was that most expensive section was the bagasse pre-treatment. Both acid and alkaline hydrolysis procedures consume a significant amount of steam and cooling water, since both processes take place at 120 °C and need cooling before filtering. Also, the amount of sodium hydroxide to solubilize the lignin is a fact that leads to large expenses on raw materials. In the proportion analysed, 602.98 MT/h of NaOH 1M are used in this process, which, at US$16.00 per metric tonne, results in an yearly expense of US$76,409,625.60.

4. Conclusions

The integrated bioethanol and biosuccinic acid biorefinery was designed and compared to other literature studies and actual industrial processes and parameters. The main goal of this study was to neutralize the carbon dioxide emissions, and it was possible with the resizing of both operations. In the integrated process, 98.8% of the CO_2 that would be emitted by the alcoholic fermentation was captured and incorporated in the *A. succinogenes'* metabolism to produce succinic acid. Several industrial applications of this acid are in the polymer industry. When incorporating a carbon dioxide molecule in a polymeric material to produce durable goods, it is ensured that it will not be emitted again to the atmosphere, if proper care of the product is taken. The use of biomass to produce bioethanol and bioproducts as succinic acid, can lead to negative net emissions of carbon dioxide if the life cycle of the product is analysed. Due to the photosynthesis during the growing of biomass most of the CO_2 emitted in the alcoholic fermentation is incorporated by the next crop of sugarcane that grows for this purpose (MARCHI et al., 2018).

Even though the sugarcane bagasse has interesting compounds in its structure for biochemical synthesis, the extraction and purification of specific sugars require several wasteful processes that still need to be developed weather to use less materials or to operate in milder conditions (SEIDL et al., 2016).

In the context of a biorefinery the integration of feedstock can also embrace the integration of generations, as the sugarcane juice is used with the sugars from the bagasse in the same process. In this case their integration made the operation of both processes economically viable.
Further studies could also include the analysis of carbon dioxide taxation programs and carbon emissions markets in order to increase the revenues with the trading of carbon credits.

5. References

Ajanovic, A., Haas, R., 2014, On the Future Prospects of Biofuels in Brazil, the US and EU, Applied Energy, 135, 730-737

Arias, J.M., Modesto, L.F.A., Polikarpov, I., Pereira Jr., Nei, 2016, Design of na Enzyme Cocktail of Different Fungal Platforms for Efficiente Hydrolysis of Sugarcane Bagasse: Optimization and Synergism Studies, Biotechnology Progress, 32, 1-8

BORGES, E.R., 2011, Desenvolvimento de um Processo Biotecnológico para a Produção de Ácido Succínico por Actinobacillus succinogenes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,

Chrysanthi Pateraki, Maria Patsalou, Anestis Vlysidis, Nikolaos Kopsahelis, Colin Webb, Apostolis A.Koutinas, Michalis Koutinas, Actinobacillus succinogenes: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries, Biochemical Engineering Journal http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.005

Cinelli, B.A., 2017, Produção de etanol acoplada a processos de separação por membranas,Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

Dias, M.O.S, 2008, 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, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

Koytsoumpa, E.I., Bergins, C., Kakaras, E. , 2018, The CO2economy: Review of CO2capture and reuse technologies, J. of Supercritical Fluids, 132, 1-13

Lopes, M.L., Paulillo, S.C.L., Godoy, A., Cherubin, R.A, Lorenzi, M.S., Giometti, F., Bernardino, C.D., Neto, H.B, Amorim, H. V., Ethanol Production in Brazil: a Gap Between Science and Industry, Brazilian Journal of Microbiology, 47, 64-76

Marchi, M., Neri, E., Pulselli, F., Bastianoni, S., 2018, CO2 Recovery from Wine Production: Possible Implications on the Carbon Balance at Territorial Level, Journal of CO2 Utilization, 28, 137-144

Perry, R. H., & Green, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill, 2008.

Saxena, R. K., Saran, S., Isar, J., Kaushik, R., 2016, Production and Applications of Succinic Acid, Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products, 601 – 630

Seidl, P., Goulart, A., 2016, Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2, 48-53

Xu, Y., Isom, L., Hanna, M.A., 2010, Adding value to carbon dioxide from ethanol fermentations, Bioresource Technology, 10, 3311 - 3319