Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho

**Potencial de integração da produção de biodiesel
derivado de microalgas à indústria sucroalcooleira no
Brasil - análise termodinâmica e ambiental**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Engenharia Mecânica do
Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho

Potencial de integração da produção de biodiesel derivado de microalgas à indústria sucroalcooleira no Brasil - análise termodinâmica e ambiental

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. José Alberto dos Reis Parise

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Cecília Vilani

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Argimiro Resende Secchi

PEQ-COPPE – UFRJ

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2017. Atuou em programas de monitoria, e iniciação científica em Química Inorgânica aplicada a sistemas biológicos, no período de graduação. Participou em projetos relacionados ao setor energético, no âmbito de geração elétrica e no setor de O&G, no IEPUC (Instituto de Energia PUC). Realiza pesquisas e prospecções de conteúdos no setor energético, com ênfase ao mercado de gás natural e biocombustíveis.

Ficha Catalográfica

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto

Potencial de integração da produção de biodiesel derivado de microalgas à indústria sucroalcooleira no Brasil - análise termodinâmica e ambiental / Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho ; orientador: Florian Alain Yannick Pradelle. – 2020.

158 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Simulação numérica. 3. Eficiência energética. 4. Eficiência exergética. 5. Emissão de CO₂. 6. Planejamento de experimentos. I. Pradelle, Florian Alain Yannick. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Dedico esse trabalho a meu avô, Carlos Soares de Souza (in memoriam).

Agradecimentos

Ao meu orientador, Florian, com quem tive a oportunidade de ter aula ainda durante minha graduação. Agradeço por ter me acolhido na pós-graduação, e ter me ajudado a conduzir esse trabalho com todo suporte possível, e com orientações para superar os obstáculos que surgiram no percurso.

À equipe do IEPUC, que estiveram presentes no último ano de condução dessa pós-graduação. Em especial ao Dr. Eloi, pelas oportunidades e projetos realizados; aos colegas Sávio e Delano, pela convivência; e à Márcia, pelo suporte nas atividades.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, pelo acolhimento, oportunidades e suporte administrativo prestado.

Aos professores Sergio, Parise, Ivan, Marcelo e Paulo, pelas aulas que tive a oportunidade de assistir, as quais me ajudaram de alguma maneira na reflexão técnica e acadêmica de meu trabalho.

Ao Prof. Reynaldo, pela disponibilização de dados e contato por vídeo conferência.

Aos meus pais, Sergio e Lilian, e a meu irmão, Eugênio, pelo apoio e paciência.

A meus amigos, Caroline e Roberto, pelos momentos que continuamos a passar juntos durante nosso mestrado, e a meus amigos Carol, Nathalia, Quirino, Thiago, Marcelo, Daphne, Bia e Druval, pelo contato que mantivemos dentro ou fora do *campus* durante esses dois anos.

A minha amiga Anna, pelas conversas, dúvidas de bioquímica e assistência em Word. Aliás...café?

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

A Deus, pelas oportunidades criadas e por ter me dado força nos momentos acadêmicos e pessoais mais complicados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, (FAPERJ), pelo suporte financeiro através do Programa Bolsa Nota 10.

Ao CNPq, CAPES, e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto; Pradelle, Florian Alain Yannick. **Potencial de integração da produção de biodiesel derivado de microalgas à indústria sucroalcooleira no Brasil - análise termodinâmica e ambiental**. Rio de Janeiro, 2020. 158p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo dessa dissertação é apresentar a simulação de processos, no *software* Aspen HYSYS® v8.8, de uma planta de etanol derivado de cana-de-açúcar, abrangendo o sistema de cogeração e hidrólise enzimática aplicáveis ao bagaço, e associada a uma planta de cultivo de microalgas para produção de biodiesel de terceira geração. Adicionalmente, foram avaliados, por planejamento composto central 3^2 , os efeitos de duas variáveis – designação de bagaço para hidrólise enzimática (x_1) e de etanol para desidratação (x_2) – sobre parâmetros de performance energéticos e ambientais restritos à planta, e negligenciando-se contribuições do âmbito rural. Em um cenário similar à realidade brasileira – coordenadas (0, 50%) –, observou-se que a integração proporciona uma quantidade significativa de biodiesel ($26,6 \text{ kg.t}^{-1}$ de cana), em termos energéticos, além da oferta de etanol ($62,2 \text{ kg.t}^{-1}$ de cana). Nesse cenário, a demanda energética da seção de microalgas-biodiesel demonstrou-se semelhante à da planta de etanol. Os modelos produzidos demonstram-se robustos e precisos (R^2 superiores a 0,998). As avaliações estatísticas indicaram que x_1 afeta quadraticamente as respostas, e x_2 promove efeitos nulos ou brandos. Destaca-se valores de NER – razão entre contribuições energéticas de produtos e de insumos do sistema – entre 0,763 e 0,904, próximos a 1; e valores de FER – razão entre as contribuições energéticas dos produtos e das participações fósseis de insumos – entre 4,33 e 10,88, acima 3, o que configura caráter renovável ao sistema. Dentre as otimizações de respostas, encontrou-se a coordenada (92%, 0) para eficiência exergética global. Por fim, a associação das plantas de etanol e de biodiesel forneceu resultados promissores para as eficiências energéticas, razão entre oferta de energia total e consumo de energia fóssil, e incremento de eficiência exergética da planta de etanol original.

Palavras-chave

Simulação numérica; eficiência energética; eficiência exergética; emissão de CO_2 ; planejamento de experimentos; cana-de-açúcar.

Abstract

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto; Pradelle, Florian Alain Yannick (Advisor). **Integration potential of microalgae biodiesel to sugarcane-ethanol industry in Brazil – thermodynamic and environmental analyses**. Rio de Janeiro, 2020. 158p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The objective of this dissertation is to present a simulation in the software Aspen HYSYS® v8.8 of a sugarcane-ethanol plant covering a cogeneration and an enzymatic hydrolysis system, applicable to bagasse final use, and associated to a microalgae-cultive plant for the production of third-generation biodiesel through transesterification route. Additionally, the effects of two variables – designation of bagasse to enzymatic hydrolysis (x_1) and of ethanol to dehydration (x_2) – were statistically evaluated by 3^2 central composite design over energetic and environmental performance parameters restricted to the plant's scope and being neglected contributions of the rural area. In a base scenario similar to Brazilian's reality – coordinates (0, 50%) –, it was observed that the integration provides a quantity of biodiesel (26.6 kg.t^{-1} of sugarcane) energetically significant, besides the supply of ethanol (62.2 kg.t^{-1} of sugarcane). In this case, the energetic demand of the microalgae-biodiesel section pointed to be similar to the conventional ethanol plant consumption. The adjusted models were robust and precise (R^2 higher than 0.998). The statistical assessments pointed that x_1 affects quadratically the answers and x_2 promotes null or mild effects. Stands out NER values – ratio between energetic contribution of products and inputs of the system – between 0.763 and 0.904, which were close to 1, and FER values – ratio between energetic contributions of products and fossil share of inputs – between 4.33 and 10.88 that were higher than the 3, which configured renewability to the system. Among the optimization of the answers, it was found the coordinate (92%, 0) for the global exergetic efficiency. Finally, the association of the ethanol and biodiesel plants provided promising results for energetic efficiency, ratio between total delivered energy and demanded fossil energy, and increase in exergetic efficiency of the original ethanol plant.

Keywords

Numerical simulation; exergy efficiency; energy efficiency; CO₂ emission; design of experiments; sugarcane.

Sumário

1. Introdução	16
1.1. Panorama Energético	16
1.2. Biodiesel	17
1.3. Biorrefinaria	20
1.4. Âmbito brasileiro e oportunidades na indústria sucroalcooleira	22
1.5. Propostas anteriores de integração do cultivo de microalgas com outros setores	23
1.6. Objetivo	24
2. Revisão Bibliográfica	26
2.1. Descrição do processo de produção de etanol da cana-de-açúcar	26
2.2. Espécies de microalgas	28
2.3. Processo de obtenção de biodiesel a partir de microalgas	29
2.3.1. Cultivo	29
2.3.2. Colheita	37
2.3.3. Extração de lipídios	41
2.3.4. Aproveitamento da biomassa residual das microalgas pós-extração de óleos	43
2.3.5. Conversão de lipídeos em biodiesel	44
2.4. Características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de microalgas	49
2.5. Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)	51
3. Metodologia	54
3.1. Simulação e Modelagem Termodinâmica	54
3.1.1. Planta de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	57
3.1.2. Planta de produção de microalgas e biodiesel de 3ª geração	88
3.1.3. Demandas elétricas adicionais	97
3.2. Cálculo de parâmetros de performance	98
3.2.1. NER, FER, e emissões de CO ₂	99
3.2.2. Análise exergética	103

3.3. Simulação de cenários	111
3.3.1. Cenário base	111
3.3.2. Estudo paramétrico usando planejamento de experimentos	111
4. Resultados e Discussão	117
4.1. Resultados e discussão do cenário base	117
4.2. Respostas dos indicadores de performance dos cenários simulados	124
4.2.1. Disponibilidade e emissões de CO ₂	125
4.2.2. NER e FER	129
4.2.3. Eficiências exergeticas	134
4.3. Avaliação estatística dos modelos obtidos no planejamento de experimentos	134
4.4. Otimização das respostas	142
5. Conclusão	144
6. Referências Bibliográficas	147
Apêndice A – Diagrama de processos	155
A.1. Planta de etanol convencional	155
A.2. Sistema de cogeração e sistema de hidrólise enzimática	156
A.3. Planta de cultivo de microalgas à produção de biodiesel	157
Apêndice B – Código no MATLAB® para determinação de coordenada ótima e construção gráfica dos modelos quadráticos	158

Lista de Figuras

Figura 1 - Biorrefinaria de microalgas (adaptado de Koutinas <i>et al.</i> , 2014).	21
Figura 2 - Lagoa aberta circulares da Taiwan Chlorella Manufacturing Co., Ltd, para produção de <i>Chlorella</i> (Azeredo, 2012).	34
Figura 3 - Esquema de fotobiorreatores, nos quais as microalgas são removidas para degaseificação, retornando em seguida para o cultivo (adaptado de Chisti, 2007).	35
Figura 4 – Biomassa de microalgas concentrada após filtragem na Cyanotech Corporation, Hawaii, EUA (Chisti, 2007).	38
Figura 5 – Reação de transesterificação de TAG (adaptado de Mata <i>et al.</i> , 2010).	44
Figura 6 - Diagrama simplificado da planta simulada, abrangendo subsistemas e fluxos principais de insumos, produtos, e intermediários dentro do processo global. Destaca-se as variáveis x_1 e x_2 estudadas para avaliação de efeitos sobre respostas de performance.	57
Figura 7 - Fluxograma da limpeza e moagem da cana-de-açúcar.	59
Figura 8 - Fluxograma do tratamento do caldo.	61
Figura 9 - Fluxograma da concentração do caldo.	64
Figura 10 - Fluxograma da esterilização do caldo.	66
Figura 11 - Fluxograma da etapa de fermentação.	69
Figura 12 - Fluxograma da destilação do etanol.	71
Figura 13 - Fluxograma da desidratação do etanol.	75
Figura 14 - Fluxograma da cogeração.	79
Figura 15 - Fluxograma da hidrólise enzimática.	86
Figura 16 - Fluxograma do cultivo de microalgas.	89
Figura 17 - Fluxograma da etapa de concentração mecânica e térmica da biomassa de microalgas.	91
Figura 18 - Fluxograma da extração de óleo com solvente orgânico.	93
Figura 19 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel.	95
Figura 20 - Esquema de Planejamento Composto Central para duas variáveis (adaptado de Goupy e Creighton, 2007).	112
Figura 21 - Potências consumidas pela planta simulada no cenário base.	120

Figura 22 - Consumo de potências térmicas pela planta simulada no cenário base.	122
Figura 23 - Disponibilização de CO ₂ pela planta de etanol, a ser aproveitado pelo sistema de cultivo de microalgas, nos 9 casos.	126
Figura 24 - Emissões de CO ₂ da planta global nos 9 casos.	127
Figura 25 – Net energy ratio (NER) dos 9 casos.	129
Figura 26 – Fossil energy ratio (FER) dos 9 casos.	130
Figura 27 - Representação gráfica dos modelos. NER no canto superior esquerdo; FER no canto superior direito; Emissão de CO ₂ total no meio à esquerda; Emissão de CO ₂ do SIN no meio à direita; Eficiência exergética global no canto inferior esquerdo; Eficiência exergética da planta de etanol no canto inferior direito.	140
Figura 28 – Dispersão dos valores previstos por modelo <i>versus</i> valores observados em simulação. NER no canto superior esquerdo; FER no canto superior direito; Emissão de CO ₂ total no meio à esquerda; Emissão de CO ₂ do SIN no meio à direita; Eficiência exergética global no canto inferior esquerdo; Eficiência exergética da planta de etanol no canto inferior direito.	141

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Aspectos gerais sobre o biodiesel, segundo as gerações.	20
Tabela 2 - Cultivo de microalgas, produtividade de biomassa e lipídeos, e teor de lipídeos.	32
Tabela 3 - Poder calorífico de biodiesel testados ou simulados na literatura, ou sob regulamentação.	51
Tabela 4 - Lista de componentes utilizados na simulação.	55
Tabela 5 - Macronutrientes e respectivos componentes adotados, para simulação da composição de microalgas em base mássica seca.	56
Tabela 6 - Composição em base mássica da cana-de-açúcar.	58
Tabela 7 – Dados de entrada e eficiências das operações de separação da limpeza e moagem da cana-de-açúcar.	59
Tabela 8 - Dados de entrada das operações unitárias do tratamento do caldo.	62
Tabela 9 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de concentração do caldo.	65
Tabela 10 - Dados de entrada das operações unitárias do processo de esterilização.	66
Tabela 11 - Dados de entrada de operações na etapa de fermentação.	69
Tabela 12 - Dados de entrada de operações unitárias da etapa de destilação. Posição de prato foi orientada do fundo ao topo.	73
Tabela 13 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de desidratação do etanol.	76
Tabela 14 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração (Palacios-Bereche, 2011).	82
Tabela 15 - Dados de entrada das operações no sistema de hidrólise enzimática (Palacios-Bereche, 2011).	87
Tabela 16 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de cultivo de microalgas.	90
Tabela 17 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de espessamento e secagem de microalgas.	91
Tabela 18 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de extração do óleo com solvente orgânico.	93

Tabela 19 - Dados de entrada de operações unitárias das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel.	96
Tabela 20 - Relações entre potências adicionais consumidas e correntes materiais associadas nos sistemas.	98
Tabela 21 - Entradas e saídas do sistema global, considerados para cálculo dos parâmetros NER e FER.	101
Tabela 22 - Exergia química específica de componentes empregados na simulação.	109
Tabela 23 - Correntes de resfriamento que atravessam o sistema global e temperatura de fronteira (T_b) estabelecidas, para avaliação da exergia associada.	110
Tabela 24 - Taxas de calor de reação e temperaturas de fronteira (T_b) estabelecidas, para avaliação de exergia associada.	110
Tabela 25 - Correntes materiais e respectivos valores normalizadas pela taxa de processamento de cana-de-açúcar, no cenário base.	118
Tabela 26 - Potências geradas pelo sistema de cogeração no cenário base.	121
Tabela 27 – Resultados das 6 respostas avaliadas nos 9 cenários.	125
Tabela 28 – Coeficientes das superfícies quadráticas ajustadas às respostas avaliadas, relacionados aos valores de x_1 e x_2	135
Tabela 29 - Avaliação da significância dos efeitos através do teste de t-Student, R^2 e R_a^2	136
Tabela 30 – Avaliação da significância dos efeitos através da ANOVA.	137
Tabela 31 - Resultados da otimização das superfícies quadráticas das respostas: coordenadas ótimas (x_1^* e x_2^*), valor previsto pelo modelo e observado em simulação, e erro do valor previsto em relação ao observado.	142

Lista de Abreviaturas

ACV	Avaliação de ciclo de vida
ANOVA	Análise de variância
B100	Biodiesel puro
BSFC	<i>Brake power fuel consumption</i>
COD	<i>Chemical oxygen demand</i>
FER	<i>Fossil energy ratio</i>
GEE	Gases de efeito estufa
GHC	Gaseificação hidrotérmica catalítica
GWP	<i>Global warming pontential</i>
HPA	<i>Heteropolyacids</i>
HTL	<i>Hydrothermal liquefaction</i>
ICV	Inventário de ciclo de vida
LED	<i>Light-emitting diode</i>
LLE	<i>Liquid-liquid equilibrium</i>
LU	<i>Landscape use</i>
MEG	Monoetilenoglicol
NER	<i>Net energy ratio</i>
NRTL	<i>Non-Random Two-Liquid Model</i>
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
pH	Potencial hidrogeniônico
SIN	Sistema Interligado Nacional
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TAG	Triacilglicerídeos
VLE	<i>Vapour-liquid equilibrium</i>
%m	Fração em base mássica
%v	Fração em base volumétrica
%mol	Fração em base molar

Quando aceitamos nossos limites, conseguimos ir além deles.

Albert Einstein

1. Introdução

1.1. Panorama Energético

A sociedade contemporânea encontra-se cada vez mais dependente de energia. Em 2018, o consumo energético mundial contou com 84,6 % em fontes fósseis, incluindo óleo, gás e carvão, o que aponta a alta dependência nesta fonte de energia (BP, 2019). A busca por fontes de energia sustentáveis e renováveis é um desafio sendo trilhado a fim de se reduzir os principais problemas associados as fontes fósseis, dos quais pode-se citar a sua escassez futura, o aumento da temperatura média da Terra e aquecimento global associado à emissão de gases de efeitos estufa, como a emissão de poluentes prejudiciais à saúde, e a exposição a problemas geopolíticos

Estima-se que um considerável número de pessoas enfrentará problemas decorrentes do aumento de temperatura da Terra, e diversas espécies poderão entrar em extinção se a temperatura média da Terra aumentar mais do que 2 % (Ahmad *et al.*, 2011). Dentre os registros desde 1880, considerando temperaturas globais em mar e terra, o ano de 2019 foi o segundo período mais quente, com temperatura superior a 0,95 °C em relação à média nesses últimos 140 anos, sendo inferior ao incremento de temperatura de 0,99°C registrada em 2016 (NOAA, 2020). Somente o gás CO₂ foi responsável aproximadamente por 76 % de contribuição ao fenômeno do aquecimento global (Verma e Srivastava, 2018). Demais problemas associados ao fenômeno são o aumento do nível do mar e consequente redução de área terrestre habitável, e mudanças em padrões climáticos. Assim, buscar fontes limpas de energia, de modo a se reduzir a emissão de gases estufa, como CO₂, CO, hidrocarbonetos não queimados ou contaminante nocivos à saúde – SO_x, NO_x, material particulado, etc. – é essencial para preservação das sociedades futuras e da biosfera.

Combustíveis fósseis são esgotáveis, visto que sua formação ocorreu em tempo geológico muito anterior ao antrópico, sendo somente possível sua prospecção. Isso é crítico, diante da dependência crescente das sociedades modernas em energia, e que supera padrões lineares. Independentemente das previsões quanto a limitações na oferta de fontes fósseis, há o consenso que no médio ou longo prazo, fontes renováveis deverão compor em maior proporção a

demanda energética a fim de se tornar sustentável o desenvolvimento das sociedades modernas (Ahmad *et al.*, 2011). Dentre estas fontes, pode-se citar a significativa participação, na energia primária consumida no mundo em 2018, de 6,80% de fontes hídricas e 4,23% de demais fontes renováveis: eólica, solar, geotérmica, biomassa e biocombustíveis (BP, 2019).

1.2. Biodiesel

O biodiesel é composto por monoalquil ésteres derivados de ácidos graxos de longa cadeia de carbono, produzidos a partir de biomassa vegetal ou animal, enquadrando-se como combustível renovável. A matéria-prima biológica é tratada por reação química de transesterificação, produzindo-se combustível semelhante ao diesel fóssil. Além da renovabilidade, outras vantagens inerentes ao biodiesel podem ser citadas: baixa toxicidade, degradabilidade, e incremento da receita de empreendimentos rurais (Ahmad *et al.*, 2011; Amaro *et al.*, 2011). Em 2016, 3,08 Mt de biodiesel foram produzidas no mundo, concentrando-se 37 % da produção na União Europeia (UFOP, 2018). No Brasil, em 2019, aproximadamente 1,45 % da oferta de energia interna do país equivale ao uso de biodiesel, e, no mesmo ano, a oferta de energia deste combustível ultrapassou à da fonte eólica (EPE, 2019a). As matérias-primas empregadas para a produção de biodiesel varia conforme suas disponibilidades e seus potenciais benefícios às sociedades, sendo considerados os seguintes fatores: efeito na oferta líquida de energia, produção de alimentos, emissão de gases estufa, disponibilidade e qualidade de solo, água e ar (Ahmad *et al.*, 2011). A utilização de B20 (mistura de diesel com biodiesel a 20 %v pode reduzir as emissões de gases estufa em 16%, contudo sem considerar os efeitos das emissões relativas ao uso da terra para produção da matéria-prima (Marques *et al.*, 2013). Em avaliações de ciclo de vida *Well-to-Wheel*, ou seja, considerando etapas desde o início da cadeia produtivo de um produto até sua utilização final, o diesel fóssil possui uma mediana de fator de emissão igual a $91,4 \text{ gCO}_{2\text{eq}}.\text{MJ}^{-1}$ (Carneiro *et al.*, 2017), enquanto o biodiesel derivado de soja no Brasil, possui fator equivalente a $76 \text{ gCO}_{2\text{eq}}.\text{MJ}^{-1}$ (Cherubini *et al.*, 2009). Os efeitos demonstram-se interessantes pela perspectiva ambiental e em países é adotada a comercialização de diesel sob regulamentação de se adicionar biodiesel em frações entre 5 a 20 %v

(Marques *et al.*, 2013). No Brasil, esse conteúdo mínimo encontra-se em 11 %v, com cronograma para atingir 15% em 2023 (CNPE, 2018).

Em 2013, 2,8 bilhões de litros de biodiesel foram produzidos no Brasil para atender a demanda crescente de energia da sociedade e a regulamentação de mistura de biodiesel a diesel. Essa produção foi viável a partir de matérias-primas tradicionais cuja tecnologia já está desenvolvida para a produção de biodiesel no território nacional: soja, sebo animal e semente de algodão (Brasil *et al.*, 2017).

O biodiesel de primeira geração é aquele produzido a partir de plantas terrestres, correspondendo a primeira classe de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel. As plantas que se destacam são soja, colza, girassol e palma. A polêmica acerca do uso destes tipos de matérias-primas gira em torno das mesmas representarem fontes de alimentos. Assim, a produção em larga escala de biodiesel de primeira geração tem competição com a indústria de alimentos, no que diz respeito ao uso de matérias-primas e utilização de área arável. Outra perspectiva negativa é a necessidade de extensa área de terra arável para cultivar as plantas e produzir seus óleos derivados, destinados à produção de biodiesel. Portanto, a produção em larga escala para atender elevadas demandas energéticas poderia requisitar desmatamentos e prejuízos ao meio ambiente, comprometendo faunas e floras. (Ahmad *et al.*, 2011)

O biodiesel de segunda geração já emprega como matérias-primas óleos sem valor nutricional, que não competem com o mercado mundial alimentos. Alguns exemplos de matérias-primas são: jatropha, mahua, jojoba, semente de tabaco, óleo de salmão, óleo de cozinha residual, e gordura ou sebo animal. Essas fontes tendem a ter maiores rendimentos, utilizando-se menor extensão de terra arável e solo de menor qualidade. Contudo, tais espécies e fontes são menos abundantes, e o biodiesel derivado detém menor performance a baixas temperaturas. Óleos animais possuem maior índice de saturação na cadeia carbônica, o que dificulta seu processo de transesterificação e os tornam mais viscosos (Ahmad *et al.*, 2011).

O biodiesel de terceira geração é aquele produzido a partir do emprego de microalgas. Esta forma de produção de biodiesel possui ótima perspectiva no que diz respeito ao uso de área de cultivo, visto que microalgas tendem a produzir mais óleo por unidade de área do que plantas, como a soja, e detêm taxa fotossintética 50 vezes superior aos vegetais terrestres (Suali e Sarbatly, 2012) e taxa de crescimento de 20 a 30 vezes maior que às alternativas tradicionais para produção

de biodiesel (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013), o que as tornam mais eficientes na conversão de energia luminosa em biomassa (Souza *et al.*, 2015). Isso é uma vantagem sob a perspectiva social, no que diz respeito da competição entre a disponibilidade de terra para produção de alimentos em detrimento à finalidade de se produzir combustível (Brasil *et al.*, 2017). Estima-se que microalgas são capazes de produzir 20 vezes mais óleo por unidade de área de cultivo que a palma, que é o vegetal típico para produção de biodiesel (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013). A produção com cepas de microalgas autótrofas, ou seja, que utilizam CO₂ como insumo, seria mais uma forma de se produzir biodiesel e evitar o uso de fontes fósseis, as quais contribuem com emissões diretas de GEE, enquanto que fontes renováveis utilizam CO₂ pertinente ao ciclo fechado de carbono (Ahmad *et al.*, 2011). Estima-se que para produzir-se 1 kg de microalgas, são necessários 1,83 kg de CO₂, e elas são capazes de converter 3 – 8 % de energia solar em biomassa, enquanto que plantas terrestres tem tal eficiência em torno de 0,5 % (Chisti, 2007; Raheem *et al.*, 2018) (Raheem *et al.*, 2018). A produtividade anual de lipídeos por microalgas varia entre 4,5 e 7,5 t.ha⁻¹, sendo superior a várias plantas terrestres ricas em lipídeos: soja (0,4 t.ha⁻¹), colza (0,7 t. ha⁻¹), jatropha (4,1 t.ha⁻¹) (Raheem *et al.*, 2018). Em geral, as microalgas apresentam as significativas vantagens sobre as espécies terrestres: maior produtividade de biomassa e consequente maior capacidade sequestradora de carbono, maior concentração de macronutrientes, como amido ou lipídeos, melhor adaptabilidade à forma de cultivo – água fresca, água do mar ou até água de rejeito –, ser cultivável em terra não-arável, e a recuperação da biomassa de algas pode ser realizada com maior frequência ao longo do ano (Ahmad *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011; Brasil *et al.*, 2017). Diante dessas vantagens, principalmente em relação à alta produtividade de lipídeos, as microalgas são uma biomassa candidata promissora para a produção de biodiesel (Al-Lwayzy e Yusaf, 2017)

A Tabela 1 sumariza vantagens e desvantagens do biodiesel produzido, segundo cada geração já explorada, e rendimentos de óleo por unidade de área de matérias-primas de diferentes gerações (Raheem *et al.*, 2018).

Tabela 1 - Aspectos gerais sobre o biodiesel, segundo as gerações.

Gerações de Biodiesel	Matérias-Primas	Vantagens	Desvantagens
1ª geração	Soja, colza, girassol, palma	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produção de biodiesel desenvolvida ➤ Aplicável em larga escala 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Competição com cadeia alimentar ➤ Extensa área arável ➤ Rendimentos de óleo (soja): 450 L.ha⁻¹
2ª geração	Jatropha, mahua, gordura animal, óleo de cozinha residual	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Menor polêmica com a questão da cadeia alimentar ➤ Rendimentos de óleo (jatropha): 1890 L.ha⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fontes menos disponíveis ➤ Elevado Custo de processamento ➤ Extensa área arável
3ª geração	Microalgas	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alta produtividade ➤ Maior frequência de colheita ➤ Rendimento de óleo: 50.000 L.ha⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processamento ainda em desenvolvimento ➤ Adequação de propriedades físico-químicas

Por fim, o território brasileiro situa-se geograficamente favorável para o cultivo de microalgas, com uma extensão de costa tropical de aproximadamente 10.959 km, que recebe a taxa insolação de 8 – 22 MJ.m⁻².d⁻¹ (Brasil *et al.*, 2017). Diante dessa elevada incidência solar sobre elevada extensão territorial, o território torna-se atrativo para produção de microalgas (Souza *et al.*, 2015).

1.3. Biorrefinaria

Biorrefinaria é o conceito associado ao aproveitamento de biomassa, incluindo reaproveitamento de resíduos, produzindo-se produtos com valor econômico agregado – químicos, combustível, lubrificantes, polímeros, fertilizantes, eletricidade, alimentos ou nutrientes. Os produtos podem se tratar inovações sustentáveis para a sociedade, ou ainda, substitutos de produtos existentes, mas que são derivados de cadeias proporcionadoras de impactos negativos ao meio ambiente (Budzianowski e Postawa, 2016; Brasil *et al.*, 2017; Raheem *et al.*, 2018). A Figura 1 exemplifica uma biorrefinaria, que cultiva biomassa de microalgas para a produção de diferentes utilidades ou bens comerciais.

Figura 1 - Biorrefinaria de microalgas (adaptado de Koutinas *et al.*, 2014).

A integração total da cadeia produtiva visa a redução de desperdícios, poluição, capital e custos, de modo a viabilizar e tornar sustentável a refinaria. Biorrefinarias capazes de reduzir as emissões de gases estufa entre 40 e 60%, em seu ciclo de vida, podem ser consideradas mais eficientes que a respectiva rota de produção por fontes fósseis (Budzianowski e Postawa, 2016). Itália, Brasil e EUA são exemplos de países com aderência ao conceito de biorrefinaria, aplicado ao reaproveitamento de matérias-primas lignocelulósicas, como bagaço e palha, no processo industrial, de modo a melhor aproveitar o uso mais eficiente da terra e tornar o processo menos agressivo ao meio ambiente (Brasil *et al.*, 2017).

A produção de biodiesel de 3ª geração é atualmente pouco viável pela perspectiva econômica, além de demandar bastante energia. O custo de produção de biodiesel a partir de microalgas corresponde ao dobro do custo do processo de produção de diesel fóssil (Brasil *et al.*, 2017). Para uma planta produtora de microalgas, o custo de CO₂ corresponde a 50 % do custo total de produção da biomassa, pois ele deve ser comprado (Chisti, 2013). Assim, a aplicação do processo, por si só, cativa pouca a atenção de investidores. A produção

independente de microalgas requer muitos recursos econômicos para as etapas de cultivo, colheita e processamento, o que é o grande obstáculo para sua ampliação para larga escala (Santana *et al.*, 2017; Raheem *et al.*, 2018). Contudo a integração a outro processo convencional pode tanto viabilizar a produção do biodiesel de 3ª geração, quanto melhorar parâmetros de performance do processo original. No caso da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, por exemplo, poderia contribuir para reduzir os rejeitos, solucionar problemas econômicos, técnicos e ambientais relacionados a descartes, ou até aumentar a receita do empreendimento. A reintegração de rejeitos de processo, como CO₂, efluentes aquosos e outros potenciais nutrientes, podem reduzir o custo de produção de microalgas para valores acima de 50 %. Ainda vale ressaltar que a viabilidade do emprego de microalgas em biorrefinarias ainda depende do desenvolvimento de linhagens adequada à finalidade do processo, e de métodos de cultivo, colheita e extração de lipídeos mais eficientes e com menor custo (Brasil *et al.*, 2017).

1.4. Âmbito brasileiro e oportunidades na indústria sucroalcooleira

Projeta-se para 2020, que o parque industrial brasileiro será responsável pelo processamento de 637 Mt, de cana-de-açúcar, gerando 34 bilhões de litros de etanol, 35 Mt de açúcar. A bioeletricidade derivada a cana-de-açúcar totalizará 2,7 GW de energia contratada e de extra certame de usinas vencedoras em Leilões de Energia no Brasil (EPE, 2019b). Ainda, 17,4% da oferta interna de energia brasileira está associada ao aproveitamento da biomassa da cana-de-açúcar (EPE, 2019a). Vale ainda ressaltar, que o etanol detém participação na política energética brasileira, sendo aplicável diretamente em motores como etanol hidratado, ou misturado como etanol anidro na fração de 27 %v à gasolina (MAPA, 2015).

A geração de CO₂ a partir desta fonte renovável, devido aos processos de fermentação de açúcares e cogeração, tem o potencial de favorecer a integração de produção de microalgas à produção de etanol no Brasil. Uma das barreiras para a produção de microalgas é a demanda por CO₂ em concentrações superiores à atmosférica, o que a planta sucroalcooleira é capaz de ofertar no processo de fermentação e pela queima de bagaço (Chisti, 2013). Logo, por essa perspectiva, a integração de produção de microalgas à produção de etanol no Brasil é promissora. Em uma análise de ciclo de vida realizada por Souza *et al.* (2015), comparou-se que

a geração de gases de efeito estufa (GEE) na indústria sucroalcooleira tradicional poderia ser reduzida de 23,5 para 21 gCO_{2eq}.MJ⁻¹ de etanol hidratado produzido, quando o processo é integrado à produção de biodiesel de 3ª geração, aproveitando-se CO₂ da fermentação e glicerina da transesterificação de óleo, e reduzindo-se parcialmente o consumo de diesel fóssil, se possível a mistura do biodiesel produzido ao diesel ou implementação total do combustível renovável no âmbito do canavial.

1.5. Propostas anteriores de integração do cultivo de microalgas com outros setores

A proposta de integração entre o setor sucroalcooleiro e o cultivo de microalgas representa uma possibilidade interessante, à medida que as potenciais fontes de CO₂ do setor sucroalcooleiro, como da fermentação e da combustão de biomassa (bagaço), podem proporcionar ofertas limpas, em relação à queima de fontes fósseis, como gás natural ou óleo.

De fato, a avaliação da biofixação do CO₂ de termelétricas a gás natural por microalgas é uma possibilidade apresentada em diferentes trabalhos, com o intuito de se ter uma tecnologia de captura de carbono, constituindo-se como custo necessária a fim de se atenuar eventuais taxas desenvolvidas em políticas futuras sobre emissões de gases de efeito estufa; ou ainda, com o objetivo de se processar as microalgas para geração de produtos comerciais com valor agregado, sendo uma solução mais atrativa e muitas vezes aderente ao conceito de biorrefinaria. Araújo *et al.* (2015) analisaram métricas de sustentabilidade para rotas de captura de CO₂, emitido por termelétricas a gás, com microalgas, e o posterior aproveitamento da biomassa através de gaseificação para geração de gás de síntese, cujas aplicações norteiam o atendimento energético ou a produção de insumos químicos, como metanol. Xu *et al.* (2011) propuseram a integração de uma termelétrica à produção de combustíveis derivados de microalgas (biodiesel, biogás, óleo derivado de pirólise, *green diesel*, ...), sendo um estudo direcionado à avaliação de rotas úmidas, em que se aproveita a biomassa com elevado grau de umidade para obtenção de derivados energéticos, e rotas secas, na qual a biomassa passa por operações de secagem de modo a reduzir seu grau de hidratação, a fim de atender às especificações de outros processos.

Em relação às integrações com o setor sucroalcooleiro, Maranduba *et al.* (2015) avaliaram essa sinergia, a partir de dados do *software* Ecoinvent, para aquisição de dados referentes ao setor sucroalcooleiro, associado a rotas propostas por Xu *et al.* (2011), no que diz respeito a produção e processamento de produtos derivados de microalgas. De modo geral, os autores avaliaram cenários, utilizando-se de diferentes tecnologias e combinações, para a produção de produtos combustíveis (biogás, biodiesel, óleo de pirólise, fertilizante ...), com ênfase nas emissões de gases de efeito estufa, e posteriormente sobre o balanço energético dessa integração (Maranduba *et al.*, 2016). Souza *et al.* (2015) realizaram a avaliação de ciclo de vida da integração, através do *software* Ecoinvent, aproveitando-se o CO₂ produzido na etapa da fermentação, e a glicerina como coproduto da transesterificação de óleo derivado de microalgas.

Menezes (2015) realizou um estudo sobre biorrefinaria aplicada ao setor sucroalcooleiro, em que um dos setores propostos foi a produção de bio-óleo derivado de microalgas fixadoras do CO₂ proveniente da fermentação de açúcares, sendo implementada uma análise exergética sobre subsistemas. Finalmente, Brasil *et al.* (2017), além de apontarem obstáculos técnicos e econômicos para o cultivo de microalgas e seus combustíveis derivados, destacaram a possibilidade de integração do cultivo de microalgas no âmbito brasileiro, com os setores de óleo, com ênfase no tratamento de rejeito de efluentes; o setor sucroalcooleiro, indicando a vinhaça e CO₂ rejeitado pela fermentação e queima do bagaço como fontes de insumos; e o setor do biodiesel, em que a matéria-prima de microalgas poderia competir com os vegetais terrestres e sua produção de biodiesel de 1ª geração.

Assim, a literatura pode ainda se favorecer de trabalhos envolvendo a simulação de processos, que integrem ambos os setores brasileiros de produção de etanol e biodiesel, através do detalhamento de operações unitárias suportadas por modelagem termodinâmica, e com ênfase no aproveitamento de CO₂ imediato, da fermentação e da queima do bagaço.

1.6. Objetivo

O objetivo dessa dissertação é explorar o potencial de sinergia entre o setor sucroalcooleiro e o cultivo de microalgas, visando a produção de biodiesel de 3ª geração. Diversos trabalhos avaliaram impactos energéticos e ambientais no ciclo

de vida da produção de etanol no Brasil e de rotas hipotéticas para a produção de microalgas, contudo através de base de dados, e somente em alguns casos, sendo realizada a simulação computacional de etapas de processo. Assim, a originalidade proposta por este trabalho é abranger uma simulação completa, incluindo: o processamento tradicional e maduro da cana-de-açúcar para obtenção de etanol junto ao sistema de cogeração para o aproveitamento energético do bagaço; a consideração prospectiva da hidrólise enzimática, ainda em desenvolvimento, como outra possibilidade para o uso do bagaço, para obtenção incremental de etanol de 2ª geração; o aproveitamento do CO₂ do sistema de cogeração e fermentação para o cultivo de microalgas; etapas mecânicas e térmicas de secagem da biomassa; extração do óleo por solvente e sua transesterificação para obtenção de biodiesel. Segundo a revisão bibliográfica realizada, esse trabalho propõe essa integração de produção, considerando a simulação de processos e detalhamento de subsistemas, para fins de obtenção de parâmetros de performance globais. A partir dos resultados da planta global, derivados da descrição de etapas, buscou-se obter parâmetros de performance globais. Adicionalmente, o estudo realizou um planejamento composto central e uma análise estatística paramétrica a fim de avaliar os efeitos que o uso final do bagaço e a opção por produzir etanol anidro promovem sobre a eficiência energética, exergética e ambiental do sistema global, que abrange tanto a produção de etanol como a produção de biodiesel. As perspectivas dos resultados visam o curto-médio prazo de integração, visto que a rota selecionada para produção de biodiesel foi a transesterificação, que é atualmente aplicada a vegetais terrestres. Assim, os resultados visam diagnósticos preliminares e próximos ao atual estado da arte do setor sucroalcooleiro, e com ênfase dedicada à produção de biodiesel de 3ª geração.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Descrição do processo de produção de etanol da cana-de-açúcar

A primeira etapa na usina consiste em extrair o caldo da cana-de-açúcar colhida. Esta matéria-prima passa por processos de lavagem para remoção de partículas de solo e impurezas grosseiras, e é moída para extração do caldo. Na etapa de moagem, água para embebição pode ser adicionada ao processo para aumentar a eficiência de extração do caldo. Além do caldo bruto extraído, o bagaço produzido como coproduto é utilizado na cogeração para produção de potência térmica e elétrica, atendendo a demanda energética das demais etapas da planta e gerando excedentes energéticos. O bagaço ainda tem o potencial de ser empregado como matéria-prima para a produção de etanol de segunda geração (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Carpio e Simone De Souza, 2017).

O caldo bruto produzido na moagem contém partículas, que são separadas na etapa de tratamento do caldo. Assim, etapas de aquecimento, decantação, e filtração, com insumo de aditivos químicos, como óxido de cálcio e polímeros, são conduzidas a fim de se produzir o caldo clarificado (Palacios-Bereche, 2011; Dias *et al.*, 2015). As partículas sólidas removidas no processo ficam sob a forma de uma torta, que, por sua vez, pode ser empregada na adubagem do campo agrícola (Díaz, 2011).

O caldo tratado é então concentrado, a fim de se ajustar a concentrações de açúcares que otimizem a produtividade e a eficiência das leveduras na etapa de fermentação (Bechara *et al.*, 2018). Além de ser concentrado, o caldo deve ser esterilizado, de modo a reduzir a quantidade de microrganismos que prejudiquem o processo. Após a esterilização, o mosto produzido é misturado com uma suspensão de leveduras em dornas fermentadoras, em processos bateladas que duram entre 10 a 12 h. Fatores estimulantes e ácido, para ajuste de pH, são acrescentados ao processo para favorecer a eficiência metabólica das leveduras (Palacios-Bereche, 2011).

O processo de fermentação consiste no metabolismo anaeróbico das leveduras, que levam ao aproveitamento energético parcial da sacarose, convertendo-a em dióxido de carbono e etanol. As reações de fermentação

promovem a hidrólise da sacarose em frutose e glicose, e a conversão da glicose em etanol por via anaeróbica. Após a fermentação, a mistura é centrifugada para separação do vinho e das leveduras. As leveduras são reaproveitadas em outras bateladas, e o vinho, contendo o etanol, segue para etapa de destilação (Palacios-Bereche, 2011).

A etapa de destilação consiste na purificação do etanol produzido. O vinho é alimentado em uma coluna, da qual destacam-se três correntes mássicas que são produzidas: vinhaça, que é separada na seção de esgotamento; álcoois superiores e gases, que são extraídos na seção de retificação; e a corrente intermediária de flegma, a qual alimenta uma segunda coluna de destilação. Nesta coluna, etanol hidratado é produzido na seção de retificação, e flegmaça é produzida na seção de esgotamento. Após a remoção final de impurezas, o etanol hidratado pode ser utilizado diretamente em motores de ignição por centelha, enquanto que para atender à regulamentação de mistura à gasolina, é necessária a maior purificação da mistura azeotrópica etanol-água, para obtenção do etanol anidro (Palacios-Bereche, 2011; Dias *et al.*, 2015).

A vinhaça rejeitada é a fase líquida residual do processo, que contém água e etanol, é rica em carga orgânica (COD entre 20.000 e 30.000 mg.mL⁻¹), minerais e nutrientes – tais como potássio, cálcio, nitrogênio, fósforo, e íons sulfato –, e detém pH acidificado, entre 3,7 e 5,0. É estimado que para cada litro de etanol produzido, obtém-se entre 12 a 14 L de vinhaça (Brasil *et al.*, 2017; Santana *et al.*, 2017). A indústria consegue aproveitar parte deste resíduo, irrigando-o sobre o solo de cultivo da cana-de-açúcar. Contudo, essa estratégia de reaproveitamento deve ser moderada, pois pode alterar negativamente as propriedades físico-químicas do solo e contaminar águas subterrâneas (Díaz, 2011). O tratamento da vinhaça bruta – rejeitada diretamente pela coluna de destilação – pode ser tratado por centrifugação para separação de material particulado suspenso, ou previamente a esta etapa, pode ser realizada sua clarificação através de lima hidratada (Ca(OH)₂) (Santana *et al.*, 2017).

A purificação do etanol hidratado para etanol anidro, o qual é empregado como componente de mistura a gasolina, é realizada através de processo de desidratação. Uma rota possível, é a destilação extrativa do etanol hidratado com monoetilenoglicol (MEG), em que se alimenta em uma coluna de destilação o produto hidratado e o solvente, da qual se tem como produto o etanol anidro e a

mistura de água-MEG. A mistura de água-MEG é encaminhada para uma coluna de destilação, na qual se separa ambos os componentes, recicla-se o solvente ao processo de extração líquido-líquido, e recupera-se água (Dias, 2008; Palacios-Bereche *et al.*, 2013). Esse processo foi introduzido em usinas brasileira em 2001, sendo promissor por requisitar menos energia e proporcionar menor contaminação do produto final, em relação ao método típico de destilação azeotrópica heterogênea com ciclohexano ou benzeno, que apresentam maiores problemas relacionados à segurança. Outra possibilidade é a desidratação por adsorção em sílicas ou zeólitas, as quais retêm a água percolada pelo etanol hidratado, sendo necessária sua regeneração através da aplicação de baixa pressão (Dias *et al.*, 2015).

2.2. Espécies de microalgas

Estima-se que há em torno de 10^5 espécies de microalgas capazes de serem empregadas em processo para produção de biodiesel, destacando-se linhagens de diatomáceas, cianobactérias e algas verdes (Souza *et al.*, 2015). O controle sobre as espécies sendo cultivadas são essenciais para o rendimento eficiente para a produção de biodiesel. As espécies de microalgas possuem suas propensões intrínsecas acerca de sua composição. Para a produção de biodiesel, busca-se uma microalga que seja rica em teor de lipídeos, por exemplo, pois este é o substrato para conversão em biodiesel. Logo, deve ser avaliado o emprego de uma cepa de microalgas produtiva para produção de óleo, e ser realizado o controle para evitar a contaminação do meio por microrganismos, que desvirtuem o objetivo do processo.

O potencial da *Chlorella vulgaris* para produção de biodiesel destaca-se. Uma de suas vantagens é apresentar comumente 46 %m (massa seca) em teor de lipídeos (Maranduba *et al.*, 2016), mas sendo possível atingir teores de 63 %m. Além disso, é uma microalga versátil tanto para cultivo fototrófico quanto heterotrófico, e é adaptável para diferentes condições (Suali e Sarbatly, 2012). São reportadas produtividades de lipídeos de linhagens de *Chlorella vulgaris* de até 200 mg.L⁻¹.d⁻¹ (Brasil *et al.*, 2017).

A espécie *Nannochloropsis salina* também é outra microalga com potencial para acumulação de lipídeos, podendo atingir teores entre 33 e 61 %m, sendo selecionado seu conteúdo lipídico em 60 %m, por exemplo, para a avaliação de ciclo de vida simulada por Souza *et al* (2015).

2.3. Processo de obtenção de biodiesel a partir de microalgas

As etapas sequenciais que envolvem a produção de terceira geração são comumente classificadas em: cultivo, colheita, extração de lipídios, e conversão química em biodiesel. Cada etapa pode ser abrangida por diferentes tecnologias, visando a maior eficiência para o processo global. Destaca-se que para se possibilitar a melhor competitividade financeira do biodiesel de terceira geração, é necessário buscar processos mais eficientes relativos as etapas de cultivo e colheita, por se tratarem das etapas que exigem maiores custos energéticos (Souza *et al.*, 2015; Maranduba *et al.*, 2016). Afinal, o custo de produção de biodiesel a partir de microalgas pode variar entre US\$ 2,38 e 10,57 por litro de combustível (Souza *et al.*, 2015). O custo de cultivo pode variar em até 20 % do custo total, e as etapas seguintes – colheita, extração de lipídeos e conversão a biodiesel – contribuem com 60 % do custo (Kim *et al.*, 2013).

2.3.1. Cultivo

Os meios de cultivo de microalgas devem fornecer os nutrientes necessários para estimular a produção de biomassa, tanto sob a perspectiva quantitativa, quanto do ponto de vista qualitativo, em relação à composição de lipídios, carboidratos e proteínas, pertinentes às microalgas. Os meios de cultivos devem ser dosados, de acordo com as necessidades dos microorganismos, e sua forma de processamento dos insumos: fototrófico – utilização de CO₂ e radiação solar –, heterotrófico – utilização de fontes de carbono orgânicas – ou mixotrófico – utilização de CO₂ e carbono orgânico. Os resultados são mais promissores, considerando a projeção de sistemas de cultivo híbridos: utiliza-se sistemas fechados para o crescimento e desenvolvimento de inóculos, e a aplica-se estes em sistemas abertos, para produção em larga escala (Brasil *et al.*, 2017).

A biomassa com elevado teor de umidade pode ter dois destinos após a colheita: ela pode ser concentrada e desumidificada através de processos mecânicos e térmicos energeticamente intensivos, ou a matéria-prima, ainda úmida, pode ser processada por tecnologias mais complexas – gaseificação, pirólise ou liquefação hidrotérmica –, a fim de se produzir derivados de maior complexidade (Raheem *et al.*, 2018).

2.3.1.1. Cultivo Fototrófico

Meios de cultivo fototróficos (ou autotróficos) utilizam carbono inorgânico, CO₂, como matéria-prima para o cultivo de microalgas (Amaro *et al.*, 2011; Suali e Sarbatly, 2012; Brasil *et al.*, 2017). A vantagem dessa forma de produção, é a possibilidade de se de capturar CO₂ que seria emitido à atmosfera, como da etapa de fermentação e ou cogeração por parte da queima de bagaço ou biomassa, reintegrando-o ao processo e reduzindo o custo capital para produção de microalgas (Suali e Sarbatly, 2012).

2.3.1.2. Cultivo Heterotrófico

Meios de cultivo heterotróficos utilizam fonte de carbono orgânico para a produção de biomassa (Amaro *et al.*, 2011). Os meios de cultivo heterotróficos que apresentaram melhores resultados de microalgas com teor lipídico na faixa de 52,5 e 73,4 %m, foram conduzidos utilizando-se sorgo doce em concentrações de 25 a 50 g.L⁻¹. Meios com glicerina a concentrações de 1 a 12 % podem estimular a produtividade de biomassa e de lipídeos, dentre os quais a faixa ótima pode se encontrar entre 1 e 2% de glicerina, no meio de cultivo, para fins de obtenção de lipídeos (Suali e Sarbatly, 2012). Outros estudos apontam a glicerina como fator estimulante da produtividade de biomassa: *Chlorella vulgaris* e *Botryococcus terreblis* apresentaram maior produtividade em água de rejeito doméstico com 50 mmol.L⁻¹ de glicerol; e *Chlorella vulgaris* na presença de 100 mmol.L⁻¹ de glicerol teve sua produtividade de biomassa aumentada de 10 a 102 mg.L⁻¹.d⁻¹ (Brasil *et al.*, 2017). Há a sugestão, por exemplo, de alimentação de glicerol em quantidades de 152 g.kg⁻¹ de biomassa seca, que foi utilizado por Souza *et al.* (2015) em uma avaliação de ciclo de vida. Como o glicerol ocorre como produto da produção de biodiesel, ele torna-se um insumo que pode ser reintegrado na etapa de cultivo de microalgas. Foi verificado também que glicose, a concentrações de 0,5 a 8 %, estimula a produção de lipídeos em microalgas, sendo 2 % a concentração de glicose para obtenção de algas com teores de lipídeos de 57,8 %m (Suali e Sarbatly, 2012).

A vinhaça é outra opção para cultivo heterotrófico. Diante de sua riqueza nutricional, estudos são conduzidos para verificar seu potencial como meio de cultivo de microalgas (Maranduba *et al.*, 2015; Santana *et al.*, 2017). Pesquisas são

realizadas a fim de selecionar linhagens de microalgas produtivas em vinhaça clarificada ou diluída, visto que esses dois tipos de meios são melhores em relação à vinhaça bruta, ao serem mais permeáveis a luz e estarem menos sujeitos a contaminantes. Santana *et al.* (2017) avaliaram a produtividade e composição de linhagens de algas *Micractinium sp.* e *Chlamydomonas sp.*, utilizando vinhaça diluída e vinhaça clarificada, como meios de comparação. A linhagem de *C. bioconvexa* apresentou a maior produtividade de $222,22 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, em vinhaça clarificada. Esse resultado é promissor, quando comparado ao cultivo de *Chlorella vulgaris* em vinhaça, realizado por Marques *et al.* (2013), o qual apresentou produtividade de $70 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Demais fontes, como águas de rejeito, com carga orgânica geradas por processos, podem ser empregadas para a produção heterotrófica, atendendo a duas finalidades: a realização do tratamento e biorremediação, para atender as especificações ambientais de descarte de resíduos, e o aproveitamento do efluente para geração de biomassa. Contudo, os efluentes podem apresentar carga orgânica demasiadamente elevada para o cultivo de microalgas. Nesse cenário, propõe-se a digestão anaeróbica prévia do efluente, produzindo-se CH_4 , e destina-se o efluente resultante pré-tratado com a especificação recomendada para a produção de microalgas. Ainda assim, deve-se atentar aos contaminantes presentes em águas de rejeito, pois microorganismos selvagens podem comprometer o desenvolvimento das microalgas em interesse. Dentre as estratégias para mitigar os contaminantes inorgânicos, orgânicos e biológicos, pode-se citar: diluição, ajuste de pH, turbidez e salinidade, hidrólise, irradiação ultravioleta, a própria digestão anaeróbica, agentes químicos, dentre outros. Ainda assim, a inoculação de linhagens de microalgas resistentes é a estratégia mais recomendada diante dos sequenciais custos atrelados a processos de tratamento de efluentes e à variabilidade das características do efluentes e seus contaminantes (Amaro *et al.*, 2011; Brasil *et al.*, 2017).

2.3.1.3. Reatores de cultivo

As metodologias comuns para o cultivo de microalgas são as lagoas abertas, fotobioreatores e fermentadores. Os dados encontrados na literatura expressam comumente o teor de lipídeos atingido por determinada espécie de microalgas,

detalhamento na forma de cultivo experimental, ou a adoção de premissa para simulação segundo dados prévios de produtividade de biomassa e produtividade de lipídeos, reportadas sob as unidades $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ou $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. A Tabela 2 sumariza resultados encontrados na literatura.

Tabela 2 - Cultivo de microalgas, produtividade de biomassa e lipídeos, e teor de lipídeos.

Microalgas	Cultivo experimental ou premissa em simulação	Produtividade de biomassa	Produtividade de lipídeos	Teor lipídeos (%m)	Referência
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fotobiorreator Airlift	17 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	3,91 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	40%	(Pruvost <i>et al.</i> , 2011)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Lagoa aberta; 0,05 %m	13,7; 10,5 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	2,699; 4,515 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	19,7; 43%	(Xu <i>et al.</i> , 2011)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Lagoa aberta; 0,03 %m	-	0,062 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	46%	(Maranduba <i>et al.</i> , 2015; Maranduba <i>et al.</i> , 2016)
<i>Chlorella vulgaris/emersonii</i>	Fotobiorreator, alimentação com ar atmosférico	-	-	-	(Verma e Srivastava, 2018)
<i>Chlorella sp</i>	-	0,421 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	-	-	(Verma e Srivastava, 2018)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Tanque Agitado; 5 %v CO ₂	0,37 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	0,148 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	40%	(Suali e Sarbatly, 2012)
<i>Chlorella prothecoides</i>	Meio basal; alimentação com ar atmosférico	7,3 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	4,16 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	57%	(Suali e Sarbatly, 2012)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fotobiorreator e Lagoa aberta	11 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	3,85 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	35%	(Chen <i>et al.</i> , 2018)
<i>Chlorella</i>	Lagoa aberta	25 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	6,25 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	25%	(Chen <i>et al.</i> , 2018)
<i>Chlorella sp</i>	-	-	-	28-32%	(Chisti, 2007)
<i>Spirulina</i>	Lagoa Aberta; 0,1 %m	30 $\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$	-	-	(Hirano <i>et al.</i> , 1998)
<i>Chlorella sp</i>	-	0,940 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	-	-	(Aziz <i>et al.</i> , 2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Fotobiorreator; 10 %v CO ₂	0,265 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	0,101 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	38%	(Jain <i>et al.</i> , 2019)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Escala laboratorial; 15% CO ₂	0,528 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	0,190 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	36%	(Chu <i>et al.</i> , 2019)
<i>Chlorella sp</i>	Fotobiorreator em escala laboratorial; 1 %v CO ₂	0,591 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	0,2169 $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$	37%	(Nayak <i>et al.</i> , 2019)

Conforme observado, cepas relativas a uma determinada espécie de microalgas, como a *Chlorella vulgaris*, podem apresentar diferentes performances de produtividade de biomassa e conteúdo lipídico. Além disso, os resultados são variáveis conforme o meio de cultivo, fonte de carbono, e *design* de reator adotado.

2.3.1.3.1. Lagoas Abertas

Lagoas abertas (Figura 2) são canais de grande volume, em que as microalgas em seu meio de cultivo são transportadas por pás de forma contínua, a fim de se manter a homogeneidade da lagoa e evitar sedimentação de partículas (Souza *et al.*, 2015). Do ponto de vista econômico e de complexidade tecnológica, são uma das formas de cultivo mais simples diante da menor energia gasta e baixa complexidade de elaboração dos tanques, em relação aos demais meios (Chisti, 2007; Brasil *et al.*, 2017). O *net energy ratio* (NER) – razão entre a energia ofertada e a energia consumida – relativo a essa tecnologia gira em torno de 8,34. O meio pode ser alimentado por borbulhamento de CO₂. Isso traz a vantagem de ser possível transportar o O₂ produzido pelas microalgas para a atmosfera, o que implica a redução do tempo de residência deste produto, que, a partir de certas concentrações, podem reduzir a proliferação das microalgas. Contudo, há maior exposição das algas à contaminação, como, por exemplo, por espécies de microrganismos não desejadas, as quais podem competir pelos nutrientes com a microalga e comprometer o crescimento da espécie de interesse. Além disso a tecnologia utiliza grande área para cultivo, com relação entre produtividade de microalgas e área utilizada igual a aproximadamente 11 g.m⁻².d⁻¹, ocorrendo grandes perdas de água por evaporação decorrente da lagoa aberta – em torno de 0,63 cm.d⁻¹ (Azeredo, 2012) –, e o sistema é mais suscetível a variações climáticas (Chen *et al.*, 2018).

Figura 2 - Lagoa aberta circulares da Taiwan Chlorella Manufacturing Co., Ltd, para produção de *Chlorella* (Azeredo, 2012).

2.3.1.3.2. Fotobiorreatores

Fotobiorreatores são compostos por uma configuração de tubos transparentes, pelos quais as microalgas percorrem, inseridas no meio de cultivo e de modo contínuo, conforme apresentado na Figura 3. Os tubos apresentam em torno de 0,1 m de diâmetro, os materiais comumente empregados são vidro ou plástico, e os tubos podem ser dispostos de forma paralela, formando planos, ou de modo helicoidal. Desse modo, elas são expostas à luz solar de modo mais homogêneo e abrangendo uma maior superfície de contato, em relação a sistemas de lagoas abertas (Chisti, 2007). Fontes artificiais, como lâmpadas incandescentes ou LED, podem ser empregadas para continuar o cultivo durante período noturno ou em momentos de baixa luminosidades, contudo maiores custos são adicionados ao cultivo (Amaro *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011). A relação entre produtividade de microalgas e área utilizada encontra-se em torno de $27 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (Chen *et al.*, 2018). Assim, essa tecnologia tende a ser mais produtiva para geração de biomassa. Como o sistema percorre um meio fechado, há menores probabilidades de contaminação do meio, a área de terreno necessária é menor em relação a lagoas, há menores perdas de água por evaporação, e pode se controlar de melhor forma os efeitos de variações climáticas sobre o sistema (Brasil *et al.*, 2017). Em contrapartida, há maior grau de complexidade tecnológico e maior dispêndio energético, resultando

em um NER equivalente a 4,51. Consequentemente, são necessários maiores investimentos e há maiores custos de manutenção do sistema (Chen *et al.*, 2018).

Figura 3 - Esquema de fotobiorreatores, nos quais as microalgas são removidas para degaseificação, retornando em seguida para o cultivo (adaptado de Chisti, 2007).

2.3.1.3.3. Fermentadores

Fermentadores são biorreatores em que as microalgas, sob condições heterotróficas, podem ser cultivadas em meio opaco. A vantagem de se explorar a produção heterotrófica está na independência entre luminosidade e produtividade. A turbidez causada pelo crescimento de biomassa não afeta a produtividade como em processos autotróficos. Condições heterotróficas tendem a ser mais produtivas em relação a autotróficas, contudo tem a desvantagem de fontes de carbono orgânico terem maior custo. Assim, essa forma de cultivo é mais empregada quando a finalidade do processo é gerar produtos de alto valor no mercado, como cosméticos e lubrificantes (Brasil *et al.*, 2017).

2.3.1.4. Temperatura

A faixa de temperatura ideal para o cultivo de microalgas é em torno de 16 a 30 °C, sendo a região ótima próxima ao limite superior desta faixa. A espécie *Chlorella* pode fornecer teor de lipídeos de 63 %m quando cultivada a 25 °C, e, na faixa entre 28 e 30 °C, este teor equivale a 58,7 %m, segundo a testes realizados com as espécies *C. protothecoides*, *C. vulgaris*, *C. minutíssima*, e *C. emersonii*. Outras espécies que operam bem na mesma faixa são, *N. oleoabundans*,

Nannochloropsis oculata, *Dictyosphaerium pulchellum*, *Scenedesmus falcatus*, *Synechococcus sp.*, dentre outras. (Suali e Sarbatly, 2012).

Em climas com temperaturas elevadas, entre 30 e 50 °C, somente algumas microalgas apresentam resistência, das quais pode-se citar o gênero *Chlorella* e a espécie *Scenedesmus almeriensis*, a qual já foi cultivada a 48 °C (Suali e Sarbatly, 2012).

Assim, o cultivo de diversas espécies torna-se favorável em ambientes com temperaturas inerentes ao clima tropical, em faixas entre 25 e 30 °C, e esta variável pode inclusive afetar o rendimento de óleo durante o cultivo.

2.3.1.5. Fontes de Carbono

As fontes de carbono inorgânico disponibilizadas pela indústria sucroalcooleira são as emissões de CO₂ resultante do processo fermentativo e a queima do bagaço para cogeração, e vale considerar também a carga orgânica presente na vinhaça (Maranduba *et al.*, 2016; Brasil *et al.*, 2017).

O gás CO₂ pode ser utilizado como fonte para produção autotrófica de algas. Verificou-se que a exposição de microalgas a concentrações de 6 a 8 %v de CO₂ podem promover rendimento de biomassa de 0,376 g.L⁻¹.d⁻¹, mas para concentrações entre 9 e 10 %v, o rendimento reduziu para 0,15 g.L⁻¹.d⁻¹. Assim, concentrações de CO₂ devem ser devidamente dosadas para estimular tanto a produção de biomassa e direcionar a qualidade de macronutrientes na composição das microalgas. O intervalo adequado de concentração de CO₂ em solução pode variar na faixa de 2 a 15 %v para a microalgas *Chlorella* (Suali e Sarbatly, 2012). Segundo Suali e Sarbatly (2012), as espécies mais promissoras para o aproveitamento de CO₂ como fontes são: *Chlorella sp.*, *Spirulina platensis*, *Emiliania huxley*, *Phaeodactylum*, e *Nannochloropsis sp.* Na revisão bibliográfica do trabalho de Araújo (2016), há o indício de que o cultivo de *Chlorella vulgaris* a concentrações de CO₂ na faixa de 11-13 %v, proporciona produtividade de biomassa de 2,5 g.L⁻¹.d⁻¹. Jain *et al.* (2019), em trabalho experimental, encontraram para *Chlorella vulgaris* a concentração ótima de alimentação de CO₂ em 10 %v. Por fim, em uma simulação de análise de ciclo de vida, Souza *et al.* (2015) estipularam como base a concentração de 5 %v de CO₂ em ar para alimentação do cultivo da microalga *Nannochloropsis salina*.

2.3.1.6. Fontes de Nitrogênio

Nitrogênio é um elemento essencial que direciona a propensão de células a se reproduzirem ou crescerem. A concentração de nitrogênio pode influenciar o metabolismo celular, de forma a propiciar ou um elevado crescimento celular ou o favorecimento de concentrações de lipídeos (Suali e Sarbatly, 2012). Assim, especificamente para a produção de biodiesel, é recomendado o mínimo emprego de fontes de nitrogênio, para favorecer a produção de lipídeos e o menor acúmulo de carboidratos e proteínas (Amaro *et al.*, 2011). Em trabalho realizado por Xu *et al.* (2011), *Chlorella vulgaris* foi considerada sob cultivo em uma condição padrão de fomentação de nitrogênio, e outra, na qual o nutriente foi empregado de forma escassa. Assim, as considerações de composição de lipídeos/proteínas/carboidratos nas condições padrões foram 19,7 / 29,0 / 49,5 %m, e, em condições escassas, foram 43,0 / 6,0 / 51,0 %m, havendo um aumento significativo no teor de lipídeos da espécie. Em trabalho experimental, utilizando cepa de *Chlorella pyrenoidosa* com borbulhamento de CO₂ a 15 %v a 27°C, foram reportados aumento de produtividade de biomassa e de lipídeos em condições com baixo suprimento de nitrogênio e adequação da dosagem de fósforo (Chu *et al.*, 2019). Em outro experimento, com *Chlorella* sp, foram identificadas variações no conteúdo de lipídeos entre 27 e 35% e produtividade de lipídeos na faixa de 120 a 220 mg L⁻¹.d⁻¹, nos quais os maiores resultados, em ambas as faixas, foram em condições sob déficit de nitrogênio (Nayak *et al.*, 2019). Segundo constatado pelos autores, o cultivo sobre déficit de nitrogênio promove a diminuição da proliferação das microalgas, e o favorecimento do crescimento individual das células associado à acumulação de lipídeos. Contudo, a aplicação adequada da técnica depende do controle no tempo destinado às fases de crescimento celular, e da dosagem adequada de nutrientes N-P-K nos devidos instantes de cultivo (Chu *et al.*, 2019; Nayak *et al.*, 2019).

Dentre as fontes comuns de nitrogênios a serem empregadas na primeira fase de cultivo de microalgas, pode-se citar ureia, nitrato, amônio, e extrato de lêvedo (Suali e Sarbatly, 2012).

2.3.2. Colheita

A colheita é a etapa que visa concentrar a biomassa produzida na etapa de cultivo. Estima-se que em torno de 25 a 30 % do custo de produção está associado

aos processos da etapa de colheita, devido ao uso de energia elétrica, reagentes, e manutenção de equipamentos (Suali e Sarbatly, 2012; Brasil *et al.*, 2017). Assim, é um dos grandes desafios, para a viabilidade de produção de biodiesel de 3ª geração, a seleção e otimização tecnológica das etapas necessárias a uma colheita eficiente. A colheita pode ser subdividida em duas: colheita ampla (*bulk harvesting*), que consiste na concentração da matéria orgânica na própria suspensão aquosa através de floculação, flotação ou sedimentação gravitacional, e o espessamento (*thickening*), que é a etapa de separação da lama de biomassa formada (Figura 4) através de centrifugação, ou filtração (Chen *et al.*, 2011). Combinações dessas diversas operações unitárias devem ser empregadas de forma eficiente para viabilizar economicamente a colheita (Amaro *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2018; Raheem *et al.*, 2018).

Figura 4 – Biomassa de microalgas concentrada após filtragem na Cyanotech Corporation, Hawaii, EUA (Chisti, 2007).

2.3.2.1. Floculação

A floculação é a etapa que envolve a adição de um agente químico ou físico (agente floculante) que promova a agregação da biomassa, aumentando o tamanho das partículas e facilitando a posterior separação. A concentração de floculante depende da salinidade do meio: maior concentração de cátions e ânions dificultam

a atuação do floculante, sendo necessário a aplicação de maiores quantidades deste reagente, quanto maior for a salinidade do meio. Quitosana (*chitosan*) é um reagente biodegradável, produzido de fontes naturais (Chen *et al.*, 2011), que pode ser empregado em pH entre 5 e 8, sendo necessárias concentrações de 0,2 a 0,4 g.L⁻¹, conforme a salinidade. É possível atingir eficiência de 98 % com quitosana, contudo é uma das opções mais custosas economicamente. A autofloculação é possível através da precipitação de sais de carbonato com microalgas a pH elevado. Testes em laboratórios podem ser realizados para averiguação da autofloculação utilizando NaOH, contudo a eficiência do processo está associada à espécie de microalga, como no caso de testes realizados com *Chlorella sp.*, que renderam baixa eficiência (Sanyano *et al.*, 2013). Outras opções, como floculantes inorgânicos, são: misturas de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂, e coagulantes à base de ferro ou alumínio (Chen *et al.*, 2011; Brasil *et al.*, 2017). Em geral, os floculantes de menores custos promovem eficiência em torno de 90% (Suali e Sarbatly, 2012), contudo, em um trabalho experimental com *Chlorella sp.*, foi observado eficiência de recuperação de microalgas próxima a 100%, empregando-se 143 mg L⁻¹ de FeCl₃ (Sanyano *et al.*, 2013). Coagulantes catiônicos apresentam melhores eficiências diante da natureza negativamente carregada das microalgas, enquanto que aniônicos apresentam baixíssima eficiência, pelo mesmo motivo (Chen *et al.*, 2011).

Em geral, a etapa de floculação visando a coagulação da biomassa é uma alternativa recomendada, pois contribui para minimizar o custo total da etapa seguinte de *thickening* (Raheem *et al.*, 2018).

2.3.2.2. Flotação

Flotação consiste no borbulhamento de ar ou outro gás que arraste partículas à superfície da fase líquida na qual ela está inserida. Partículas com diâmetro menor que 500 µm se aderem as bolhas após a colisão do gás ascendente. Essa etapa para microalgas já se mostrou mais eficiente que a aplicação de sedimentação simples (Chen *et al.*, 2011).

2.3.2.3. Centrifugação

A centrifugação consiste na aplicação de um campo centrífugo muito superior ao gravitacional, capaz de separar de modo mais eficientes partículas de uma

suspensão. Testes conduzidos em laboratório são capazes de recuperar entre 80 a 90 % da biomassa, em 2 a 5 min, em unidades de RCF (força centrífuga relativa) entre 500 – 1000 x g (Chen *et al.*, 2011). Embora a centrifugação seja o método de espessamento preferido, ela consome grande quantidade de energia, possuindo alto custo operacional, e os equipamentos exigem alto investimento de capital inicial e há o risco técnico de danificação das células devido às forças tensoriais e gravitacionais (Chen *et al.*, 2011; Raheem *et al.*, 2018). Logo, essa forma de concentração de biomassa só é recomendada em estágio final para retirada de água da mistura (Raheem *et al.*, 2018).

2.3.2.4. Filtração por membranas

Membranas podem representar uma forma direta de filtração de microalgas, que permite a passagem seletiva de corpos celulares. Essa técnica demonstra-se como uma das possibilidades de filtração para realizar a separação, contudo a manutenção de sua eficiência depende da lavagem retroativa, o que demanda de tempo (Suali e Sarbatly, 2012). Assim, deve-se considerar a seletividade da membrana e atender às especificações técnicas, a fim de se preservar a vida útil da membrana, cujos maiores custos estão vinculados à necessidade de reposição do material e bombeamento (Chen *et al.*, 2011).

2.3.2.5. Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma alternativa disponível no mercado, que utiliza eletrodos metálicos que produzem íons carregados positivamente. Como as células de microalgas são carregadas negativamente, é possível realizar por esta técnica, sua coagulação, e separar os sólidos por sedimentação. Esta técnica é capaz de separar 95 % da biomassa, utilizando 25 % da energia requisitada por um sistema de centrífugas. Contudo, uma solução com 0,1 %v de sólidos, após realizada eletrocoagulação e sedimentação, resulta em uma solução com 6 %v de concentração de sólidos. Logo, é recomendado a utilização da eletrocoagulação como uma primeira etapa, e posteriormente, empregar-se outras técnicas de concentração (centrífuga ou membrana) para obter-se maiores rendimentos. (Brasil *et al.*, 2017)

2.3.2.6. Secagem

Biomassa contendo teores de umidade em torno de 78 %m pode ser convertida diretamente a óleo por liquefação termoquímica a 10 MPa e a temperatura média de 300 °C, contudo o rendimento varia entre 25 e 44,8 %. Assim, torna-se mais interessante o emprego de rotas que realizem a secagem da biomassa, a fim de se obter melhores rendimentos (Suali e Sarbatly, 2012). Ainda assim, o processo de colheita e secagem contribuem com cerca de 50 % do custo relacionado à produção de biomassa (Raheem *et al.*, 2018).

A secagem da biomassa pode ser realizada através da energia solar ou por secador térmico. A secagem solar é mais econômica, contudo é necessário maior tempo para a biomassa ser concentrada e há menor controle do processo devido a dependências climáticas. Secadores térmicos são disponíveis no mercado, e permitem a secagem mais rápida da biomassa, contudo despendem maior energia, sendo esta produzida por queima de gás natural ou conversão de eletricidade em calor (Chen *et al.*, 2018).

2.3.3. Extração de lipídios

Os lipídeos produzidos pelas microalgas concentram-se localmente de modo intracelular, sendo necessário buscar rotas eficientes e econômicas, que rompam a membrana e possibilitem a extração dos lipídeos. Além disso, é interessante que a técnica seja seletiva aos lipídeos e se evite extrair componentes de baixo interesse, como resíduos de DNA e clorofila (Amaro *et al.*, 2011). Os métodos puramente mecânicos desenvolvidos não demonstram eficiência promissora, pois a parede celular das microalgas é espessa (Kim *et al.*, 2013). Assim, procedimentos físicos, térmicos e químicos de maior complexidade devem ser elaborados para se ter sucesso na extração de lipídeos.

2.3.3.1. Extração por prensa termo-mecânica

A biomassa é aquecida a alta pressão, e prensada mecanicamente. Esta técnica é atualmente empregada para extração de óleo de palma dos resíduos vegetais, por exemplo (Xu *et al.*, 2011; Maranduba *et al.*, 2016). Contudo, devido ao micro-diâmetro da microalga, a separação tende a ser menos eficiente em relação a outras biomassas em que essa técnica já é empregada (Suali e Sarbatly, 2012).

2.3.3.2. Extração de óleo

A extração dos lipídios ainda é estudada em escala laboratorial. Pesquisadores buscam solventes que sejam eficientes e apropriados para a classe de óleo gerado pelas microalgas. No processo de produção de óleo de soja, o n-hexano é empregado, sendo um candidato a ser aplicado às microalgas em escala industrial. A aplicação de n-hexano para extração de óleo de soja, para posterior produção de biodiesel, tem rendimento estimado em 95 % (Maranduba *et al.*, 2016). Além disso, o n-hexano é um dos solventes apolares de menor custo presente no mercado, é seletivo a lipídeos neutros e relativamente fácil de se recuperar em etapa de destilação e separação entre óleo e solvente. Este solvente ainda pode ser misturado com isopropanol, à medida que o aumento do teor deste na mistura torna o processo mais seguro, e é de fato aplicado na extração de óleo de soja (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013). Dimetiléter já foi sugerido em uma avaliação de ciclo de vida, sendo atribuída a eficiência de 94,5%, para a extração de óleo de microalgas (Souza *et al.*, 2015). O emprego de mistura metanol-clorofórmio também já foi sugerida para utilização em microalgas, contudo a perspectiva negativa deste solvente é sua toxicidade e potencial agressividade ao meio ambiente (Amaro *et al.*, 2011; Peralta-Ruiz *et al.*, 2013). Etanol é um solvente polar, com baixa afinidade em lipídeos, sendo seu emprego recomendado em combinação com n-hexano. Outra desvantagem do etanol é sua afinidade com componentes polares indesejáveis de se extrair junto aos lipídeos: açúcares, pigmentos e aminoácidos. Éteres são alternativas viáveis, porém há grandes perdas deste componente durante o processo de extração, devido a sua volatilidade acentuada (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013).

Peralta-Ruiz realizou a modelagem e análise exergética da extração do óleo da biomassa de microalgas, utilizando como base a composição simulada de *Chlorella vulgaris*. O trabalho apontou que o uso de n-hexano como solvente foi a melhor alternativa, do ponto de vista energético, em relação ao clorofórmio e a mistura de etanol com n-hexano, e apresentou os seguintes resultados: eficiência exergética máxima de 51 %, com destruição de 9,44 kJ por kg de óleo produzido por dia (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013). O emprego de solvente exige posteriormente a separação entre o óleo e o solvente utilizado, geralmente por processo de destilação (Chen *et al.*, 2018). Pode-se citar os trabalhos que abordam essa separação entre n-hexano e óleo derivado de microalgas: Peralta-Ruiz *et al.* (2013) propuseram

condições de secagem a 70,9 kPa e 152 °C, e Song *et al.* (2016) apresentaram a exposição do óleo a 361 °C e 101,3 kPa.

Outra estratégia sugerida por Chen *et al.* (2018) seria a extração por *bead-mills*, em que há a moagem das células das microalgas, de modo a romper a estruturas biológicas e aproveitar a diferença de densidade entre a biomassa residual e o óleo para realizar a separação gravitacional entre os componentes. Contudo, a eficiência do método ainda não foi avaliada. Logo, a extração tradicional por solvente apresenta-se como a principal abordagem para se extrair o óleo da biomassa produzida.

2.3.4. Aproveitamento da biomassa residual das microalgas pós-extração de óleos

A biomassa derivada após a extração do óleo é rica em proteínas e carboidratos e possui valor em potencial. A capacidade de se reaproveitar esse coproduto é essencial para se ter um saldo positivo no balanço energético líquido de uma planta produtora de bio-óleo a partir de microalgas (Chisti, 2013). Rotas possíveis para seu aproveitamento são sua pirólise, para geração de energia térmica a ser integrada a outros processos; sua decomposição anaeróbica, para geração de fertilizante para o plantio de cana-de-açúcar e produção de biogás rico em metano (Amaro *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011); e a hidrólise enzimática, para a conversão de compostos orgânicos complexos em outros mais simples, que podem eventualmente ser aproveitados sob fermentação (Suali e Sarbatly, 2012). Maranduba *et al.* (2015) concluíram, em uma avaliação de ciclo de vida, que através de gaseificação ou pirólise de biomassa residual, há uma redução similar na emissão GEE (gases de efeito estufa), sendo eventualmente mais interessante a digestão anaeróbica, pois esta via gera fertilizante. De qualquer forma, a composição da biomassa residual acarreta a necessidade de se buscar diferentes soluções tecnológicas para seu reaproveitamento, seja energeticamente ou para produção de bens comercializáveis.

2.3.5. Conversão de lipídeos em biodiesel

2.3.5.1. Reação de transesterificação

A reação de transesterificação de óleos em biodiesel é uma tecnologia madura e detém eficiência em torno de 95 % em processos tradicionais de produção de biodiesel (Chen *et al.*, 2018). A reação global (Mata *et al.*, 2010), apresentada na Figura 5, consiste na conversão de lipídeos (triacilglicerídeos – TAG) e álcool (metanol ou etanol), em ésteres (biodiesel) e glicerina, por catálise alcalina, ácida ou enzimática.

Figura 5 – Reação de transesterificação de TAG (adaptado de Mata *et al.*, 2010).

As etapas reacionais podem ser descritas pela seguinte sequência: hidrólise reversível de triglicerídeos em diglicerídeos, de diglicerídeos em monoglicerídeos, e de monoglicerídeos em ácidos graxos livres e glicerol; e reesterificação preferencialmente com álcoois de pequena cadeia, como metanol, para garantir elevada volatilidade. A estequiometria molar álcool:ácido graxo equivale a 3:1 na reação reversível, contudo 6:1 é a razão molar sugerida para favorecer a formação de metil éster (Amaro *et al.*, 2011; Giakoumis, 2013). Principalmente quando a reação ocorre em meio alcalino e homogêneo na presença dos catalisadores KOH ou NaOH. Esta condução de reação em reator batelada é a forma convencional empregada pela indústria. A catálise ácida é menos sensível à presença de água residual no óleo, o que resulta em uma conversão com menos emulsões e a reação indesejada de saponificação, contudo é necessário conduzir o processo a maiores temperaturas e a cinética é mais lenta. Pesquisas que norteiam a catálise ácida buscam desenvolver catalisadores heterogêneos, como zeólitas ou HPA's

(*heteropolyacids*) (Raheem *et al.*, 2018). West (2006) avaliou, em simulações, diferentes configurações para se produzir biodiesel a partir de óleo. A conversão do óleo em biodiesel foi entre 94-98%, contudo as condições são variáveis segundo o tipo de catalisador: catálise básica homogênea ocorreu com 95% de conversão, enquanto que para catálise ácida com H_2SO_4 , utilizou-se razão estequiométrica ácido:óleo de 50:1, com 97% de conversão. Nos casos de catálise ácida heterogênea, a proporção estequiométrica indicada foi de 4,5:1 com 94% de conversão. Por fim, para aplicações com metanol supercrítico, o processo atinge pressão de 2000 kPa e temperatura de 350 °C, na proporção estequiométrica de 42:1, obtendo-se conversão de 98% (West, 2006). A utilização de etanol como álcool reagente pode ainda trazer diferentes condições e resultados ao processo. Em um trabalho de simulação direcionado à avaliação de uma planta piloto de biodiesel derivado de óleo vegetal, em Cates/PE, para reações em batelada sob catálise homogênea, são necessárias proporções molares de 10:1 entre etanol:óleo, e temperaturas acima de 80 °C, enquanto que, para o processo com metanol, a relação estequiométrica 6:1, operando na faixa entre 40 e 60 °C, é o ideal para a otimização do processo (Souza, 2011). Já, segundo Ihoeghian e Usman (20020), foi proposta a conversão de 99,5% de óleo derivado de farelo de arroz, por rota etílica a 65 % na proporção álcool:óleo de 24:1 (Ihoeghian e Usman, 20020).

A transesterificação *in situ* é o conceito de utilizar somente uma etapa para conversão do óleo das microalgas em biodiesel, sem necessidade do processo de secagem da biomassa e a utilização de solvente de extração: emprega-se fluido supercrítico para extração dos lipídeos e promove-se em sequência a transesterificação. O fluido supercrítico pode ser etanol ou metanol, que são os reagentes convencionais da transesterificação simples (Amaro *et al.*, 2011; Raheem *et al.*, 2018).

Catalisadores biológicos, como lipases, são uma alternativa, potencialmente menos agressivas ao meio ambiente. Lipases conseguem atuar tanto sobre TAG como sobre ácidos graxos livres, e eliminam a necessidade de recuperação de co-produtos, como o glicerol, sabão, diacilgliceróis, que são produtos secundários da transesterificação química. Contudo, ainda há de se desenvolver co-solventes e lipases que operem a menores temperaturas, de modo a prolongar suas atividades catalisadoras (Raheem *et al.*, 2018).

Outras rotas podem ser citadas, mas geram dificuldade para dimensionamento para produção em larga escala e também demonstraram baixa eficiência: forno de micro-ondas, choque osmótico, *bead-beating* (aplicação de agitação ou maceração vigoroso, para romper células), e sonificação. *Bead-beating* e aplicação de micro-ondas geram eficiências em torno de 28 %, e somente a sonificação demonstra eficiência de aproximadamente 9 % (Amaro *et al.*, 2011).

2.3.5.2. Pirólise

A pirólise da biomassa de microalgas é realizada em temperaturas entre 300 e 700 °C. A temperaturas inferiores a 300 °C, é possível realizar a pirólise, na presença de catalisadores. Na pirólise, a biomassa sofre decomposição térmica sob ausência ou quantidade reduzida de O₂ (Mutanda *et al.*, 2011; Raheem *et al.*, 2018). O vapor gerado deve ser resfriado, a fim de se condensar o óleo. O resultado da pirólise é a formação basicamente de 3 fases: gás – composto majoritariamente por CH₄ e CO₂ –, óleo – composição variável conforme biomassa e velocidade de pirólise –, e sólido remanescente – denominado char. Durante o processo, o gradiente de temperatura é fundamental para o estabelecimento da composição das fases formadas. Assim, a pirólise pode ser classificada como lenta (0,1 – 1 °C.s⁻¹), rápida (10 – 200 °C.s⁻¹), ou *flash* (> 1000 °C.s⁻¹). A pirólise lenta é mais simples de se conduzir, contudo acarreta, em geral, menores rendimentos para produção de óleo, enquanto que maiores taxas de pirólise são difíceis de se controlar, mas contribuem para maior formação de óleo, com rendimentos de até 90 %, e menor formação de char. O óleo de pirólise de microalgas detém longa cadeia de carbono e teor de 30 % em massa de oxigênio, e apresentam poder calorífico superior entre 19 e 25 MJ.kg⁻¹, que é equivalente ao de óleos derivados de fontes lignocelulósicas. O gás aquecido gerado na pirólise usualmente tem seu calor recuperado para contribuir ao aquecimento da câmara de pirólise ou a secagem da biomassa (Raheem *et al.*, 2018).

2.3.5.3. Gaseificação

A gaseificação consiste na combustão branda e controlada de biomassa a 700 – 1000 °C, controlando-se as quantidades de ar, oxigênio e vapor fornecidos ao reator. O gás gerado é denominado gás de síntese (*syngas*), e é composto

predominantemente por CO, H₂, CO₂ e CH₄. O poder calorífico do *syngas* encontra-se em torno de 4 a 6 MJ.m⁻³. O gás de síntese pode ser utilizado de modo direto para geração de calor ou eletricidade, reformado para produção de H₂ através da reação de deslocamento gás-água ou utilizado para síntese de moléculas de maior cadeia de carbono via reação de Fischer-Tropsch para produção de combustível (Raheem *et al.*, 2018). Os agentes gaseificadores comumente empregados são vapor d'água e ar. Embora ar tenha menor custo, ele contribui para maior formação de alcatrão (*tar*), que são óleos condensáveis presentes no gás e de baixo interesse ao processo de gaseificação (Khoo *et al.*, 2013). O uso de vapor d'água favorece a formação de H₂ pela reação de reforma a vapor.

Já foi verificado o rendimento máximo de 0,64 g de metanol por grama de biomassa de *Spirulina* em processo de gaseificação ocorrendo entre 850 e 1000 °C. A razão entre a energia associada ao metanol produzido e a energia total requerida, envolvendo etapas entre o cultivo de microalgas e a produção do metanol, foi igual a 1,1. A fração de 80 % da energia total requerida correspondeu ao cultivo de microalgas (Hirano *et al.*, 1998).

2.3.5.4. Liquefação Hidrotérmica (HTL)

A liquefação hidrotérmica é uma maneira de se evitar etapas de concentração de biomassa visadas nos processos de colheita e secagem, que requisitam grande quantidade de energia (Brasil *et al.*, 2017; Raheem *et al.*, 2018). O processo consiste na liquefação da biomassa em concentrações de sólidos iguais a aproximadamente 20 % (Brasil *et al.*, 2017), ocorrendo a temperaturas entre 300 e 400 °C e pressões entre 40 e 200 bar. O produto separa-se em diferentes fases: bio-óleo, gás e char. Em tais condições, diversas reações ocorrem envolvendo os componentes da biomassa: fragmentação em oligômeros e monômeros, desidratação, descarboxilação, desaminação, condensação e ciclização de fragmentos moleculares em novas moléculas. Carboidratos podem se rearranjar e tornar-se aromáticos, proteínas são convertidas a piperidina, pirrol e compostos amídicos, e triacilgliceróis são majoritariamente desidratados e convertidos a ácidos graxos (Raheem *et al.*, 2018). O rendimento de óleo produzido encontra-se na faixa de 35 a 65 % na base de massa de óleo produzido em relação a massa seca de biomassa utilizada como matéria-prima (Brasil *et al.*, 2017). É possível obter maiores

rendimentos de bio-óleo via liquefação hidrotérmica em relação à pirólise, contudo a complexidade da composição é muita mais elevada e possui menor estabilidade e potencial energético. (Raheem *et al.*, 2018)

A HTL é aplicável tanto a microalgas como a matérias-primas lignocelulósicas. A desvantagem das microalgas é apresentar maior teor de proteínas em relação a essas fontes, ou seja, maior teor de nitrogênio (Raheem *et al.*, 2018), sendo necessário a desnitrificação do produto para reduzir emissões de NO_x. Li *et al.* (2014) realizaram HTL com microalgas *Nanochloropsis* sp, com elevado conteúdo proteico, e com microalgas *Chlorella* sp, com elevado conteúdo lipídico, obtendo-se bio-óleos com teor lipídeos entre 55 e 83 %, respectivamente. As lamas utilizadas detiveram teor de sólidos de 15 a 25 %m, e o conteúdo energético do bio-óleo produzido a partir de ambas linhagens foi equivalente a 37 MJ.kg⁻¹ (Li *et al.*, 2014).

A HTL pode ser combinada com gaseificação hidrotérmica catalítica (GHC). Nesta etapa, o efluente aquoso, que se separa do óleo, pode ser conduzido à etapa de gaseificação, na qual a matéria orgânica é convertida em CH₄ e a fase aquosa pode ser reciclada para aproveitar-se nutrientes tais como N, Na, K, P e outros micronutrientes. Os retornos financeiros podem ser 69 % maiores utilizando HTL-GHC para produção de óleo, em relação à utilização de solvente de extração. Além disso, a combinação de eletrocoagulação com HTL-GHC pode reduzir em 90 % o custo de produção de lipídeos em relação à separação por centrifugação e sequente extração de lipídeos com solvente (Brasil *et al.*, 2017).

2.3.5.5. Hidrotratamento do óleo de microalgas

O óleo potencialmente obtível por microalgas contém elevada quantidade de insaturações na cadeia, o que, em determinadas ocasiões, dificulta o atingimento dos padrões requisitados de resistência à oxidação. Diante disso, o diesel renovável ou *green diesel* ganha espaço, por se tratar do combustível semelhante ao biodiesel, sem as insaturações e com menor teor de oxigênio, por não possuir ou deter menor número de grupamentos carbonila e derivados na estrutura molecular. Portanto, o *green diesel* é a versão parafínica do biodiesel, e mais semelhante em composição estrutural-química ao diesel fóssil. O hidrotratamento é conduzido sobre triacilgliceróis, através de catalisadores metálicos, visando-se reduzir perdas no

tamanho na cadeia, refletida pela produção de CO ou CO₂, e maximizar a incorporação de H₂ introduzido no processo. A produção do *green diesel* é promissora, se combinada à liquefação hidrotérmica da biomassa, pois deste modo é driblada a etapa de concentração de biomassa e é produzido um combustível de maior qualidade em relação aos padrões já estabelecidos para o diesel fóssil (Raheem *et al.*, 2018).

2.4. Características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de microalgas

O biodiesel produzido a partir de microalgas tem bastante potencial, diante da alta capacidade destes microorganismos acumularem lipídeos (25 – 77 %m) em sua composição, especialmente quando selecionadas espécies e linhagens adequadas (Chisti, 2007; Xu *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2015). O biodiesel de 3ª geração possui propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de origem fóssil – viscosidade, densidade, ponto de fulgor, ponto de solidificação, relação elementar C/H, dentre outros – e atendem aos padrões para biodiesel da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e aos parâmetros para combustíveis para veículos (EN14214 – *International Vehicles Standards For Vehicles*) (Ahmad *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2015). Testes com biodiesel de microalgas – com destaque a cepas de *Spirulina* e *Chlorella* –, puro ou misturado a diesel fóssil, em motores a combustão interna de ignição por compressão, já foram conduzidos com sucesso, no que diz respeito a melhoras em emissões e em eficiência, contudo houve pequena redução de potência (Al-Lwayzy e Yusaf, 2017; Islam *et al.*, 2017; Rajak *et al.*, 2019). Logo, a substituição parcial ou total da fonte fóssil com biodiesel, especificamente de microalgas, é possível, inclusive sob a perspectiva de aplicações técnicas e reais em motores. Embora as propriedades sejam semelhantes, deve-se quantificar as propriedades do biodiesel e indicadores de desempenho experimentais, de modo a se averiguar vantagens e desvantagens. Rajak e Verma (Rajak e Verma, 2018), em uma comparação entre biodiesel de microalgas e diesel fóssil, verificaram que o primeiro apresentou menor eficiência e maior barulho emitido pelo motor. Torque e potência tendem a ser inferiores de 1 a 5 %, quando foi testado biodiesel, em relação ao diesel fóssil, diante do menor poder calorífico apresentado pelo combustível renovável. Maiores números de cetano, apresentados pelo biodiesel em relação a fonte fóssil, contribuem para a suscetibilidade à auto-ignição. O consumo

específico de combustível e a eficiência térmica são maiores ao se utilizar biodiesel. Os gases de exaustão de motores tendem a apresentar temperaturas inferiores ao se utilizar biodiesel em relação ao diesel fóssil. O uso de biodiesel da microalga *Chaetoceros gracilis*, em vez de diesel fóssil, reduziu a emissão de CO em 17,4%, o que indica uma combustão mais completa. A maior viscosidade, geralmente apresentadas pelo biodiesel, torna as gotas maiores, prejudicando a atomização e a penetração por parte do combustível. Contudo, já foi observado, experimentalmente e em escala laboratorial, que o emprego de biodiesel da microalga *Chlorella Protothecoides*, de viscosidade igual a 4,22 cP a 40 °C, não afetou negativamente o desempenho do motor, em relação ao diesel fóssil, de viscosidade 2,53 cP a 40 °C (Al-Lwayzy e Yusaf, 2017).

No que se diz respeito a um biodiesel de alta qualidade, é importante buscar matérias-primas com triacilgliceróis (TAG) com comprimentos de cadeia C15 – C22 e baixo nível de insaturação. Em geral, as microalgas conseguem acumular TAG que se enquadram nessa faixa de comprimento de cadeia, contudo o nível de insaturação tende a ser elevado, o que afeta negativamente o número de cetano, o calor de combustão, e a estabilidade oxidativa referentes ao biodiesel (Raheem *et al.*, 2018). Estatisticamente, matérias-primas que produzem óleos saturados, como palma, coco e sebo animal, apresentam excelentes número de cetano e estabilidade oxidativa, contudo demonstram problemas para escoamento em baixa temperatura e alta viscosidade cinemática e menores poder calorífico. Maior grau de insaturação implicam tais propriedades de modo inverso: menor estabilidade oxidativa e número de cetano, melhor escoamento a frio – porém ainda sendo necessário empregar aditivos – e poder calorífico ligeiramente superior (Giakoumis, 2013). O teor de TAG em microalga é bastante variável, segundo cada espécie ou forma de cultivo. O teor de TAG de 61% foi verificado em fotobiorreator *airlift* para *Chlorella vulgaris* (Pruvost *et al.*, 2011), contudo teores elevados de 94,89% já foram empregados para o mesmo gênero de microalgas (Peralta-Ruiz *et al.*, 2013).

Além disso, microalgas tendem a desenvolver alto teor de nitrogênio, fósforo, fosfolipídeos e magnésio associado a clorofila, em maior concentração de metais em relação a matérias-primas lignocelulósicas, logo pesquisas devem ser conduzidas a fim de se purificar e adequar o biodiesel de 3ª geração às aplicações tecnológicas vigentes (Raheem *et al.*, 2018).

O poder calorífico de biodiesel de microalgas possui similaridade com o diesel fóssil. A Tabela 3 lista esta propriedade para testes ou simulações realizadas com biodiesel de microalgas, em especial microalgas do gênero *Chlorella*. Inclusive, o poder calorífico de microalgas pode ser superior ao do diesel fóssil, contudo isso depende da cepa da qual se deriva o biodiesel, e deve-se levar em consideração propriedades comparadas sob a mesma condição (PCI ou PCS) entre o combustível renovável e o fóssil.

Tabela 3 - Poder calorífico de biodiesel testados ou simulados na literatura, ou sob regulamentação.

Combustível	Propriedade reportada	Poder Calorífico (MJ/kg)	Fonte
B10 <i>Chlorella vulgaris</i>	-	42,7	(Deep <i>et al.</i> , 2014)
B100	-	37,68	(ANP, 2018)
B100	PCI	39	(Piloto-Rodríguez <i>et al.</i> , 2017)
B100 <i>Chlorella protothecoides</i>	PCI	40,04	(Al-Lwayzy e Yusaf, 2017)
B100 <i>Chlorella vulgaris</i>	PCS	39,5	(Islam <i>et al.</i> , 2017)
B100 <i>Chlorella vulgaris</i> (marinha)	-	42,7	(Mathimani <i>et al.</i> , 2017)
B100 microalga	-	37-41	(Piloto-Rodríguez <i>et al.</i> , 2017)
B15 <i>Chlorella vulgaris</i>	-	43,8	(Deep <i>et al.</i> , 2014)
B20 <i>Chlorella protothecoides</i>	-	44,97	(Al-Lwayzy e Yusaf, 2017)
B20 <i>Chlorella protothecoides</i>	-	41,8	(Uludamar, 2018)
B20 <i>Chlorella vulgaris</i>	-	44,5	(Deep <i>et al.</i> , 2014)
B50 <i>Chlorella protothecoides</i>	-	43,12	(Al-Lwayzy e Yusaf, 2017)
B100 <i>Chlorella vulgaris</i>	PCS	37,8	(Xu <i>et al.</i> , 2011)
Diesel A	PCI	42,29	(ANP, 2018)

Observação: As referências nas quais não foi reportada a qualidade do poder calorífico (superior ou inferior) foram preenchidas com “-” na coluna “Propriedade reportada”.

2.5. Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)

A ACV é uma metodologia aplicada a um objeto de estudo, chamado de unidade funcional, para mensurar os impactos ambientais provocados por ele, através de um inventário pertinente ao longo do ciclo de vida deste. Segundo a ISO 14040 e ISO 14044, o ACV pode ser dividida em quatro etapas: determinação de objetivos, montagem do inventário no ciclo de vida (ICV), determinação dos impactos proporcionados, e interpretação do processo.

Na etapa de determinação de objetivos, deve-se identificar quais os produtos principais do processo, determinar a unidade funcional para normalizar os fluxos de entrada ou de saída e os indicadores de desempenho, e delimitar a fronteira do processo. Quanto a este último tópico, vale ressaltar que a delimitação do perímetro de estudo é importante para se diagnosticar com precisão os impactos diretos e indiretos. As abordagens para se delimitar os processos são comumente citadas na literatura como do poço ao portão (*Well-to-Gate*), do poço ao tanque (*Well-to-Tank*), ou do poço a roda (*Well-to-Wheel*). Ou seja, no âmbito do setor sucroalcooleiro, por exemplo, considera-se, respectivamente, que a fronteira de análise se estenda à saída da usina (etanol e biodiesel), ou inclua o transporte e armazenamento dos produtos após serem produzidos pelas usinas até o ponto de consumo, ou ainda, se inclua a utilização final do produto (ex.: motor a combustão interna). Vale destacar duas abordagens aplicáveis ao ACV: atribucional ou consequential. A primeira é empregada para análise de sistemas considerados estáticos, enquanto que a segunda eleva a complexidade da análise ao levar em consideração a dinâmica de processos diretos ou indiretos que afetam o sistema sob avaliação.

O inventário pode ser construído a partir de dados da literatura ou levantado através da aquisição própria, com experimentos em escala laboratorial ou projetos-piloto. O processo possui entradas e saídas, e dentre as saídas, pode-se discriminar produtos e coprodutos. Embora os produtos sejam o principal objetivo dos processos, a influência do impacto dos coprodutos pode ser avaliada com a alocação de um determinado peso, que pode depender do preço de mercado, de uma propriedade física (massa ou energia) ou energética, ou creditado a outro processo viável ao coproduto.

Os impactos provocados pelo processo podem ser reportados através de indicadores de performance normalizados, tais como:

- *Global Potential Warming* ($GWP - \text{gCO}_{2\text{eq}}.\text{MJ}^{-1}$): razão entre a massa equivalente de CO_2 emitido e a unidade funcional, de todas as espécies químicas ou etapas do processo. Maiores valores deste indicador demonstram o quanto o processo contribui para agravar o aquecimento global.

- *Landscape Use* ($\text{LU} - \text{ha.a}^{-1}.\text{MJ}^{-1}$): razão entre a área física ocupada pelo processo e a unidade funcional. Este indicador aponta o quão bem uma área geográfica é explorada do ponto de vista energético, neste caso.

Outros indicadores do ACV podem ser utilizados conforme o escopo inicial. Finalizada a avaliação, os resultados podem ser interpretados e podem ser concluídas vantagens e desvantagens do processo, de modo global, ou ainda de etapas internas a ele. Identificadas as potenciais modificações que contribuam para o melhoramento do processo, uma nova análise iterativa pode ser realizada, caminhando-se novamente por todas as etapas do ACV (Carneiro *et al.*, 2017).

É importante destacar que este levantamento permite calcular indicadores de eficiência energética como:

- *Net Energy Ratio*: razão entre energia produzida associada aos produtos do processo e a energia utilizada no processo para ele ser viável. No caso de usina produtoras de combustíveis, espera-se valores superiores a 1, indicando que a energia associada ao combustível produzida é maior que a energia gasta pelo processo.

- *Fossil Energy Ratio*: razão entre energia produzida associada aos produtos do processo e a energia, proveniente de fontes fósseis, utilizada no processo para ele ser viável. Processos que apresentam este indicador superior a 3 tendem a ser renováveis e bem aceitos do ponto de vista socioambiental (Carneiro *et al.*, 2017).

Por fim, pode-se concluir que a ACV é uma ferramenta com metodologia bem definida, e é exigente para apuração do inventário do sistema sob análise. A contabilização precisa de inventário pode ser complexa, à medida que se busca descrever problemas genéricos e com dados da literatura, e mais simples quando já se tem um sistema real bem definido a ser analisado. Assim, a ACV pode ser utilizada como inspiração para obtenção de parâmetros de performance, desde que sejam indicadas as limitações da análise e impactos que a falta de conhecimento ou considerações sobre elementos do inventário pode gerar nos resultados.

3. Metodologia

3.1. Simulação e Modelagem Termodinâmica

A simulação do processo de produção de etanol e de biodiesel derivado de microalgas foi realizada, utilizando-se o software Aspen HYSYS® v8.8. Diversos trabalhos já foram desenvolvidos anteriormente, utilizando softwares Aspen®, com pacotes termodinâmicos semelhantes aos selecionados para este trabalho, envolvendo simulação de etapas ou processos integrais, da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011; Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Ortiz *et al.*, 2019), da produção de biodiesel via rota de transesterificação (West, 2006; Souza, 2011; Gonçalves *et al.*, 2016; Ihoeghian e Usman, 2020; Ziyai *et al.*, 2019), ou modelagem de microalgas para produção de biocombustíveis ou técnicas de captura de carbono (Ríos *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2015; Mohammady *et al.*, 2015; Araujo, 2016; Piemonte *et al.*, 2016; Moreno-Sader *et al.*, 2019; Xiao *et al.*, 2019). O modelo *Non-Random Two-Liquid Model*, junto à equação de Soave-Redlich-Kwong (NRTL – SRK) para fase gasosa, foi adotado para descrever as propriedades intensivas das correntes materiais, diante da presença de misturas de componentes de diferentes graus de polaridade ou natureza química complexa. Os coeficientes de interação binária para equilíbrios VLE (*vapour-liquid equilibrium*) ou LLE (*liquid-liquid equilibrium*) foram estimados pela opção do modelo UNIFAC, nos casos em que o software não dispôs dos dados. A aplicação desses modelos para sistemas envolvendo os componentes da indústria sucroalcooleira, cultivo de microalgas e produção de biodiesel já foram implementadas amplamente pela literatura (Dias, 2008; Souza, 2011; Mohammady *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2016; Piemonte *et al.*, 2016; Ihoeghian e Usman, 2020; Xiao *et al.*, 2019; Ziyai *et al.*, 2019). Na etapa de desidratação do etanol, foi adotado o modelo UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) com a equação de SRK, por ter se verificado melhor precisão para descrever o sistema envolvendo, principalmente, água, etanol e etilenoglicol (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011).

Os componentes implementados, para simulação das plantas, estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Lista de componentes utilizados na simulação

Componentes presentes no <i>software</i>				Componentes criados	
Ácido aconítico	Dextrose	Glicerina	H ₂	Celulose*	Ca(OH) ₂ *
H ₂ SO ₄	Lignina	CO ₂	Sacarose	K ₂ O - Minerais*	Sol. H ₃ PO ₄ - 85*
NH ₃	O ₂	Etanol	Trioleína	Levedura*	Hemicelulose*
Álcool isoamílico	N ₂	H ₂ O	Fenilalanina	Ca ₃ (PO ₄) ₂ - 85*	SiO ₂ - Terra*
Ácido acético	Furfural	Ácido oleico	Metanol	KCl - Sais de Potássio*	
Monoetilenoglicol	Xilose	N-hexano	M-Oleato		
Ácido succínico					

Os componentes Ca(OH)₂, K₂O – representativo de minerais –, KCl – representativo de sais de potássio –, SiO₂ – representativo de cinzas e terra –, foram criados por estarem ausentes na biblioteca do *software*, sendo atribuídas propriedades conforme descrito em Dias (2008). Xilose, levedura, ácido aconítico, hemicelulose e lignina foram também criados (Wooley e Putsche, 1996), e igualmente implementados por Dias (2008) e Palacios-Bereche (2011).

A espécie *Chlorella vulgaris* ou cepas genéricas *Chlorella sp* foram tomadas como referência de composição de microalgas, diante da ampla quantidade de trabalhos relacionadas a essa espécie, que a indicam como uma espécie promissora para acumulação de lipídeos (Suali e Sarbatly, 2012; Sanyano *et al.*, 2013; Maranduba *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2018; Jain *et al.*, 2019; Nayak *et al.*, 2019). A representação das microalgas foi feita através do conjunto de componentes que a compõem, em base mássica seca: proteínas (6%), lipídeos (43%) e carboidratos (51%) (Xu *et al.*, 2011). Dentre os lipídeos, 90% foram assumidos como triacilglicerídeos (TAG) e 10 % como ácidos graxos (*fatty acid* – FA) (Ríos *et al.*, 2013). A composição e os componentes representativos destes macronutrientes foram definidos conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Macronutrientes e respectivos componentes adotados, para simulação da composição de microalgas em base mássica seca.

Macronutriente	Componente Adotado	Fórmula Molecular	Fração Mássica	Referência do componente representativo
TAG	Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	38,7%	(Mohammady <i>et al.</i> , 2015; Piemonte <i>et al.</i> , 2016)
FA	Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	4,3%	(West, 2006; Song <i>et al.</i> , 2016)
Proteínas	Fenilalanina	$C_9H_{11}NO_2$	6,0%	(Piemonte <i>et al.</i> , 2016; Song <i>et al.</i> , 2016)
Carboidrato	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	51,0%	(Araújo <i>et al.</i> , 2015; Piemonte <i>et al.</i> , 2016)

Quedas de pressão em trocadores de calor foram negligenciadas, foram atribuídas às bombas eficiência isentrópica de 75% (Borgnakke e Sonntag, 2009), e vasos foram considerados adiabáticos. As ferramentas dos HYSYS®, Adjust, Recycle e Worksheets, foram utilizadas convenientemente para implementação de especificações e correlações lineares entre correntes, ou atingir convergência numérica. O diagrama simplificado do sistema foi apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama simplificado da planta simulada, abrangendo subsistemas e fluxos principais de insumos, produtos, e intermediários dentro do processo global. Destaca-se as variáveis x_1 e x_2 estudadas para avaliação de efeitos sobre respostas de performance.

3.1.1. Planta de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar

Os trabalhos de Palacios-Bereche (2011) e Dias (2008) foram selecionados para elaboração do processo de produção de etanol, diante do elevado grau de detalhamento e similaridades de processos, já que ambos autores reportam modelagens vinculadas a usinas sucroalcooleiras existentes no Brasil. A usina de produção de etanol foi simulada com a capacidade de moagem de 2 Mt de cana-de-açúcar por ano, com tempo de operação de 4000 horas anuais, condizente com a capacidade usual de uma usina sucroalcooleira. Ou seja, ocorre o processamento de 500 t.h^{-1} de cana-de-açúcar (Palacios-Bereche *et al.*, 2013). A composição adotada para a cana-de-açúcar foi apresentada na Tabela 6 (Palacios-Bereche, 2011).

Tabela 6 - Composição em base mássica da cana-de-açúcar.

Nome do Componente	Nome no Simulador	Classificação	Fórmula Química	Fração Mássica (%)
Celulose	Celulose*	Sólido Hipotético	$C_6H_{10}O_5$	5,26%
Minerais	K ₂ O - Mineirais*	Fluido Hipotético	K_2O	0,20%
Sais Inorgânicos	KCl - Sais-Potassio*	Componente Hipotético	KCl	1,17%
Impurezas Orgânicas	Ácido Aconítico*	Componente Hipotético	$C_6H_6O_6$	0,61%
Sacarose	Sucrose	Componente Puro	$C_6H_{12}O_6$	13,85%
Glicose	Dextrose	Componente Puro	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,59%
Hemicelulose	Hemicelulose*	Sólido Hipotético	$C_5H_8O_4$	5,00%
Lignina	Lignina*	Sólido Hipotético	$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$	2,89%
Terra/Cinzas	SiO ₂	Componente Puro	SiO_2	1,08%
Água	H ₂ O	Componente Puro	H_2O	69,35%

Obs: Componentes, cujo Nome no Simulador é seguido de '*', indicam que foram criados.

3.1.1.1. Limpeza e extração do caldo da cana-de-açúcar

Um sistema de limpeza a seco foi adotado, no qual a cana-de-açúcar entra e tem-se como produtos resíduos sólidos (Terra), perdas do material, e a própria cana-de-açúcar limpa para moagem.

Na etapa de moagem, foi adicionada água de embebição, para aumentar a eficiência de extração do caldo. As saídas do processo foram definidas baseadas em composição usual do caldo bruto resultante e do bagaço gerado.

O caldo bruto foi direcionado a outro separador para remoção de sólidos suspensos: fibras e partículas. As correntes sólidas geradas na moagem e no filtro de partículas foram misturadas, representando o bagaço gerado no processo. O bagaço gerado possui três destinos: cogeração, hidrólise para produção de etanol de 2ª geração, filtragem no tratamento do caldo (bagacilho).

A potência mecânica pertinente a equipamentos de moagem, desfibradores e picadores foi definida para o subsistema como 16 kWh.t^{-1} de cana-de-açúcar (Palacios-Bereche, 2011).

As três operações unitárias foram definidas como *Splitter* (Figura 7), e os dados de entrada foram apresentados na Tabela 7.

Figura 7 - Fluxograma da limpeza e moagem da cana-de-açúcar.

Tabela 7 – Dados de entrada e eficiências das operações de separação da limpeza e moagem da cana-de-açúcar.

Splitter X-098 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de remoção de terra (SiO_2) da cana-de-açúcar	70,0%
Eficiência de recuperação dos demais componentes na cana-de-açúcar	99,5%
Splitter X-099 (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de recuperação de açúcares e impurezas solúveis	96,2%
Razão mássica entre água de embebição e cana alimentada à moagem	0,30
Temperatura da água de embebição	50 °C
Composição em base mássica do bagaço	
Hemicelulose	17,50%
Lignina	10,13%
Celulose	18,40%
SiO_2	1,12%
H_2O	50,00%
Splitter X-100 (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de remoção de sólidos	82,10%
Composição de água em base mássica no sólido retirado	50,00%
Recuperação dos demais componentes para o caldo bruto	100%

3.1.1.2. Tratamento do Caldo

O caldo bruto segue para a etapa de tratamento do caldo, com o objetivo de remover sólidos finos e realizar sua calagem. O caldo bruto proveniente da etapa de limpeza e extração é alimentado junto a outra corrente reciclada, oriunda do final do tratamento do caldo. A corrente formada é pressurizada, aquecida, e depressurizada, a fim de ser desaerada e evitar flotação de partículas na etapa seguinte. A utilidade quente (vapor saturado) para o aquecimento do caldo é obtida da etapa de concentração do caldo, tornando-se líquido saturado no trocador de calor em contra-corrente sem mistura. O caldo *flasheado* segue para etapa de floculação com sedimentação. Nesse processo, água com polímeros é utilizada como agente floculante. O componente representativo do floculante foi negligenciado devido a sua pequena dosagem (340 mg.s^{-1}) (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011), ou seja, foi apenas considerada a vazão mássica de água associada a essa corrente. O caldo clarificado produzido é direcionado em parte para a etapa de concentração do caldo, enquanto o lodo segue para calagem para tratamento e maior recuperação de caldo.

A calagem é conduzida utilizando-se uma solução aquosa de Ca(OH)_2 7 °Be e os bagacilhos para auxiliar na remoção de partículas. O caldo calado com bagacilhos passou por processo de filtragem. Esse processo foi representado pelo *Splitter* que separa a torta com os sólidos e o líquido gerado, e o vaso *Flash* para simular o vapor perdido. Um condensador barométrico foi empregado para capturar este vapor, através de um *Mixer*. Água à pressão atmosférica foi adicionada, de modo que a saída do *Mixer* ocorresse a 50 °C.

Os dados de entrada (repartições de componentes e teor de umidade) dos *Splitter* X-101 e X-102, foram obtidos a partir de dados compartilhados por Palacios-Bereche, após um contato por videoconferência com o autor. Os valores referem-se ao resultado da simulação do autor para repartições dos componentes, de tal forma que o caldo clarificado dispunha de propriedades que se enquadrassem a especificações de usinas sucroalcooleiras: Pol (porcentagem mássica de sacarose aparente) e Brix (porcentagem mássica de sólidos solúveis). O caldo recuperado do lodo foi pressurizado e reciclado ao início do processo de tratamento. A Tabela 8 demonstra os dados de entrada das operações unitárias do processo de tratamento do caldo (Figura 8).

Figura 8 - Fluxograma do tratamento do caldo.

Figura 8 - Fluxograma do tratamento do caldo. (Continuação)

Tabela 8 - Dados de entrada das operações unitárias do tratamento do caldo.

P-100 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-102 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura final	105 °C
Utilidade Quente	Vapor Saturado; 169,6 kPa
P-101 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	75%
V-100 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	97 kPa
X-101 (Palacios-Bereche, 2011)	
Razão entre água com polímeros e caldo alimentado ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ cana)	1,50E-05
Eficiência de remoção de impureza solúveis	17%
Fração Mássica de Água	83%
Remoção de sólidos suspensos	100%
X-102 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Razão mássica de CaO para calagem ($\text{kg CaO} \cdot \text{kg}^{-1}$ cana)	5,00E-04
Razão mássica de água para calagem ($\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}^{-1}$ CaO)	15,7
Utilização de bagacilhos ($\text{kg bagacilho} \cdot \text{kg}^{-1}$ bagaço)	5,0%
Água de Lavagem da Torta ($\text{m}^3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{kg}^{-1}$ cana)	3,00E-05
Fração Mássica de H_2O na torta	70,0%
Perda de açúcares para a torta	69,4%
Perda de impurezas solúveis para a torta	59,0%
Remoção de sólidos do caldo	100%
V-101 (Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão Final	30 kPa
MIX-102 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura de Saída do condensado	50 °C
Temperatura de Entrada da água	30 °C
P-102	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%

3.1.1.3. Concentração do caldo

O caldo clarificado foi conduzido por um sistema de evaporação múltiplo efeito, com 5 estágios. Essa forma de concentração de açúcares geralmente é conduzida em usinas produtoras de açúcar e etanol. Embora a produção de açúcar não foi contemplada no trabalho, esta técnica de concentração foi implementada por ser inerente às fábricas flexíveis a produção de diferentes produtos, além de possibilitar a economia de vapor de escape.

O sistema de evaporação múltiplo efeito foi elaborado através da variação de níveis de pressão e aquecimento na seguinte sequência. Parte do caldo clarificado total foi enviado para etapa de concentração. Esta corrente foi pressurizada por uma bomba, aquecida em um trocador de calor, cuja utilidade quente foi vapor saturado a 2,5 bar gerado pelo sistema de cogeração, e suas fases em equilíbrio foram separadas em um vaso *flash*. Da corrente de vapor originada, é separado o vapor saturado necessário para atender a demanda térmica na etapa de tratamento do caldo. A fase líquida saturada seguiu para uma válvula de expansão, sofrendo uma queda de pressão. Esta fase troca calor com a fase vapor não encaminhada para o tratamento do caldo, até que esta sofra condensação total. A nova mistura bifásica é encaminhada a outro vaso *flash*, separando-se as fases. A fase líquida sofre queda de pressão, e troca calor com a fase vapor gerada de modo a esta sofrer condensação total novamente. Esse conjunto de operações foi conduzido mais três vezes. No último vaso Flash, a corrente vapor gerada foi encaminhada a um condensador barométrico tipo *Mixer*, sendo adicionado água de tal forma à mistura final atingir 50 °C. A corrente líquida foi pressurizada e misturada ao caldo clarificado não-encaminhado para a concentração. A designação da parcela de caldo enviado para concentração, no início da etapa, foi ajustada, de tal forma a atingir a fração mássica de sacarose de 22 %, na corrente na qual o caldo concentrado e o caldo somente clarificado foram misturados, ao final da etapa. Essa concentração foi tomada por ser uma proposta de concentração ótima típica para entrada na etapa de fermentação (Dias, 2008). Na Tabela 9, foram demonstradas as especificações dos níveis de pressão e temperatura adotados para a concentração múltiplo efeito (Figura 9).

Figura 9 - Fluxograma da concentração do caldo

Figura 9 - Fluxograma da concentração do caldo. (Continuação)

Tabela 9 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de concentração do caldo.

TEE-101 (Dias, 2008)	
Fração de caldo designado à concentração	64,32%
Obs: Fração Mássica de Sacarose após MIX-105	22,0%
P-103 (Dias, 2008)	
Pressão final	169,6 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-101 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura Final	115,6 °C
Utilidade Quente	Vapor Saturado; 250 kPa
VLV-100 (Dias, 2008)	
Pressão Final	135,4 kPa
E-100; E-103; E-104; E-105 (Palacios-Bereche, 2011)	
Título do Vapor na Saída	0
VLV-101 (Dias, 2008)	
Pressão Final	101,0 kPa
VLV-102 (Dias, 2008)	
Pressão Final	52,9 kPa
VLV-103 (Dias, 2008)	
Pressão Final	20,0 kPa
MIX-104	
Temperatura de Entrada da água	30 °C
Temperatura de Saída do condensado	50 °C
P-104	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%

3.1.1.4. Esterilização do Caldo para fermentação

A etapa de esterilização tem o objetivo de eliminar microorganismos, de forma que os açúcares fiquem expostos somente às leveduras, produzindo-se majoritariamente etanol, sem competições por substratos por parte de espécies invasoras. O choque de temperatura permite eliminação destes microorganismos,

previamente à adição de leveduras para formação do meio de cultivo. O caldo concentrado foi pressurizado, aquecido através de vapor saturado a 6,0 bar do sistema de cogeração, e resfriado. A Tabela 10 demonstrou os parâmetros adotados para etapa de esterilização (Figura 10).

Figura 10 - Fluxograma da esterilização do caldo.

Tabela 10 - Dados de entrada das operações unitárias do processo de esterilização.

P-105 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	600 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-106 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura final	130 °C
Utilidade quente	vapor saturado; 600 kPa
E-107 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura final	32 °C

3.1.1.5. Fermentação do Caldo

A fermentação dos açúcares da cana-de-açúcar é conduzida em reatores batelada. Para efeitos de simulação, o processo foi configurado sob regime permanente. O caldo esterilizado foi misturado ao pé-de-cuba – corrente contendo leveduras tratadas – formando o mosto, que foi enviado ao reator de fermentação, definido como reator de conversão. A temperatura de fermentação foi definida como 28 °C, sendo cedido calor pelo reator, devido à reação global ser exotérmica (Dias, 2008). As reações nominais e sua nomenclatura implementada no HYSYS®, e as respectivas conversões (X), foram apresentadas a seguir (Dias, 2008):

Hidrólise da Sacarose (X = 100 %):

Conversão da Glicose em Etanol (X = 90,48%):

Formação de Glicerol (X = 2,670%):

Formação de Ácido Succínico (X = 0,29%):

Formação de Ácido Acético (X = 1,19%):

(9)

Formação de Álcool Isoamílico (X = 0,0031%):

(12)

Formação de Levedura (X = 1,37%):

As simplificações realizadas nas reações foram: a consideração da espécie química H^+ como a espécie H_2 e da espécie NH_4^+ como NH_3 . Como não foi

considerado o conteúdo de nitrogênio presente na cana-de-açúcar e caldos derivados, o nitrogênio foi adicionado ao sistema como um insumo da fermentação, representado por NH_3 . A corrente de NH_3 foi alimentada de forma suficiente para não ser o limitante da reação de formação das leveduras, de modo que a quantidade de amônia na saída do reator fosse igual a zero (Palacios-Bereche, 2011).

A reação de fermentação produz uma corrente gasosa rica em CO_2 e com presença significativa de etanol, e uma corrente denominada vinho, na qual encontra-se parte majoritária do produto principal. A corrente de CO_2 é encaminhada para uma coluna de absorção, para lavagem do gás e recuperação do etanol sob forma de vapor. O CO_2 purificado é o rejeito de processo para potencial aproveitamento para o cultivo de microalgas. O vinho foi direcionado a primeira centrífuga, na qual o vinho sem material sólido foi recuperado, e a corrente espessa de levedo foi produzida. Essa corrente foi misturada a uma corrente de água de lavagem, e foi em seguida direcionada a outra centrífuga. Nesta operação, outra carga de líquido livre de material sólido foi recuperada, e a corrente espessa em sólidos foi direcionada para tratamento e reciclagem, para reaproveitamento das leveduras. O tratamento consiste na purga de parte da corrente com as leveduras já utilizadas, e adição de água para diluição, ácido sulfúrico e NH_3 .

Assim, foi formada o pé-de-cuba, que entra no reator de fermentação junto ao caldo esterilizado. As duas correntes de vinho sem matérias sólidos e a corrente recuperada pela lavagem do CO_2 exaurido pelo reator foram misturadas, compondo o vinho que segue para a destilação. Os dados da etapa de fermentação (Figura 11) foram apresentados na Tabela 11, a seguir.

vinhaça rejeitada em parte do processo (Palacios-Bereche, 2011). O vinho foi inserido em uma torre de destilação, que foi elaborada utilizando-se 3 colunas. A corrente entrou na coluna intermediária (A1), cujos produtos de topo e fundo alimentam o fundo e topo, respectivamente, das outras colunas distintas. A coluna superior (D) tem como produtos o flegma líquido, e outra corrente vapor, que foi resfriada e direcionada a um vaso. No vaso, houve a separação dos gases dissolvidos do líquido, que é reciclado em parte. Álcool com elevado grau de hidratação é rejeitado. A coluna inferior (A) tem como produtos vinhaça, que é rejeitada no processo, sendo recuperado parte do seu calor no pré-aquecimento do vinho, e flegma vapor.

O flegma vapor e flegma líquido foram alimentados a outra coluna, na qual obteve-se etanol hidratado como produto de topo, e flegmassa como produto de fundo, que é rejeitada pelo processo. Correntes líquidas, denominadas óleo fúsel, foram extraídas em pratos intermediários desta coluna. O etanol hidratado é resfriado em dois momentos: cedendo calor para o pré-aquecimento da corrente de vinho no início da etapa da destilação, e resfriamento complementar para definir a corrente líquida reciclada ao processo, e a corrente vapor produto final da usina sucroalcooleira. Na Tabela 12, foram demonstrados os dados de entrada dos equipamentos da etapa da destilação (Figura 12).

Figura 12 - Fluxograma da destilação do etanol.

Figura 12 - Fluxograma da destilação do etanol. (Continuação)

Tabela 12 - Dados de entrada de operações unitárias da etapa de destilação.
Posição de prato foi orientada do fundo ao topo.

P-106 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	136,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-108 (Palacios-Bereche, 2011)	
Utilidade quente	E-125; Etanol Hidratado
E-123 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura de saída	93 °C
Utilidade quente	E-124; Vinhaça
T-101/Coluna A1 (Palacios-Bereche, 2011)	
Número de pratos	8
Pressão de topo	136,3 kPa
Pressão de fundo	139,3 kPa
Prato alimentado pelo vinho	8
Prato alimentado pelo topo de A	1
T-102/Coluna A (Palacios-Bereche, 2011)	
Número de pratos	18
Pressão de topo	139,3
Pressão de fundo	152,5
Prato alimentado pelo fundo de A1	18
Prato de retirada do flegma vapor	17
Vazão mássica de vapor de flegma	10000 kg.h ⁻¹
Fração mássica de etanol no produto de fundo	0,0002
T-103/Coluna D (Palacios-Bereche, 2011)	
Número de pratos	6
Pressão de topo	133,8 kPa
Pressão de fundo	136,3 kPa
Alimentação de topo	Álcool 2a
Alimentação de fundo	Topo A1

Tabela 12 - Dados de entrada de operações unitárias da etapa de destilação. Posição de prato foi orientada do fundo ao topo (Continuação)

E-109 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura de saída	35 °C
T-104/Coluna B (Palacios-Bereche, 2011) (Dias, 2008)	
Número de pratos	45
Pressão de topo	116 kPa
Pressão de fundo	135,7 kPa
Alimentação de topo	Etanol Hidratado Reciclado
Prato Alimentado pelo flegma Líquido	23
Prato Alimentado pelo flegma Vapor	23
Extração de óleo fúsel (Prato 26)	88 kg.h ⁻¹
Extração de óleo fúsel (Prato 4)	30 kg.h ⁻¹
Fração mássica de etanol no etanol hidratado	0,935
E-125 (Palacios-Bereche, 2011)	
Utilidade fria	E-108; Vinho
E-110 (Palacios-Bereche, 2011)	
Fração de fase vapor	0,2
E-124 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura de saída	43°C
Utilidade fria	E-108; Vinho

3.1.1.7. Desidratação do etanol

A parcela de interesse de etanol hidratado foi conduzida para a etapa de desidratação por destilação extrativa. Nesse processo, monoetilenoglicol (MEG) foi selecionado para possibilitar a purificação do azeótropo formado entre etanol e água. O solvente foi alimentado na proporção molar de 0,32:1 em relação a corrente de etanol hidratado (Dias, 2008). O etanol hidratado e MEG foram alimentados em uma coluna de destilação, cujos produtos foram etanol anidro e solução de água-MEG. Esta corrente foi enviada para uma coluna de recuperação de solvente, à vácuo. O MEG recuperado foi bombeado, aquecido, e reutilizada na coluna de destilação extrativa. Os dados de entrada e especificações dos equipamentos da desidratação do etanol (Figura 13) foram demonstrados na Tabela 13, a seguir, assim como o resfriamento final das correntes de etanol.

Figura 13 - Fluxograma da desidratação do etanol.

Tabela 13 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de desidratação do etanol.

T-105 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Número de pratos	35
Pressão de topo	101,3 kPa
Pressão de fundo	101,3 kPa
Prato alimentado pelo etanol hidratado	24
Prato alimentado pelo MEG	3
Razão de refluxo	0,99
Fração mássica de etanol no etanol anidro	99,35%
T-106 (Palacios-Bereche, 2011)	
Número de pratos	10
Pressão de topo	20 kPa
Pressão de fundo	20 kPa
Prato de alimentação	6
Razão de refluxo	0,5
Fração mássica de água recuperada	99,90%
P-107-2 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-111-2 (Palacios-Bereche, 2011)	
Temperatura final	90 °C
E-132	
Temperatura final	25 °C
E-133	
Temperatura final	25 °C

3.1.1.8. Sistema de cogeração

O bagaço destinado à cogeração tem a função de produzir vapor a alta pressão e gerar potência mecânica e elétrica, para atender as demandas energéticas da usina. O setor sucroalcooleiro possui a peculiaridade de atender todas as demandas energéticas da usina, através da produção de energia pela queima do bagaço da cana-de-açúcar, com excedentes de geração elétrica. Devido à necessidade de etapas intensivas com energia térmica, é recomendado a produção de vapor a elevadas pressões, para atender processos como a concentração, esterilização e destilação (Palacios-Bereche, 2011).

As reações de combustão, suas nomenclaturas implementadas no HYSYS®, e as respectivas conversões (X), foram apresentadas a seguir (Palacios-Bereche, 2011):

Combustão da Celulose (X = 98%)

Combustão da Hemicelulose (X = 98%)

Combustão da Lignina (X = 98%)

Combustão da Sacarose (X = 98%)

Combustão da Glicose (X = 98%)

A alimentação de comburente foi ar atmosférico, assumido em composição molar de 0,79 N₂ e 0,21 O₂, com excesso de 30 % em relação à proporção estequiométrica. Perdas de calor foram consideradas como 2,51 %, relacionada à combustão incompleta, e de 0,50 %, relacionada às perdas por radiação e convecção, em relação ao poder calorífico superior (PCS) (Palacios-Bereche, 2011). O calor extensivo relacionado ao PCS foi calculado através da configuração de um reator em que as reações ocorrem com 100 % de conversão, alimentação estequiométrica de ar, e correntes de entrada e saída a 25 °C. A partir do valor encontrado, aplicou-se o fator de 3,01% para determinar o calor perdido pelo reator

que de fato representou a fornalha da cogeração. Os resultados das reações de combustão resultaram no gás de exaustão (fase gasosa) e nas cinzas (fase sólida).

O gás de exaustão da fornalha foi direcionado à caldeira, que foi representada por quatro trocadores de calor, referentes às seções de superaquecimento, vaporização, pré-aquecedor de ar, e economizador, nas quais o gás de exaustão cede calor inicialmente na seção de superaquecimento, e finaliza na seção do economizador. O gás exaustão foi considerado como insumo potencial de CO₂ para alimentação do sistema de cultivo de microalgas.

Em paralelo à fornalha de combustão do bagaço, foi considerado um trocador de calor que transfere uma oferta exógena de calor para uma corrente de água, a fim de se complementar demandas energéticas, em cenários em que o bagaço não conseguiria atender completamente.

Os níveis de pressão adotado para a água foram 165 kPa (saída do desaerador) e 6700 kPa (entrada da caldeira), atingindo estado de superaquecimento a 480 °C.

A alimentação de água para caldeira teve sua vazão mássica definida proporcionalmente ao bagaço alimentado na fornalha, com base nos valores reportados na simulação de Palacios-Bereche (2011). Como as propriedades intensivas da água e do ar pré-aquecido foram estabelecidas, utilizou-se esta maneira para ter-se como resultado o calor transferido para água e a temperatura final do gás de exaustão.

O vapor superaquecido a 6700 kPa e 480 °C foi direcionado a uma turbina, produzindo energia elétrica e deixando-a a 2200 kPa. Em seguida, a corrente de vapor foi dividida em duas: uma fração foi direcionada para a turbina de acionamento direto, para o acionamento mecânico de determinados equipamentos na etapa de limpeza e moagem, de forma a atender a demanda de 16 kWh.t⁻¹ de cana-de-açúcar. A pressão do vapor na saída desta turbina foi de 250 kPa. A outra fração seguiu para outra turbina de geração elétrica, com pressão de saída igual a 600 kPa.

Uma fração do vapor a 600 kPa foi direcionada para ser acondicionada a vapor saturado, misturando-se a água subresfriada, proveniente do desaerador. A fração foi determinada segundo as demandas térmicas resultantes da etapa de esterilização, destilação extrativa, e recuperação do solvente de desidratação de etanol. O vapor a 600 kPa restante foi direcionado a última turbina de geração elétrica, deixando-a a 250 kPa.

Os vapores saturados a 250 kPa ou 600 kPa atingem o estado de líquido saturado em seus respectivos trocadores de calor. As correntes de líquido foram misturadas, e da mistura, foi retirada 4 % para representar perdas no ciclo (Palacios-Bereche, 2011). A fração restante foi direcionada ao desaerador, que recebe o *make-up* relativo às perdas.

Os dados de entrada e especificações dos equipamentos, referentes aos sistema de cogeração (Figura 14), foram apresentados na Tabela 14, a seguir.

Figura 14 - Fluxograma da cogeração.

Figura 14 - Fluxograma da cogeração. (Continuação)

Tabela 14 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração (Palacios-Bereche, 2011).

CRV-101	
Tipo de reator	Conversão
Excesso estequiométrico de ar atmosférico	30%
Perdas de calor em relação ao PCS	3,08%
P-119	
Pressão final	6700 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-111	
Temperatura final	480 °C
P-110	
Pressão final	6700 kPa
Eficiência isentrópica	75%
E-112	
Temperatura da água na saída	480 °C
E-113	
Fração de vapor da água na saída	1
Queda de Pressão	0
E-115	
Temperatura do ar na entrada	25 °C
Temperatura do ar na saída	150 °C
E-114	
Fração de vapor da água na saída	0
K-100	
Pressão final	2200 kPa
Eficiência isentrópica	80%
K-101	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	55%
Demanda energética para acionamento direto	16 kWh/t cana
K-102	
Pressão final	600 kPa
Eficiência isentrópica	80%

Tabela 14 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração (Palacios-Bereche, 2011). (Continuação)

K-103	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	80%
V-109	
Pressão final	250 kPa
E-119	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	T-102 (Destilação)
E-120	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	T-104 (Destilação)
E-121	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	E-101 (Concentração do Caldo)
E-116	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	T-105 (Desidratação)
E-117	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	T-106 (Desidratação)
E-118	
Estado inicial do fluido	vapor saturado
Estado final do fluido	líquido saturado
Destino do calor transferido	E-106 (Esterilização)
V-110	
Pressão final	165 kPa
Eficiência isentrópica	75%

Tabela 14 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração (Palacios-Bereche, 2011). (Continuação)

P-111	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	75%
P-112	
Pressão final	600 kPa
Eficiência isentrópica	75%
P-113	
Pressão final	2200 kPa
Eficiência isentrópica	75%
P-115	
Pressão final	165 kPa
Eficiência isentrópica	75%
P-108	
Pressão final	250 kPa
Eficiência isentrópica	75%

3.1.1.9. Hidrólise enzimática

O bagaço selecionado para a hidrólise enzimática foi encaminhado para a etapa de pré-tratamento por explosão de vapor, na qual ele foi inserido em um reator, junto a correntes de H_2SO_4 e a vapor superaquecido a 1250 kPa e 300 °C. O vapor superaquecido foi obtido através da queda de pressão realizada por uma válvula sobre vapor a 2200 kPa obtido do sistema de cogeração. O processo de pré-tratamento ocorreu no reator a 190 °C e 101,3 kPa. As reações da etapa de explosão a vapor foram demonstradas, a seguir.

Conversão de Hemicelulose em Xilose ($X=61,40\%$)

Conversão de Hemicelulose em Ácido Acético ($X=9,20\%$)

Conversão de Xilose em Furfural (X=5,10%)

Conversão de Celulose em Glicose (X=4,10%)

As correntes de saída foram fase vapor, que foi rejeitada, e a mistura sólida-líquida, que foi encaminhada para lavagem e separação. Água para lavagem dessa mistura foi pré-aquecida a 50 °C. As duas correntes foram encaminhadas ao *Splitter* representativo da lavagem, resultando em licor de pentoses, rejeitado pelo processo, e a fase sólida pré-tratada, que foi encaminhada para a hidrólise enzimática. A concentração de sólidos foi ajustada pela adição de água. As reações da hidrólise enzimática, que ocorreu a 101,3 kPa e 50 °C, foram apresentadas a seguir:

Hidrólise da Celulose (X=69,20%)

Hidrólise da Hemicelulose (X=46,9%)

O material hidrolisado foi encaminhado para o *Splitter*, para separação do licor de glicose da torta de lignina. O licor de glicose foi pressurizado e enviado a outro *Splitter*, representativo do sistema de separação por membranas, produzindo-se o licor concentrado. O licor concentrado foi misturado ao caldo concentrado, e a corrente final com açúcares concentrados seguiu para esterilização, dentro da planta convencional de produção de etanol. Os dados de entrada foram demonstrados na Tabela 15.

Figura 15 - Fluxograma da hidrólise enzimática.

Figura 15 - Fluxograma da hidrólise enzimática. (Continuação)

Tabela 15 - Dados de entrada das operações no sistema de hidrólise enzimática (Palacios-Bereche, 2011).

CRV-103	
Tipo de Reator	Conversão
Razão mássica entre H ₂ SO ₄ e bagaço alimentado	0,020
Razão mássica entre vapor a 1250 kPa e bagaço alimentado	0,55
Pressão de Reação	101,3 kPa
P-118	
Pressão final	1250 kPa
Eficiência isentrópica	75%
X-105	
Razão mássica entre água de lavagem e fase sólida no material pré-tratado	15
Razão mássica de água na celulose-lignina	0,6
Recuperação de componentes sólidos	0,9
Temperatura da água de lavagem	50 °C
CRV-104	
Tipo de reator	Conversão
Concentração de sólidos no reator	0,05
X-106	
Fração mássica de água na torta de lignina obtida	70%
Recuperação de componentes sólidos na torta	100%
X-107	
Fração mássica de água na torta desumidificada	50%
Recuperação de componentes sólidos na torta	100%
P-109	
Pressão final	3000 kPa
Eficiência isentrópica	75%
X-108	
Pressão final	20 kPa
Fração mássica de água no licor concentrado	79%
P-107	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%

3.1.2. Planta de produção de microalgas e biodiesel de 3ª geração

O cultivo de microalgas foi elaborado através de hipóteses mais diversificadas, em relação à elaboração da planta de etanol, sistema de cogeração e hidrólise enzimática. Foi assumida que a produção de microalgas está estritamente vinculada ao fornecimento de CO₂ por parte da planta de etanol, proveniente do sistema de cogeração e de fermentação. A rota selecionada para produção de biodiesel, foi a rota de transesterificação de lipídeos obtidos das microalgas. Assim, os sistemas descritos a seguir levaram em consideração: cultivo de microalgas sob concentração ajustada do CO₂ disponibilizado pela planta de etanol, secagem mecânica e térmica das microalgas, extração do óleo da biomassa desumidificada através de solvente, e produção do biodiesel por reação de transesterificação.

3.1.2.1. Cultivo de Microalgas

O gás de exaustão do sistema de cogeração e a corrente gasosa rejeitada pelo sistema de fermentação foram selecionadas como fonte de carbono para o cultivo de microalgas. Essas duas correntes foram misturadas, e foi assumida a perda de 10%, inerente à eficiência de transporte dessas correntes (Souza *et al.*, 2015). A corrente aproveitável foi resfriada a 30 °C (Suali e Sarbatly, 2012), para adequar a temperatura do meio de cultivo. O condensado formado pelo resfriamento foi rejeitado, por potencialmente conter contaminantes indesejáveis. Assim, a corrente rica em CO₂ foi misturada a ar atmosférico, para diluir o CO₂ a concentração preferencial de 10% v (Suali e Sarbatly, 2012; Araujo, 2016; Jain *et al.*, 2019).

A partir dos dados de composição (Tabela 5), foi estimada a fórmula molecular da microalga segundo a equação química apresentada a seguir.

A reação de biofixação de C, H, N e O foi proposta, utilizando-se as seguintes fontes de nutrientes no biorreator: CO₂, H₂O e NH₃. Gás oxigênio foi adicionado como produto, para fins de completar balanço de massa e para representar sua produção devido a fotossíntese. O sistema de equações de balanço de elementos e balanço de massa foram resolvidos com auxílio do *software* MATLAB®. O resultado dessa modelagem de formação das microalgas foi definido através da

reação global, apresentada a seguir, e sua conversão foi adotada como 58 %, referente a eficiência de microalgas para capturar CO₂ (Souza *et al.*, 2015).

Amônia (NH₃) foi definida como fonte de nitrogênio, e foi alimentada de modo que sua concentração ao final do cultivo fosse igual a zero. A água foi adicionada à entrada do cultivo, de modo a atingir a concentração de biomassa esperada na saída do reator. Os produtos do reator de cultivo foram a corrente aquosa com a biomassa gerada, e a corrente de gás com inertes do ar, CO₂ não convertido, e O₂ produzido pela fotossíntese da biomassa. As especificações das operações do sistema de cultivo (Figura 16) foram apresentadas na Tabela 16.

Figura 16 - Fluxograma do cultivo de microalgas.

Tabela 16 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de cultivo de microalgas.

TEE-113 (Souza <i>et al.</i>, 2015)	
Fração de corrente purgada	10%
E-126 (Suali e Sarbatly, 2012)	
Temperatura final	30 °C
MIX-118 (Jain <i>et al.</i>, 2019)	
Concentração molar/volumétrica de CO ₂ na saída	10%
CRV-108 (Xu <i>et al.</i>, 2011)	
Tipo de Reator	Conversão
Concentração mássica de água na saída	99,50%

3.1.2.2. Espessamento e secagem da biomassa de microalgas

A corrente de biomassa foi encaminhada para etapas de concentração de biomassa através da separação mecânica da água, simulada por *Splitter*: floculação, centrífuga e prensa mecânica. A biomassa concentrada seguiu para etapa final de concentração por via térmica, na qual calor foi fornecido a um tanque para vaporizar a água, até atingir a concentração de água especificada (Mohammady *et al.*, 2015). Os dados de entrada das etapas de concentração mecânica e térmica (Figura 17) foram apresentados na Tabela 17.

Figura 17 - Fluxograma da etapa de concentração mecânica e térmica da biomassa de microalgas.

Tabela 17 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de espessamento e secagem de microalgas.

X-109	
Eficiência de recuperação da biomassa	100%
Fração mássica de água na biomassa (Xu <i>et al.</i> , 2011)	98%
X-110	
Eficiência de recuperação da biomassa	100%
Fração mássica de água na biomassa (Xu <i>et al.</i> , 2011)	84%
X-111	
Eficiência de recuperação da biomassa	100%
Fração mássica de água na biomassa (Xu <i>et al.</i> , 2011)	50%
V-112	
Fração mássica de água na biomassa (Xu <i>et al.</i> , 2011)	15%
E-127	
Temperatura Final	25 °C

3.1.2.3. Extração de óleo por solvente

A biomassa concentrada foi encaminhada para separação do óleo por extração com n-hexano. A separação foi conduzida por um *Splitter*, a fim de se simular os resultados comuns para a extração de óleos vegetais. O resultado foi a produção de uma corrente com óleo e solvente, e outra com biomassa residual hidratada.

A corrente com o óleo das microalgas foi encaminhada para um tanque *Flash* a baixa pressão, no qual foi vaporizado o n-hexano. As condições operacionais dessa operação foram definidas, adotando-se como viável um tanque operando à baixa pressão (20 kPa) e elevando-se à temperatura, a partir da qual ocorresse perdas significativas de óleo na fase vapor. Esse critério foi adotado, diante das propostas encontradas na literatura: Peralta-Ruiz *et al.* (2013) propuseram que essa etapa ocorra em condições próximas a 152 °C e 70 kPa; Song *et al.* (2016) propuseram as condições de 361 °C e 101,3 kPa. Diante da proposta de operações a vácuo, assumiu-se a menor pressão operacional implementada anteriormente em operações similares, para que a temperatura máxima fosse intermediária às propostas destes autores, a fim de se evitar a exposição do óleo a eventuais degradações, em um processo real. O solvente foi condensado, resfriado, e misturado ao *make-up* necessário para compor a razão solvente:óleo inerente ao processo de extração do óleo; e o óleo final foi resfriado e bombeado para o reator de transesterificação (Mohammady *et al.*, 2015). Os dados de entrada da extração com solvente e obtenção de óleo (Figura 18) foram demonstrados na Tabela 18.

e à 50 °C, temperatura que é intermediária a faixa ótima de 40 a 60°C para transesterificação com metanol (Souza, 2011). A temperatura de entrada dos reagentes foi estabelecida em 50 °C. A reação de transesterificação, inspirada na rota de catálise básica homogênea, foi implementada no reator de conversão, e é apresentada a seguir.

Transesterificação do óleo em biodiesel (X = 97,0%)

A mistura líquida bifásica formada na saída do reator foi encaminhada a um tanque de decantação, em que se separa a glicerina e o metanol, do biodiesel e da glicerina residual. A fase com glicerina e metanol foi direcionada a uma coluna de destilação, na qual se recupera o metanol e a glicerina bruta. A separação destes componentes foi geralmente apontada pela literatura através de colunas de destilação. Foi assumido a razão de refluxo de 2 (West, 2006; Gonçalves *et al.*, 2016) e recuperação de 99% do metanol. O biodiesel impuro foi encaminhado para uma coluna de lavagem com água, na qual se tem como produtos biodiesel hidratado e a solução metanol-água. Foi assumida a razão de alimentação entre água e biodiesel impuro de 10 %v nessa etapa (Souza, 2011). Foi definido 6 pratos para esta etapa, pois para mais estágios de equilíbrio, verificou-se perdas de biodiesel no produto água-metanol. A corrente produzida, predominante em metanol-água, foi encaminhada para uma coluna de destilação, na qual ambos componentes são separados. A água foi resfriada, parte dela foi purgada, e ao restante foi adicionado *make-up* de água pura. A água reciclada foi reutilizada para lavagem de biodiesel. O metanol foi misturado à corrente de metanol recuperado da mistura glicerina-metanol, foi resfriado, e foi misturado ao devido *make-up*, para ser reutilizado como reagente da reação de transesterificação.

O biodiesel úmido pela lavagem com água foi aquecido em um tanque *flash*, evaporando-se a água residual, e produzindo-se o biodiesel dentro da especificação requerida. Demais dados de entrada, referentes a produção e purificação do biodiesel (Figura 19), estão apresentados na Tabela 19.

Figura 19 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel.

Figura 19 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel. (Continuação)

Tabela 19 - Dados de entrada de operações unitárias das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel.

CRV-109	
Tipo de reator	Conversão
Temperatura da corrente de entrada	50 °C
Razão molar entre metanol e óleo	6
Temperatura final	50 °C
T-112	
Número de pratos	10
Pressão de topo	101,3 kPa
Pressão de fundo	101,3 kPa
Prato de alimentação	5
Razão de refluxo	2
Recuperação de metanol	99%
T-100-2	
Número de pratos	6
Pressão de topo	101,3 kPa
Pressão de fundo	101,3 kPa
T-109	
Número de pratos	15
Pressão de topo	101,3 kPa
Pressão de fundo	101,3 kPa
Prato de alimentação	7
Razão de refluxo	3
Recuperação de metanol	0,99
E-130	
Temperatura final	25 °C
TEE-114	
Purga da corrente	5%
MIX-123	
Make-up de corrente de água pura	5%
VLV-105 (Gonçalves <i>et al.</i>, 2016)	
Pressão final	26,3 kPa

Tabela 19 - Dados de entrada de operações unitárias das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel. (Continuação)

V-117 (Gonçalves <i>et al.</i>, 2016)	
Temperatura final	130 °C
E-122	
Temperatura final	25 °C
E-131	
Temperatura final	25 °C

3.1.3. Demandas elétricas adicionais

Além do consumo de energia elétrica resultantes de bombeamento, obtidas como resultado da simulação, foram consideradas outras demandas adicionais através de correlações relacionadas a determinados processos. Enquadra-se neste caso potências elétricas de equipamentos definidos como *Splitters* ou consumos em escala global. Valores de potências elétrica de etapas da hidrólise enzimática e o consumo da planta convencional de etanol foram apontados por Palacios-Bereche (2011), e as demandas elétricas, pertinente à fazenda de microalgas e à obtenção de biodiesel, foram estimadas com base em dados reportados por Xu (2011). No caso do gasto elétrico para injeção e transporte de CO₂ no cultivo de microalgas, é indicado o gasto de 403,3 kWh.t⁻¹ de microalga produzida no cultivo, relacionada a uma distância de 100 km entre uma usina termoelétrica e a fazenda de microalgas. Portanto, considerou-se um gasto de 40,33 kWh.t⁻¹, na hipótese de que a distância seria bem inferior entre a planta convencional de etanol e a produção de microalgas. Para as razões que relacionam a potência elétrica consumida com biomassa de microalga produzida no sistema, foi considerado a soma das taxas mássicas dos componentes que simulam as microalgas, na saída do reator de cultivo. A Tabela 20 apresenta os consumos adicionais de energia.

Tabela 20 - Relações entre potências adicionais consumidas e correntes materiais associadas nos sistemas.

Processo	Razão entre potência e taxa material	Taxa material associada
Lavagem de xilose (Palacios-Bereche, 2011)	21,58 kWh.t ⁻¹	bagaço enviado para hidrólise
Agitação do reator de hidrólise (Palacios-Bereche, 2011)	112,3 kWh.t ⁻¹	bagaço enviado para hidrólise
Separação da torta de lignina (Palacios-Bereche, 2011)	3,09 kWh.t ⁻¹	bagaço enviado para hidrólise
Prensa mecânica da torta de lignina (Palacios-Bereche, 2011)	11,93 kWh.t ⁻¹	bagaço enviado para hidrólise
Consumo elétrico geral da planta de etanol (Palacios-Bereche, 2011)	12 kWh.t ⁻¹	cana-de-açúcar
Centrífuga de concentração de microalgas (Xu <i>et al.</i> , 2011)	0,529 kWh.m ⁻³	volume processado pela centrífuga
Prensa mecânica de concentração de microalgas (Xu <i>et al.</i> , 2011)	60,0 kWh.t ⁻¹	microalga produzida no cultivo
Injeção e Transporte de CO ₂ no cultivo	40,33 kWh.t ⁻¹	microalga produzida no cultivo
Bombeamento e roda de pás no cultivo de microalgas (Xu <i>et al.</i> , 2011)	177,3 kWh.t ⁻¹	microalga produzida no cultivo
Consumo elétrico na extração de lipídeos (Xu <i>et al.</i> , 2011)	66,7 kWh.t ⁻¹	microalga produzida no cultivo
Consumo elétrico na transesterificação (Xu <i>et al.</i> , 2011)	39,3 kWh.t ⁻¹	microalga produzida no cultivo

3.2. Cálculo de parâmetros de performance

A performance de cenários da planta simulada foi avaliada através do cálculo dos seguintes parâmetros, inspirados em análise ACV, eficiência energética e impacto ambiental:

- *Net Energy Ratio* (NER);
- *Fossil Energy Ratio* (FER);
- Emissão de CO₂ total;
- Emissão de CO₂ do SIN (Sistema Interligado Nacional), associada a importação de fonte energética exógena a planta simulada;
- Eficiência exergética global;
- Eficiência exergética da planta de etanol.

Com exceção da eficiência exergética da planta de etanol, que abrange somente a produção convencional de etanol, o sistema de cogeração e o aproveitamento do bagaço na hidrólise enzimática, os demais parâmetros foram calculados, incluindo-se estes sistemas, e desde a seção de cultivo de microalgas até a obtenção final de biodiesel.

3.2.1. NER, FER, e emissões de CO₂

As Leis de Conservação de Massa, 1ª Lei da Termodinâmica – referente à conservação de energia –, e a 2ª Lei da Termodinâmica – referente às fontes de irreversibilidade de processos e geração de entropia – são conceitos, que podem ser definidos matematicamente da seguinte maneira (Equações 41-44), quando aplicados a volumes de controle (VC) abertos, e considerando somente trabalho e calor como os tipos de taxa de energia que atravessam a fronteira do VC:

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (41)$$

$$\frac{dE}{dt} = \sum \dot{m}_e (pv + e)_e - \sum \dot{m}_s (pv + e)_s + \dot{W} + \dot{Q} \quad (42)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b} + \dot{S}_g \quad (43)$$

$$e = u + \frac{v^2}{2} + gh \quad (44)$$

Em que:

$\frac{dm}{dt}$ é a taxa de variação de massa dentro do volume de controle [kg.s⁻¹];

$\sum \dot{m}_e$ representa o somatório das vazões mássicas que entram no volume de controle [kg.s⁻¹];

$\sum \dot{m}_s$ representa o somatório das vazões mássicas que saem do volume de controle [kg.s⁻¹];

$\frac{dE}{dt}$ é a taxa de variação de energia dentro do volume de controle [kW];

$\sum \dot{m}_e (pv + e)_e$ representa o somatório da taxa de entrada de energia associada às vazões mássicas, e seu trabalho de fluxo material [kW];

$\sum \dot{m}_s (pv + e)_s$ representa o somatório da taxa de saída de energia associada às vazões mássicas, e seu trabalho de fluxo material [kW];

$\dot{W}$ representa a potência líquida fornecida ao volume de controle [kW];

$\dot{Q}$ representa o saldo de taxa de transferência de calor fornecida ao volume de controle [kW];

$\frac{dS}{dt}$ é a taxa de variação de entropia dentro do volume de controle [kW.K⁻¹];

$\int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b}$ representa o saldo da taxa de entropia associada à taxa de transferência de calor que atravessa o volume de controle, em relação à respectiva temperatura de fronteira [kW.K⁻¹];

$\sum \dot{m}_e s_e$ representa o somatório da taxa de entrada de entropia associada às vazões mássicas que entram no volume de controle [kW.K⁻¹];

$\sum \dot{m}_s s_s$ representa o somatório da taxa de saída de entropia associada às vazões mássicas que saem no volume de controle [kW.K⁻¹];

$\dot{S}_g$ é a taxa de geração de entropia devido a irreversibilidades dentro do volume de controle, sendo igual a zero quando o processo é reversível, e estritamente positiva, quando há irreversibilidades [kW.K⁻¹];

$\frac{v^2}{2}$ representa a energia cinética específica do fluxo material [kJ.kg⁻¹];

gh representa a energia potencial gravitacional específica do fluxo material [kJ.kg⁻¹].

Se forem adotadas as premissas de estado estacionário, as parcelas de energia cinética e potencial, associadas aos fluxos mássicos, forem negligenciadas, e dada a definição de entalpia ($h = u + pv$), as equações podem ser reescritas, conforme apresentado em sequência (Equações 45-47):

$$0 = \sum (\dot{m}_e - \dot{m}_s) \quad (45)$$

$$0 = \sum (\dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s) + \dot{W} + \dot{Q} \quad (46)$$

$$0 = \sum (\dot{m}_e s_e - \dot{m}_s s_s) + \int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b} + \dot{S}_g \quad (47)$$

O *Net energy ratio* (NER) e o *Fossil energy ratio* (FER) foram calculados considerando-se os fluxos energéticos e materiais apresentados na Tabela 21. Esses dois parâmetros correspondem à razão entre contribuições energéticas na saída e na entrada de um sistema, em que, no caso do FER, é computado no denominador a

contribuição fóssil de determinada corrente. Esses parâmetros foram selecionados a fim de se avaliar a eficiência energética do sistema global, relacionada aos insumos e produtos com duradoura vigência ao longo do ciclo de vida do sistema, principalmente pelo NER, e sua renovabilidade, ou seja, a quantificação do montante energético que o sistema fornece em relação à importação de fontes ou contribuições fósseis. Esses dois parâmetros foram inspirados na metodologia da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), contudo a análise foi limitada a insumos e produtos do sistema, e não foram consideradas as contribuições da aquisição e fabricação de materiais que incorporam os equipamentos e as plantas, construção das plantas, alocação de terreno, transporte de insumos e materiais, dentre outras atividades vinculadas à apuração de um inventário de ciclo de vida.

Tabela 21 - Entradas e saídas do sistema global, considerados para cálculo dos parâmetros NER e FER.

Entradas	Saídas
Consumo de diesel no canavial	Eletricidade excedente
Bagaço para cogeração	Vapor 2,5 bar excedente
Demanda de calor exógena para cogeração	Etanol anidro
Demanda de calor da seção de microalgas-biodiesel	Etanol hidratado
Metanol para transesterificação	Biodiesel
	Glicerina

Diante da realidade de que plantas sucroalcooleiras são energeticamente autossuficientes, visto que o bagaço é capaz de suprir toda a demanda da planta de etanol, nos casos em que não há hidrólise enzimática, a etapa da cadeia produtiva, que contempla desde a entrada da cana-de-açúcar na planta de etanol até a obtenção final do combustível, possui uma energia fóssil associada que tende a zero. A fim de se evitar uma atribuição de FER que tenda a infinito, e estabelecer contribuições finitas deste parâmetro em qualquer cenário, independentemente da autossuficiência da integração ou dos sistemas isoladamente, foi utilizado o consumo de energia fóssil associada ao uso de diesel para maquinário durante as etapas de cultivo, manejo e colheita do canavial, prévios ao início do processamento da cana-de-açúcar. Considerou-se o consumo de $1035,3 \text{ MJ} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ de diesel, e produção específica de cana-de-açúcar correspondente a $76,6 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ (Díaz, 2011). Vale ressaltar que esta premissa serviu apenas como valor base para fins numéricos, e que o consumo de energia fóssil associada ao ambiente rural, segundo uma ACV criteriosa, com um inventário precisamente apurado, atinge patamares muito

superiores ao se considerar a energia primária para produção de fertilizantes, químicos, inseticidas, transporte dos insumos, etc. (Díaz, 2011; Souza *et al.*, 2015).

O sistema de cogeração foi simulado para atender as demandas elétricas e térmicas (produção de vapor) da planta convencional de produção de etanol e da hidrólise enzimática, visto que, no curto prazo, já compõem o parque sucroalcooleiro tradicional. Os insumos necessários, nas etapas relacionadas às microalgas e biodiesel, não foram supridos inicialmente por este sistema, sendo considerados uma entrada do sistema global.

A eletricidade excedente foi definida como o saldo entre a energia produzida pelas três turbinas de geração elétrica e as energias consumidas pelas bombas do processo global e demandas adicionais listadas na Tabela 20.

Vapor a 2,5 bar excedente foi verificado nos casos em que a usina era autossuficiente. Caso contrário, este fluxo, ao ser igual a zero, cria a necessidade de importação de energia para o sistema de cogeração, a qual foi denominada demanda de calor exógena para cogeração.

A energia, relacionada ao bagaço enviado para cogeração, foi determinada a partir de seu PCI resultante da simulação ($8,43 \text{ MJ.kg}^{-1}$), sendo função da composição do bagaço e propriedades termodinâmicas de seus componentes. Aos fluxos de combustíveis, foram atribuídos o PCI segundo as exigências regulamentadas pela ANP: etanol hidratado ($26,359 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e etanol anidro ($28,24 \text{ MJ.kg}^{-1}$) (ANP, 2018). Ao biodiesel derivado de microalgas, foi atribuído o valor de PCI encontrado para o teste do combustível B100 derivado do gênero *Chlorella* em motor de ignição por compressão – $40,04 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (Al-Lwayzy e Yusaf, 2017). Ao metanol, foi atribuída a energia primária associada de $32,58 \text{ MJ.kg}^{-1}$, e à glicerina foi atribuído o valor de $18,05 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (Xu *et al.*, 2011). Demais insumos do processo, como *make-up* de n-hexano e MEG, e NH_3 alimentado nos biorreatores com leveduras ou microalgas, dentre outros, foram negligenciados para determinação de NER e FER, devido às pequenas contribuições de seus fluxos mássicos. Atribuições energéticas a coprodutos (vinhaça, biomassa residual da hidrólise enzimática, licor de pentoses, biomassa residual microalgal, etc.), foram também negligenciadas, a fim de se obter parâmetros que representem resultados mais próximos das soluções tecnológicas atualmente existentes, restringindo-se às prospecções para a produção do biodiesel derivado de microalgas.

Em relação à quantificação da renovabilidade dos fluxos energéticos ou materiais, para fins de contabilização de energia fóssil no denominador do FER, foram atribuídos os valores integrais do consumo do diesel no canavial e fluxo energético associado a energia primária do metanol. A energia associada ao consumo de bagaço no sistema de cogeração foi considerada integralmente renovável. À demanda de calor exógena para complementar o sistema de cogeração e à demanda de calor apresentada pelo sistema desde a produção de microalgas ao biodiesel, foi atribuído o percentual de fontes renováveis no Sistema Interligado Nacional (SIN) brasileiro, correspondente a 83,3%, segundo o Balanço Energético Nacional de 2019 (EPE, 2019a). Considerou-se a eficiência de 100% na conversão de potência elétrica em térmica (Tremblay e Zmeureanu, 2014).

As emissões de CO₂ totais foram contabilizadas, segundo o CO₂ presente em correntes materiais de entrada e saída da planta global, e nas energias importadas de forma exógena ao sistema, atribuídas ao SIN. Neste caso, foi considerado o fator de emissão de CO₂ de 88 g.kWh⁻¹ (EPE, 2019a). As emissões totais incluíram, portanto, CO₂ proveniente de fonte de carbono renovável – cana-de-açúcar –, e CO₂ associada a emissões fósseis do SIN. Diante disso, foram analisadas as duas respostas para avaliação do impacto ambiental do sistema global: emissões totais e emissões associadas ao SIN.

3.2.2. Análise exérgica

A análise energética é amplamente empregada a fim de se estudar as transformações da energia e averiguar suas origens e destinos dentro de um processo. Contudo a 2ª Lei da Termodinâmica afirma que não é possível converter uma quantidade de energia inteiramente em trabalho. Assim, a análise exérgica é apropriada para avaliar a qualidade da energia, levando em consideração as Leis Termodinâmicas. A análise exérgica é a ferramenta mais realista e apropriada para avaliar eficiências respectivas ao uso de energia, por ser capaz de identificar a degradação da energia disponível, identificando sua magnitude e causas devido a ineficiências inerentes a um sistema, ou seja, mensurar a irreversibilidade de um processo (Ibrahim et al., 2018; Arshad et al., 2019).

As taxas de exergia podem estar associados a fluxos materiais ou a fluxos puramente energéticos (calor, trabalho). A exergia associada a fluxos materiais

pode ser decomposta em exergia física, cinética, potencial e química (Kotas, 1985; Ibrahim *et al.*, 2018). Ao se negligenciar a exergia associada a energia cinética e potencial, as seguintes equações podem ser definidas (Equações 48 – 53):

$$E\dot{x}_W = \dot{W} \quad (48)$$

$$E\dot{x}_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \dot{Q} \quad (49)$$

$$E\dot{x}_M = E\dot{x}_{f_{ls}} + E\dot{x}_{qui} \quad (50)$$

$$E\dot{x}_{f_{ls}} = \dot{m} [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad (51)$$

$$E\dot{x}_{qui} = \dot{m} \left[\frac{1}{MM} \sum x_i ex_{qui,i} + RT_0 \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) \right] \quad (52)$$

$$ex_{qui,i} = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{i,0}} \quad (53)$$

Em que:

$E\dot{x}_W$ é a taxa de exergia associado a taxa de trabalho realizado ou recebido [kW];

$E\dot{x}_Q$ é a taxa de exergia associado a taxa de calor fornecido ou recebido [kW];

$E\dot{x}_M$ é a taxa de exergia total associada a uma vazão mássica [kW];

$E\dot{x}_{f_{ls}}$ é taxa de exergia física associada a uma vazão mássica [kW];

$E\dot{x}_{qui}$ é taxa de exergia química associada a uma vazão mássica composta por uma mistura de componentes, na qual há a parcela relacionada a exergia química dos componentes na mistura e a parcela relacionada a exergia destruída devido formação da mistura real entre os componentes em determinada fase [kW];

$ex_{qui,i}$ é a exergia química associado a um componente [kJ.kmol⁻¹];

x_i é a fração molar do componente i;

γ_i é o coeficiente de atividade química do componente i em um mistura real;

MM é massa molar da mistura [kg.kmol⁻¹];

P_0 é a pressão do componente em condição padrão [kPa]

$P_{i,0}$ é a pressão parcial do componente i em condição padrão no estado morto de referência [kPa]

A exergia química de substâncias puras ausentes no estado morto de referência podem ser calculadas pela associação desta substância a outras, ou seja, por reações de combustão com oxigênio, formando componentes presente no ar atmosférico (Kotas, 1985). A Equação 14 representativa dessa metodologia foi apresentada a seguir, e valores também podem ser encontrados reportados diretamente na literatura.

$$ex_{qui,i} = -(\Delta G_0)_i + \sum v_k ex_{qui,k} \quad (54)$$

Em que:

$(\Delta G_0)_i$ é variação da energia livre de Gibbs da reação de combustão componente i [kJ.kmol⁻¹];

$\sum v_k ex_{qui,k}$ é o saldo da conversão entre os demais componentes k, participantes da reação, no qual os produtos de combustão possuem coeficiente estequiométrico (v) positivo e os reagentes possuem coeficiente estequiométrico negativo. [kJ.kmol⁻¹].

No caso de combustíveis orgânicos sólidos e líquidos, há a possibilidade de se utilizar correlações empíricas para calcular a exergia química em função de sua composição elementar CHNOS e do poder calorífico inferior do combustível, conforme sugerido por Szargut (2005). Embora as Equações 55-57 sejam recomendadas especificamente para combustíveis, ela é amplamente empregada para determinação de substâncias orgânicas puras ou misturas, dentro das restrições estabelecidas para a composição de substâncias sólidas ou líquidas (Sosa-Arnan e Nebra, 2011; Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Rahbari *et al.*, 2018; Ortiz *et al.*, 2019). Outras correlações na literatura também estão presentes, para estimativa de exergia química de substâncias orgânicas complexas com composição elementar conhecida, conforme apresentado na Equação 58 (Hepbasli, 2008; Xiao *et al.*, 2019).

$$ex_{qui,i} = \varphi PCI \quad (55)$$

Para combustíveis sólidos secos, em que $0,667 < [O]/[C] < 2,67$ (Kotas, 1985):

$$\varphi = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{[H]}{[C]} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \frac{[H]}{[C]} \right) + 0,0383 \frac{[N]}{[C]}}{1 - 0,3035 \frac{[O]}{[C]}} \quad (56)$$

Para combustíveis líquidos (Kotas, 1985):

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \frac{[H]}{[C]} + 0,0432 \frac{[O]}{[C]} + 0,2169 \frac{[S]}{[C]} \left(1 - 2,0628 \frac{[H]}{[C]} \right) \quad (57)$$

Para substâncias orgânicas complexas (Hepbasli, 2008):

$$ex_{qui,i} = 4,1868 (8177,79[C] + 5,25[N] + 27892,63 [H] - 3173,66 [O] + 0,15[O](7837,677[C] + 33888,89[H] - 4236,1[O])) \quad (58)$$

Em que,

[C] é a fração mássica em base seca do elemento carbono;

[H] é a fração mássica em base seca do elemento hidrogênio;

[O] é a fração mássica em base seca do elemento oxigênio;

[S] é a fração mássica em base seca do elemento enxofre.

Assim, o balanço de exergia aplicado a um volume de controle em estado estacionário, pode ser descrito conforme a Equação 59.

$$0 = \sum (\dot{m}_e ex_{M,e} - \dot{m}_s ex_{M,s}) + \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \dot{Q} + \dot{W} - E\dot{x}_d \quad (59)$$

Em que:

$E\dot{x}_d$ é a taxa de destruição de exergia no volume de controle, assumindo sempre valor maior ou igual a zero, nesta equação apresentada [kW];

$\sum (\dot{m}_e ex_{M,e} - \dot{m}_s ex_{M,s})$ é o saldo entre as exergias associadas às taxas mássicas que entram e saem do volume de controle [kW];

$\left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \dot{Q}$ é a exergia associada ao saldo das taxas de transferência de calor que atravessam o volume de controle a uma dada temperatura de fronteira [kW];

$\dot{W}$ é a taxa de exergia associado a taxa de transferência de trabalho que atravessa o volume de controle [kW].

Outras formas de exergia associadas a fluxos energéticos não associados a calor e trabalho possuem expressões dedicadas. No caso da exergia associada à energia solar, há diferentes hipóteses que podem ser consideradas, tais como a consideração do Sol como corpo negro, a aproximação de geometria de corpos, e fenômenos irreversíveis sobre a radiação solar extraterrestre (Petela, 2003; Hepbasli, 2008). Assim, uma forma de quantificar o trabalho máximo recuperável da energia solar, pode ser pela equação de Petela (2003) (Equação 60).

$$\frac{Ex_{solar}}{Q_{solar}} = 1 - \frac{4}{3} \frac{T_0}{T_{sun}} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_0}{T_{sun}} \right)^4 \quad (60)$$

Em que:

Ex_{solar} é a exergia solar [kW];

Q_{solar} é a energia de radiação solar [kW];

T_{sun} é a temperatura de radiação solar, igual a 6000 K;

T_0 é a temperatura de referência do estado morto, igual a 298,15 K.

O balanço de exergia permite avaliar a eficiência de processos, mensurando o quanto de exergia é destruída. A eficiência exergética (η_{ex}) é o parâmetro de quantificação da magnitude dessa destruição, à medida que é a razão entre a exergia que sai (Ex_s) em relação a exergia que entra (Ex_e) do volume de controle sob análise (Equação 61). Desta maneira, a destruição da exergia em determinado volume de controle ou sistema pode ser mensurada em termos relativos.

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_s}{Ex_e} \quad (61)$$

A eficiência exergética global foi determinada segundo a razão entre a exergia total de entrada e saída do sistema. A exergia física, relacionada ao estado morto à 25°C e 101,235 kPa, foi atribuída as correntes materiais, segundo os valores de entalpia e entropia calculados pelo software. A exergia química foi calculada, considerando a exergia química específica padrão (Tabela 22) dos componentes da corrente material e a destruição de exergia diante da mistura homogênea de componentes em uma mesma fase líquida ou vapor. A contribuição do termo de destruição de exergia específica por coeficientes de atividade foi negligenciada,

diante da complexidade para obtenção desses parâmetros e pela pequena magnitude deste efeito em relação à exergia química específica de cada componente (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Peralta-Ruiz *et al.*, 2013; Ortiz *et al.*, 2019). A exergia total associada à corrente material foi determinada pela soma de sua contribuição física e química.

Tabela 22 - Exergia química específica de componentes empregados na simulação.

Componente	ex _{qui,i} (kJ.kmol ⁻¹)	Referência
Celulose*	3404400	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
K ₂ O - Minerais*	425540	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Levedura*	513560	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Ca ₃ (PO ₄) ₂ - 85*	31910	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
KCl - Sais de Potássio*	21390	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Ca(OH) ₂ *	62500	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Sol. H ₃ PO ₄ - 85*	0	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Ácido aconítico	3128500	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
H ₂ SO ₄	161010	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
NH ₃	341250	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Álcool isoamílico	3311700	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Ácido acético	912640	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
MEG	1214210	(Kotas, 1985)
Ácido succínico	1616310	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
H ₂	238490	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Glicerina	1705600	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
CO ₂	20140	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Etanol	1370800	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
H ₂ O	900 (l) ^a ; 9500 (v) ^b	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019) ^a ; (Szargut, 2005) ^b
Sacarose	6033090	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Dextrose	2928800	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Hemicelulose*	2826640	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Lignina	3449500	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
SiO ₂ - Terra*	3545	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
O ₂	3970	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
N ₂	720	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Furfural	23388700	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Xilose	2361900	(Ortiz <i>et al.</i> , 2019)
Trioleína	40606002	(Xiao <i>et al.</i> , 2019)
Fenilalanina	4618413	(Xiao <i>et al.</i> , 2019)*
Ácido oleico	11882723	(Xiao <i>et al.</i> , 2019)
N-hexano	4130570	(Kotas, 1985)
Metanol	719020	(Ofori-Boateng <i>et al.</i> , 2012)
M-Oleato	10614700	(Ofori-Boateng <i>et al.</i> , 2012)

Obs: A exergia química padrão da fenilalanina foi calculada segundo a Equação 58.

As exergias, das demandas térmicas quentes dos processos da cadeia de microalgas até a produção de biodiesel, e a demanda térmica exógena inserida na cogeração, foram consideradas qualitativamente como trabalho, segundo a adoção de que a energia é adquirida pela eletricidade disponibilizada pelo SIN. Às demandas térmicas de resfriamento, foi atribuída a temperatura de fronteira como

sendo a menor temperatura apresentada pelo fluido resfriado, conforme apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 - Correntes de resfriamento que atravessam o sistema global e temperatura de fronteira (T_b) estabelecidas, para avaliação da exergia associada.

Corrente de Resfriamento	Subsistema	Operação/Corrente Material	T_b (°C)
Q-102	Planta de Etanol	Esterilização	32,00
Q-103-2	Planta de Etanol	MEG recuperado	90,00
Q-106	Planta de Etanol	Destilação D	35,00
Q-108	Planta de Etanol	Destilação B	81,63
Q-109	Planta de Etanol	Desidratação Extrativa	78,12
Q-110	Planta de Etanol	Destilação H ₂ O-MEG	60,68
Q-119	Planta de Microalgas-Biodiesel	Biodiesel	25,00
Q-124	Planta de Etanol	Etanol Hidratado	25,00
Q-127	Planta de Etanol	Etanol Anidro	25,00
Q-131	Planta de Microalgas-Biodiesel	CO ₂ Cultivo	30,00
Q-136	Planta de Microalgas-Biodiesel	Extração com Solvente	25,00
Q-137	Planta de Microalgas-Biodiesel	Óleo	178,09
Q-139	Planta de Microalgas-Biodiesel	Destilação Metanol-H ₂ O	64,61
Q-142	Planta de Microalgas-Biodiesel	Água de lavagem de biodiesel	25,00
Q-144	Planta de Microalgas-Biodiesel	Destilação Metanol-Glicerina	64,37
Q-146	Planta de Microalgas-Biodiesel	Metanol reciclado à transesterificação	25,00

A temperatura de fronteira para as reações químicas foi considerada como sendo a temperatura de reação, conforme listada na Tabela 24. As reações que correm no sistema global foram exotérmicas, configurando cessão de exergia do sistema para a vizinhança.

Tabela 24 - Taxas de calor de reação e temperaturas de fronteira (T_b) estabelecidas, para avaliação de exergia associada.

Calor de Reação	Subsistema	Operação	T_b (°C)
Q-103	Planta de Etanol	Fermentação	28,0
Q-116	Planta de Etanol	Fornalha da cogeração	1299,5
Q-120	Planta de Etanol	Hidrólise Enzimática	50,0
Q-138	Planta de Microalgas-Biodiesel	Transesterificação	50,0

A reação de cultivo de microalgas configurou-se como endotérmica, como esperado pelo processo de fotossíntese, que fixa parte da energia solar incidente sob forma de energia química nos produtos da reação. A exergia associada a esse processo foi determinada pela Equação 20. Embora a equação não contemple todas as destruições exergéticas entre a radiação emitida pelo sol até a incorporação pela fotossíntese, esta abordagem já foi utilizada anteriormente no âmbito de sistemas energéticos envolvendo biomassa de microalgas (Rahbari *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2019).

3.3. Simulação de cenários

3.3.1. Cenário base

O cenário em que 50% do etanol produzido é destinado à desidratação, para produção de etanol anidro, e todo o bagaço disponível é utilizado no sistema de cogeração, foi selecionado para se analisar as demandas energéticas e combustíveis produzidos, na associação de uma configuração tradicional da planta de etanol à planta de microalgas e biodiesel proposta em simulação. A produção média anual brasileira de etanol correspondeu, em termos volumétricos, a 60% de etanol hidratado e 40% etanol anidro, no período de 2015-2018 (UNICA, 2019). Assim, foi escolhido o caso de 50% de envio do etanol para desidratação, por se tratar de uma configuração próxima a realidade de mercado e para aproveitamento posterior dos resultados na avaliação estatística. A possibilidade de hidrólise enzimática foi negligenciada, devido ao atual grau de maturidade da tecnologia. Embora o bagaço já esteja sendo aproveitado por duas plantas comerciais com capacidades nominais em torno de 50 milhões de metros cúbicos de etanol por dia, problemas técnicos devem ainda ser contornados para o aproveitamento máximo das plantas (EPE, 2019b). Logo, optou-se pela utilização integral do bagaço na cogeração para fins de simplificação e possibilitar diagnósticos da integração à produção de microalgas e biodiesel no curto prazo.

3.3.2. Estudo paramétrico usando planejamento de experimentos

Em sistemas em que há elevada complexidade para o tratamento analítico ou envolvendo equações físicas e matemáticas não-lineares, a abordagem estatística do problema pode ser adequada para fins de se possibilitar sua solução, desde que

determinada a precisão e robustez do modelo. Assim, a ciência do planejamento de experimentos possibilita a aquisição de resultados de forma eficiente, diminuindo a quantidade de tentativas para se atingir determinado objetivo (Pradelle *et al.*, 2019a; b). Dentre as possibilidades que integram essa ciência, o planejamento composto central permite a modelagem, por método dos mínimos quadrados (Equação 62), de uma superfície de nível que se ajuste a k fatores simulados em n níveis. Por exemplo, uma resposta (y) em que se deseja avaliar a influência de 2 variáveis ($k=2$), das quais pode-se testar 3 ($n = 3$) diferentes valores, configuraria um planejamento com n^k experimentos, que neste caso, seriam 9, segundo o planejamento composto central. Neste exemplo, a quantidade de níveis avaliados para cada fator é igual a 3, contudo em configurações com valores de alfa (Figura 20) superiores a 1, o planejamento passa a abranger 5 níveis.

Figura 20 - Esquema de Planejamento Composto Central para duas variáveis (adaptado de Goupy e Creighton, 2007).

Ao se ajustar os valores das variáveis à resposta, segundo a Equação 63, tem-se como averiguar os efeitos lineares e quadráticos que determinado fator exerce sobre a resposta, assim como interações entre os fatores (Bezerra *et al.*, 2008).

$$\hat{b} = (X'X)^{-1}X'Y \quad (62)$$

Em que:

$\hat{b}$ é a matriz coluna com coeficientes relacionados aos efeitos lineares, quadráticos e interativos considerados na matriz X;

X é uma matriz de dimensões N linhas, referentes ao total de experimentos ou dados observados, e p colunas equivalentes ao número de efeitos lineares, quadráticos e interativos considerados para o ajuste;

Y é a matriz coluna com as respostas observados nos N experimentos.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (63)$$

Em que:

y é a resposta sob análise;

x_1 e x_2 são os fatores (ou variáveis) que se deseja avaliar o impacto sobre a resposta;

b_0 é o termo independente;

b_1 e b_2 são os coeficientes associados a contribuições lineares de cada fator;

b_{11} e b_{22} são os coeficientes associados a contribuição quadrática de cada fator;

b_{12} é o coeficiente de interação entre os fatores.

Outra vantagem dessa abordagem, é a simplicidade de se conseguir otimizar as respostas em análise, visto que a otimização de superfícies polinomiais pode ser analiticamente resolvida pela condição de 1ª ordem (gradiente da função nos pontos críticos é igual a zero) e 2ª ordem (matriz hessiana é constante para qualquer ponto), em casos de otimização sem restrição. Além disso, algoritmos de otimização com restrições convergem mais facilmente para funções polinomiais, visto que geralmente são configurados para resolução de problemas não-lineares e pouco triviais. Embora tais modelos possam se configurar como simples, havendo a chance de não descreverem fielmente determinado problema, eles servem como ponto de partida para a proposição de modelos mais complexos, diante da eventual falha após a realização de uma análise de sensibilidade.

Naturalmente, uma possível desvantagem da abordagem por planejamento de experimentos está na elevada quantidade de experimentos, em função do número de variáveis que se deseja abranger em determinado problema. Assim, cabe ao experimentalista a identificação de quais fatores possivelmente regem de forma

significativa a resposta de um problema, e quais os limites reais dos níveis para cada fator. Além disso, há a chance de a superfície quadrática não ser capaz de representar ou simular com precisão os valores reais do problema. De qualquer modo, a avaliação estatística do modelo construído é importante para a determinação criteriosa de sua robustez. Dentre as ferramentas para realizar essa avaliação, bem como identificar quais os efeitos significativos, pode-se citar: ANOVA, teste t-Student (*t-ratio*) para os coeficientes, coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado aos graus de liberdade do problema (R_a^2). As Equações 64 – 70 apresentam as fórmulas para a avaliação estatística realizadas neste trabalho.

$$SS_{modelo} = \sum (y_{modelo,i} - \overline{y_{real}})^2 \quad (64)$$

$$SS_{resíduos} = \sum (y_{modelo,i} - y_{real,i})^2 \quad (65)$$

$$F_{ratio} = \frac{SS_{modelo}/(p-1)}{SS_{resíduos}/(N-p)} \quad (66)$$

$$R^2 = \frac{SS_{modelo}}{SS_{resíduos}} \quad (67)$$

$$R_a^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{(N-1)}{(N-p+1)} \quad (68)$$

$$s_i^2 = k_i \frac{SS_{resíduos}}{(N-1)} \quad (69)$$

$$t_{ratio} = \frac{b_i}{\sqrt{s_i^2}} \quad (70)$$

Em que:

$y_{modelo,i}$ é a resposta calculada pelo modelo ajustado, para o experimento i ;

$\overline{y_{real}}$ é a média das respostas observadas experimentalmente;

R^2 é o coeficiente de correlação do modelo;

R_a^2 é o coeficiente de correlação ajustado aos graus de liberdade;

p é o número de fatores sob análise;

N é o número de experimentos observados;

F_{ratio} é a razão para avaliação estatística da significância da variância do efeito segundo a distribuição de Fisher;

k_i é o valor na diagonal da matriz $(X'X)^{-1}$ referente ao coeficiente i ;

s_i^2 é a variância do efeito i ;

t_{ratio} é a razão para avaliação estatística da significância do efeito segundo a distribuição t-Student.

A metodologia do planejamento composto central foi utilizada para determinação das 6 respostas selecionadas para avaliar a performance da planta de etanol, acoplada ao cultivo de microalgas e produção de biodiesel. Os fatores selecionados foram a fração de bagaço destinada a hidrólise enzimática (x_1) e a fração de etanol hidratado enviado para desidratação (x_2). Os níveis para ambos fatores foram 0, 50 e 100%, os quais foram combinados e configuraram um planejamento 3^2 .

Essas duas variáveis foram selecionadas, por possuírem restrição numérica entre 0 e 100%, possibilitando a construção de modelos com amplo domínio, e pela facilidade de implementação no ambiente do *software*. Além disso, x_1 é um fator de extremo interesse do setor sucroalcooleiro, no que diz respeito à alocação ótima do bagaço (Dias *et al.*, 2015; Carpio e Simone De Souza, 2017; Bechara *et al.*, 2018), que impacta: a produção incremental de etanol de 2ª geração, geração de bioeletricidade, autossuficiência energética da planta, e, no caso do processo integrado sob estudo, a disponibilidade de CO_2 para produção de biodiesel derivado das microalgas. A variável x_2 , embora represente uma etapa final da cadeia da planta de etanol, é um fator vinculado à demanda de mercado e ao avanço de políticas energéticas e ambientais, portanto torna-se razoável realizar uma análise acerca de seus impactos sobre a planta integrada.

Os nove cenários gerados foram simulados, e foram calculadas as respostas individuais NER, FER, emissão total de CO_2 , emissão de CO_2 do SIN, eficiência exergética da planta de etanol, e eficiência exergética da planta global. Os dados observados foram ajustados a superfícies quadráticas, conforme apresentado na Equação 24. Os efeitos das 6 respostas e a robustez dos polinômios gerados foram avaliados através das ferramentas estatísticas ANOVA, teste *t-ratio*, R^2 e R_a^2 . Foram considerados significativos os efeitos cujo nível de significância (p-value) fosse inferior a 0,05, nas análises ANOVA e teste *t-ratio*. Gráficos de resposta prevista *versus* resposta observada foram construídos, a fim de se verificar o desvio das previsões em relação à função identidade. A obtenção do ponto de máximo –

NER, FER, e eficiências exergéticas – ou mínimo – emissões de CO_2 – dentro da restrição entre 0 e 100 para x_1 e x_2 foram realizadas com auxílio do MATLAB®, através da função disponibilizada no *software*, *fmincon*. As superfícies quadráticas foram construídas, a fim de se visualizar o comportamento das respostas segundo os fatores definidos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Resultados e discussão do cenário base

Considerando o âmbito da planta de etanol, o caso gerado indicou o consumo de 538,25 kg de vapor por tonelada de cana-de-açúcar, situando-se na faixa de 500 a 580, observada por Seabra (Seabra, 2008). O etanol hidratado total após a fase de destilação correspondeu a 31,99 t.h⁻¹, sendo equivalente a 39,55 m³.h⁻¹ ($\rho = 809 \text{ kg m}^{-3}$ (ANP, 2018)). A produção específica de etanol obtida da cana-de-açúcar foi igual a 79,09 litros de etanol por tonelada de cana, configurando-se como um valor próximo a média de 85 L etanol / t cana reportado por Leite (Leite, 2009). A produção de vinhaça foi igual 484,05 t.h⁻¹, equivalente a 39,55 m³.h⁻¹, conforme a densidade simulada de 1023 kg.m⁻³ a 101,3 kPa e 20 °C. Assim, a produção específica de vinhaça foi igual a 12,01 L de vinhaça / L etanol, situando-se próximo ao limite inferior da faixa usual de 12-15 L de vinhaça / L de etanol (Leite, 2009). O consumo de vapor para realização da destilação correspondeu a 142 t.h⁻¹, conferindo ao caso simulado o consumo específico de 3,594 kg vapor por litro de etanol. Esse valor supera em 2% o limite superior da faixa usual de 3 a 3,5 encontrado na literatura (Leite, 2009), demonstrando que o cenário simulado possui precisão correspondente a uma planta de etanol com alta demanda por consumo de vapor, e cuja performance pode ser aprimorada conforme melhores práticas operadas recentemente pela indústria. A geração específica de bagaço foi igual a 269,4 kg por tonelada de cana, situando-se no intervalo de 240 a 280 (Leite, 2009).

Os resultados das principais vazões mássicas das correntes materiais simuladas estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Correntes materiais e respectivos valores normalizadas pela taxa de processamento de cana-de-açúcar, no cenário base.

Corrente material	Vazão mássica (t/h)	Razão Mássica (kg corrente material/t cana)
Cana-de-açúcar	500,00	-
Bagaço gerado	134,68	269,35
Caldo tratado	479,71	959,41
CO ₂ da fermentação ($x_{CO_2} = 98,04$ %m)	30,23	60,46
CO ₂ da cogeração ($x_{CO_2} = 17,44$ %m)	666,41	1332,81
Vinhaça	484,05	968,10
Etanol hidratado	16,00	31,99
Etanol anidro	15,12	30,24
Ar para diluição do gás de cultivo	337,84	675,67
Microalgas produzidas (massa seca)	35,45	70,91
Exaustão do fotobiorreator ($x_{CO_2} = 5,52$ %m)	870,96	1741,91
Óleo	13,27	26,54
Biomassa residual ($x_{H_2O} = 21,88$ %m)	28,39	56,77
Metanol	1,46	2,91
Glicerina	1,35	2,71
Biodiesel	13,28	26,57

Observação: As taxas mássicas representam a vazão mássica total da corrente indicado. Valores percentuais apresentados à direita (x_i) referem-se à fração mássica do componente i.

O processamento de 500 t.h⁻¹ de cana-de-açúcar nas condições do cenário base, proporcionaram a produção de combustíveis de 16 t.h⁻¹ de etanol hidratado, 15,12 t.h⁻¹ de etanol anidro, e 13,28 t.h⁻¹ de biodiesel. Conforme observado, o potencial de produção de biodiesel pode representar uma quantidade adicional de combustível significativa para a planta, se o acoplamento dos setores de etanol e microalgas-biodiesel for viabilizado. Em relação à oferta de CO₂ a ser aproveitado pelo sistema de cultivo de microalgas, observou-se que a corrente com CO₂ da exaustão do sistema de cogeração teve vazão mássica equivalente a 666,4 t.h⁻¹, enquanto a fermentação alcoólica fornece uma corrente com vazão mássica de 30,23 t.h⁻¹. Embora o gás produzido pela fermentação possua uma vazão mássica bastante inferior em relação à produção da cogeração, o gás oriundo da fermentação é bastante rico neste insumo, possuindo composição equivalente a 98 w%. A cogeração já fornece este insumo a 17,44 w%. Logo, em termo de CO₂ disponível, ambas correntes podem ofertar quantidades consideráveis de matéria-prima para o cultivo de microalgas, cuja composição de CO₂ injetado considerada foi igual a 10 %v, a fim de atender o valor usual para otimização do cultivo da espécie

selecionada. Assim, houve a necessidade de se misturar uma quantidade considerável de ar atmosférico para diluição de CO₂, à vazão mássica de 337,8 t.h⁻¹. Os demais cenários apresentaram necessidades diferentes desta diluição, segundo a menor disponibilidade de CO₂ proveniente da cogeração e a maiores ofertas oriundas do processo de fermentação de açúcares hidrolisados do bagaço.

A biomassa residual, que foi coproduto da extração de óleo com solvente, foi produzida à 28,39 t.h⁻¹ com umidade relativa igual a 21,88 w%. Esse valor, comparado às biomassas de microalgas produzidas, igual a 35,45 t.h⁻¹ (em base seca), sugere a obtenção de 22,17 t.h⁻¹ de biomassa seca. Na simulação, esta corrente material seca teve a seguinte composição: 81,51 w% de sacarose (carboidratos), 9,58 w% de fenilalanina (proteínas), 5,76% de ácido oleico (ácidos graxos) e 3,14% de trioleína (TAG). Embora o aproveitamento deste produto não fora contemplado no trabalho, por simplificação e devido à maior complexidade real da composição desta corrente material, sua carga orgânica oferece oportunidades, sob o conceito de biorrefinaria, a fim de se avaliar as potencialidades de produtos químicos ou energéticos.

As potências elétricas consumidas pelas bombas e pelas demandas adicionais consideradas na Tabela 20, e a potência de acionamento direto utilizado na extração e limpeza, foram apresentadas na Figura 21. Nesta figura, o valor de Limpeza-Extração equivale ao consumo de potência gerada por acionamento direto; os demais são consumos de eletricidade.

Figura 21 - Potências consumidas pela planta simulada no cenário base.

A planta de etanol consumiu 14,84 MW, dos quais foram 8 MW por acionamento direto e 6,84 MW de consumo elétrico; a planta de microalgas-biodiesel demandou a potência elétrica total de 14,41 MW. Assim, dentre o consumo total de 29,25 MW, a produção de etanol correspondeu à parcela de 50,7%, e a produção de biodiesel, ao valor restante de 49,3%. Quando considerado o consumo elétrico total, equivalente a 21,25 MW, a planta de etanol respondeu por 32,2%, e a produção de biodiesel respondeu pela fração restante de 67,8%. Assim, o acoplamento da produção de microalgas até a obtenção final do biodiesel, aproveitando-se a disponibilidade de CO₂ dos processos de cogeração e fermentação na seção de etanol, possui um requerimento energético equiparável à planta de etanol tradicional já existente, levando em consideração apenas os consumos de eletricidade e acionamento direto por vapor. Dentre as principais

origens de consumo do sistema de microalgas-biodiesel, as seguintes participações no consumo elétrico total somente deste sistema foram identificadas: cultivo de microalgas (43,63%), extração com solvente (16,42%), prensa mecânica (14,76%), transporte de CO₂ (9,92%), transesterificação (9,68%), centrífuga (5,58%). O sistema de cultivo adotado para cultivar as microalgas é um aspecto importante no consumo elétrico total da respectiva planta, visto que essa seção junto ao transporte necessário da matéria-prima, CO₂, respondem por aproximadamente a metade da demanda elétrica total. As etapas pertinentes à concentração física de biomassa – centrifugação de microalgas e prensa mecânica – apresentaram uma participação em torno de 30%. Por fim, a transesterificação, à qual atribuiu-se o processo de purificação do biodiesel e a recuperação de metanol e glicerina, apresentou a menor contribuição de 9,68%. De modo geral, todas as etapas do sistema microalgas-biodiesel possuem mérito de consumo de eletricidade, e integradas respondem por parcela significativa do consumo total da planta global.

As potências geradas pelo sistema de cogeração foram apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Potências geradas pelo sistema de cogeração no cenário base.

Subsistema	Potência (kW)
Turbina 67-22 bar	20553
Turbina 22-6 bar	11539
Turbina 6-2,5 bar	5473
Turbina Acionamento Direto	8000

A potência total gerada correspondeu a 45,6 MW, dos quais foram gerados 37,5 MW de potência elétrica e 8 MW foram produzidos por acionamento direto, havendo excesso de vapor saturado a 2,5 bar de 28,180 t.h⁻¹, que equivale à potência térmica de 16,8 MW se resfriado a líquido saturado. O excedente de eletricidade, considerando a potência elétrica produzida descontada das potências elétricas consumidas pelo sistema, correspondeu a 16,31 MW. O excedente foi igual a 43,4% da potência elétrica total gerada.

A potência térmica total consumida pela planta foi igual a 306 MW, dos quais foram demandados 159 MW pela planta de etanol, cuja potência é ofertada pelo sistema de cogeração, e 147 MW pela planta de microalgas-biodiesel, cuja oferta

foi atribuída ao importe de eletricidade ao SIN. Os valores das demandas térmicas em subsistemas da planta foram identificados na Figura 22.

Figura 22 - Consumo de potências térmicas pela planta simulada no cenário base.

Não foram explicitados e nem contabilizados demandas térmicas associadas a correntes integradas termicamente na planta de etanol, ou seja, apenas foram demonstradas as demandas atendidas pelo SIN ou fomentadas pelo sistema de cogeração pela queima de bagaço. A planta de etanol apresentou no consumo de potência térmica participação de 52,1%, e a planta de microalgas-biodiesel contribuiu pelo 47,9% restante. Assim, como no consumo de energia elétrica, o consumo térmico da seção de microalgas-biodiesel apresentou uma demanda equiparável a planta tradicional de etanol. O excedente de vapor a 2,5 bar correspondeu a potência térmica de 16,8 MW, o que corresponde a 11,4% da

demanda térmica do sistema de microalgas-biodiesel. Contudo, o vapor à temperatura de 127,4 °C teria limitações para transferir calor a correntes de elevada temperatura operacional, conforme a 2ª Lei da termodinâmica. O excedente elétrico de 16,31 MW, se convertido a calor com eficiência de 100%, poderia contribuir para atender 11,1% da demanda térmica total do sistema de microalgas-biodiesel. Na melhor das hipóteses, aproveitando-se o excedente térmico e elétrico do sistema de cogeração, restaria ainda 114 MW – 77,5% da demanda térmica do sistema de microalgas-biodiesel – a ser atendida por uma fonte energética exógena. Dentre as possibilidades, além da solução atribuída ao SIN neste trabalho, a autossuficiência do processo pode ser viabilizada conforme desenvolva-se tecnologias de aproveitamento de biomassa residuais, como a combustão, gaseificação ou liquefação para produção de combustíveis (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2019). Dentre as biomassas potenciais, pode-se considerar a vinhaça produzida na destilação, tortas contendo resíduos orgânicos sólidos derivados do tratamento do caldo e da hidrólise enzimática, a biomassa residual de microalgas gerada ao final do processo de extração de óleo com solvente, e a biomassa da palha produzida durante a colheita da cana-de-açúcar. Em relação à palha da cana-de-açúcar, estima-se que sua produção pode corresponder a 77,7 kg por tonelada e cana-de-açúcar disponível (Palacios-Bereche, 2011). Associado PCI de 13,9 MJ.kg⁻¹ e eficiência de 85% (Palacios-Bereche, 2011), o processo simulado teria a disposição 38,850 t.h⁻¹ de palha, equivalendo a 127,5 MW térmicos. Somente o aproveitamento deste resíduo já possibilitaria o atendimento significativo de parte da demanda de 147 MW, requerida pela planta de microalgas-biodiesel. Além disso, a integração energética entre os requisitos de resfriamento e aquecimento, considerando correntes de ambos processos, pode indicar uma solução em busca da autossuficiência ou do aprimoramento na utilização eficiente dos recursos energéticos.

As seguintes participações foram verificadas dentro do consumo da planta de etanol: concentração do caldo (37,0%), destilação – coluna A (30,3%), destilação – coluna B (22,8%), esterilização (7,40%), desidratação – coluna extrativa (2,06%), desidratação – coluna recuperativa (0,55%). O processo de destilação configurou-se como o principal consumidor térmico, requisitando 53,1% da demanda térmica total na planta de etanol; a concentração do caldo configurou-se como a segunda maior consumidora; em seguida, foi a esterilização; por fim, a desidratação para

produção de etanol anidro, requisitou 2,61% da demanda térmica total, configurando-se como a parcela menos significativa. Logo, o *design* dos processos de concentração e destilação são essenciais para se garantir a eficiência energética, visto que foram identificados como os maiores consumidores térmicos dentro da planta de etanol. No caso da concentração, foi considerado um processo com integração térmica de correntes e realização de concentração em 5 estágios, e assim, a eficiência desta etapa pode estar próxima ao seu limite.

Dentre as contribuições na potência térmica consumida pela planta de microalgas-biodiesel, pode-se verificar as seguintes participações na demanda total desta seção: separação de óleo-hexano (85,6%), secagem térmica da biomassa (12,8%), destilação metanol-glicerina (0,78%), secagem biodiesel (0,47%), destilação água-metanol (0,34%). O maior consumo de potência térmica na seção de microalgas-biodiesel foi por parte da separação em único estágio de óleo e n-hexano, em prol da purificação do óleo para o processo de transesterificação e da recuperação do solvente, a fim de se reduzir seu *make-up*. Esta demanda inclusive respondeu por aproximadamente 41% da demanda térmica da planta global. Logo, o design eficiente da extração química do óleo de microalgas desempenha um papel importante na demanda energética da planta. A secagem de biomassa apresentou uma participação significativa, e demonstrou-se, em valores absolutos de potência, superior às necessidades do processo. O aprimoramento desta rota pode ser implementado, se forem encontradas configurações de sistemas de destilação apropriados e a possibilidade de utilização de menor quantidade de solvente orgânico, para realizar a extração, e reduzir a potência térmica na posterior separação. A integração energética de correntes materiais pode proporcionar uma redução dos requisitos energéticos do sistema. Os demais requisitos por potência térmica, associados à transesterificação e à purificação dos produtos de reação, foram equivalentes a 1,59% do total requerido pelo sistema de microalgas.

4.2. Respostas dos indicadores de performance dos cenários simulados

As demandas elétricas e térmicas dos demais cenários variaram conforme a combinação de fatores. Ao se designar maiores quantidades de bagaço para hidrólise, o sistema de cogeração importou energia atribuída ao SIN, para atender tanto a demanda base da planta de etanol, quanto as demandas energéticas da seção

de hidrólise enzimática, e os incrementos nas etapas de esterilização, destilação e desidratação pelo maior fluxo material de açúcares e etanol ao longo do sistema. Além disso, as variações de disponibilidade de CO₂ por parte da cogeração e no sistema de fermentação, proporcionam alterações nas demandas dos processos na cadeia de microalgas-biodiesel. Em relação a designação de etanol para desidratação, vale dizer que os resultados estão relacionados com incrementos da demanda térmica para realização da desidratação de etanol, e a valoração energética dos produtos hidratados e anidro.

Os resultados das respostas avaliadas nos 9 cenários foram apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados das 6 respostas avaliadas nos 9 cenários.

Caso	x ₁	x ₂	NER	FER	Emissão de CO ₂ total (kg.h ⁻¹)	Emissão de CO ₂ do SIN (kg.h ⁻¹)	η _{ex} Global	η _{ex} (Planta de etanol)
1	0	0	0,904	10,77	83014,7	12911,3	74,29%	42,61%
2	0	50	0,896	10,67	83014,7	12911,3	74,31%	43,78%
3	0	100	0,893	10,63	83014,7	12911,3	74,32%	42,70%
4	50	0	0,871	6,896	68882,8	24326,4	76,68%	54,66%
5	50	50	0,865	6,824	69411,3	24854,8	76,56%	54,49%
6	50	100	0,860	6,754	69946,3	25389,8	76,44%	54,32%
7	100	0	0,772	4,371	56373,4	38347,8	77,20%	59,75%
8	100	50	0,767	4,350	56926,8	38901,2	77,08%	59,57%
9	100	100	0,763	4,330	57480,2	39454,5	76,96%	59,38%

Observação: x₁ corresponde a fração de bagaço destinado à hidrólise e x₂ corresponde a fração de etanol hidratado enviado para desidratação.

4.2.1. Disponibilidade e emissões de CO₂

O CO₂ emitido pela planta de etanol provém de duas fontes: queima de bagaço na fornalha do sistema de cogeração ou gás de fermentação. Ambas fontes renováveis podem apresentar contribuição significativa para a alimentação do sistema de cultivo de microalgas, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Disponibilização de CO₂ pela planta de etanol, a ser aproveitado pelo sistema de cultivo de microalgas, nos 9 casos.

Em cenários em que o bagaço é totalmente destinado a cogeração (casos 1 a 3), o CO₂ produzido na combustão pode representar cerca de 80% do insumo para produção de microalgas, e conseqüentemente os gases de fermentação representam em torno de 20%. Assim, os gases de fermentação apresentam-se como uma fonte de CO₂ significativa a ser convertida em biodiesel, e podem contribuir com um valor disponibilizado pela planta de etanol entre 29,6 e 36,8 t.h⁻¹ de CO₂. Vale ressaltar que desde a disponibilização após o final do cultivo das microalgas, o carbono efetivamente incorporado depende das perdas associadas ao transporte de CO₂ e a eficiência de captura das microalgas.

Em relação às emissões da planta global (Figura 24), dentre os cenários analisados, observou-se que o cenário de menor emissão absoluta corresponde ao envio de todo bagaço para a hidrólise enzimática e produção somente de etanol hidratado (cenário 7), com a emissão de 56,373 t.h⁻¹ de CO₂.

Figura 24 - Emissões de CO₂ da planta global nos 9 casos.

A proporção de carbono de origem fóssil, por importação de energia do SIN, e carbono renovável, proveniente da biomassa da cana-de-açúcar, varia conforme o cenário. Nos cenários em que o bagaço é integralmente destinado à hidrólise (casos 7 a 9), em torno de 68% das emissões de CO₂ está associada ao SIN, enquanto a contribuição de 32% restante está associada às perdas da eficiência de fotossíntese e transporte de CO₂, visto que bagaço não sofre combustão nesses cenários. Nos cenários em que o bagaço é queimado para fornecer energia ao sistema, devido à maior disponibilidade de CO₂ para o sistema de microalgas (casos 1 a 3), as perdas inerentes também são proporcionalmente superiores aos demais cenários, representando cerca de 84,5% das emissões, enquanto que as emissões relacionadas ao consumo de energia do SIN representam 15,5%. Dentre os cenários analisados, as emissões associadas ao SIN representaram entre 12,9 e 39,5 t.h⁻¹ de CO₂. A vantagem do SIN brasileiro é a elevada presença de fontes renováveis, como energia hídrica e a crescente penetração de energia eólica e solar (EPE, 2019b). Assim, o baixo fator de emissão contribui para emissões de CO₂ brandas. Contudo,

o resultado da simulação parte com a premissa de que a demanda energética que o bagaço não supre, é atendida pelo consumo de eletricidade. Ao se considerar alternativas que sejam condizentes com o posicionamento geográfico do sistema e a viabilidade econômico-financeira do empreendimento, as emissões podem ser superiores ao se consumir fontes fósseis, como gás natural, ou inferiores à medida que o aproveitamento energético de resíduos orgânicos, como a palha da cana-de-açúcar e tortas de biomassa produzidas em prensa, seja viabilizado por novas tecnologias (Palacios-Bereche *et al.*, 2013) (Dias, 2008).

Neste trabalho, foram somente avaliadas as emissões diretas de CO₂. A quantificação de contribuições de outros poluentes ou agravantes do aquecimento global serve como proposta de trabalho futuro, a fim de se averiguar com maior precisão o aspecto ambiental do sistema. Contudo, emissões inerentes a óxidos de nitrogênio e enxofre ocorrem majoritariamente nas etapas de cultivo, manejo, colheita da cana-de-açúcar, em que ocorre pelo uso de diesel para transporte e acionamento de maquinário, e a própria queima da biomassa praticadas na atividade agrária (Díaz, 2011).

4.2.2. NER e FER

Os dados de NER e FER foram apresentados na Figura 25 e na Figura 26, respectivamente.

Observação: Valores entre “()” correspondem a numeração do caso, apresentada na Tabela 27. Rótulos ao lado da numeração equivalem a razão entre a soma das contribuições positivas e a soma das contribuições negativas.

Figura 25 – Net energy ratio (NER) dos 9 casos.

Observação: Valores entre “()” correspondem a numeração do caso, apresentada na Tabela 27. Rótulos ao lado da numeração equivalem a razão entre a soma das contribuições positivas e a soma das contribuições negativas.

Figura 26 – Fossil energy ratio (FER) dos 9 casos.

Com relação à eficiência energética, a planta global se demonstrou relativamente eficiente, à medida que os valores de NER variaram entre 0,763 e 0,904. Como as razões se demonstraram inferior a 1, isso implica que a energia consumida pelo sistema é superior à energia disponibilizada. Contudo, os valores de FER variaram entre 4,329 e 10,76, indicando que a planta disponibiliza mais energia que o seu consumo fóssil. Isso lhe confere mérito de renovabilidade, à medida que, em todos os cenários avaliados, os valores de FER foram superiores a 3 (Carneiro *et al.*, 2017). Vale ressaltar que a esse caráter está associada à drástica redução da contribuição fóssil associada à demanda de calor exógena para

cogeração e na seção de microalgas-biodiesel, ao lhes atribuir o percentual de fontes renováveis inerente ao SIN. Logo, as mesmas observações, realizadas para as emissões de CO₂, valem na discussão da precisão dos resultados segundo as fontes energéticas à disposição e suas viabilidades econômicas.

Em relação aos consumos de energia da planta global, pode-se observar que a demanda térmica requisitada pela planta de microalgas-biodiesel representa parcela significativa de insumos, em torno de 32% de toda a energia consumida, enquanto que a energia exógena importada para a cogeração pode atingir 67%, quando o bagaço é totalmente destinado à hidrólise. Logo, a planta de microalgas por si só demanda uma elevada potência térmica. Ao se observar os casos 1-3, no qual todo bagaço é aproveitado na cogeração, o excedente de energia térmica sob vapor a 2,5 bar pode equivaler entre 8-14% da demanda térmica da planta de microalgas-biodiesel, e o excedente elétrico entre 9-12%. Logo, somente a planta de etanol convencional, com seus excedentes de energia térmica e elétrica, não é capaz de suprir a demanda térmica da planta de microalgas-biodiesel, sendo ainda o importe de energia, ou o aproveitamento adicional de resíduos, uma necessidade em prol da suficiência energética dos dois processos acoplados. Além disso, o potencial de aproveitamento da energia relacionada ao vapor excedente a 2,5 bar e 127,4 °C pode ser inferior, à medida que há limitações da 2ª Lei da termodinâmica visto que ocorrem temperaturas superiores ao da água saturada a 2,5 bar no refulvador da destilação de metanol e glicerina, no vaso de aquecimento para separação de óleo e n-hexano, no vaso de secagem de biodiesel.

O excedente elétrico apresentou uma pequena contribuição, em torno de 4% dentre o total de ofertas energéticas do sistema. Nos casos 1-3, em que somente o bagaço alimenta o ciclo Rankine, os valores absolutos de potência elétrica excedente variaram entre 16 e 18 MW, representando a energia elétrica disponível descontadas das demandas das bombas e das etapas apresentadas na Tabela 20. De modo geral, em todos os casos, as demandas elétricas do sistema global foram atendidas, visto que o excedente sempre apresentou valores superiores a zero. Embora seja considerada que a energia exógena para atender a demanda, não atendida pelo bagaço, seja atribuída a uma fonte qualitativamente elétrica, ou seja, eletricidade é atribuída como calor ao fluido de trabalho (água), esta foi a forma selecionada a fim de se padronizar a configuração de planta de etanol com cogeração, e garantir a geração intensiva de vapor necessário à planta de etanol

convencional e à hidrólise enzimática. A vantagem dessa padronização permitiu a aproximação de 100% de conversão elétrica-térmica, e a simplificação na determinação do fluxo exergético associado, na qualidade de trabalho. A energia do SIN possui seu caráter renovável, diante da elevada participação de hidroeletricidade, penetração crescente de energia eólica e solar, e incrementos de geração termelétrica pela queima de gás natural, além da elevada interiorização da infraestrutura do sistema no território brasileiro (EPE, 2019b). Por outro lado, o custo elevado da energia elétrica pode refletir um cenário pouco realista, pela perspectiva econômica, sendo fontes primárias mais aderentes para o atendimento de demandas energéticas fora do âmbito da planta, como gás natural ou óleo. Adicionalmente, a queima dessas fontes poderia prover CO₂ para alimentação do cultivo de microalgas, conforme propostas em trabalhos anteriores (Xu *et al.*, 2011; Araújo *et al.*, 2015; Araujo, 2016), contudo seu caráter fóssil e impurezas derivadas podem apresentar menor competitividade e maiores limitações, em relação ao CO₂ renovável proveniente da fermentação e da queima do bagaço. Assim, além de maiores emissões oriundas da queima de fontes fósseis, o gás natural, cujas emissões são as mais brandas frente ao óleo, tem sua acessibilidade restrita por conta de uma infraestrutura ainda em desenvolvimento e menos interiorizada, como no caso do SIN (EPE, 2019b). Logo, outras fontes podem ser avaliadas em trabalhos futuros, levando em consideração seus atributos.

Em relação aos combustíveis produzidos pela planta (etanol hidratado, etanol anidro, e biodiesel derivado de microalgas), a produção de total de etanol possui contribuição entre 55 e 85% dentre as ofertas energéticas. Naturalmente, a designação de maiores quantidades de bagaço para hidrólise enzimática, contribui para a maior produção de etanol. Essa atribuição também configura uma menor disponibilização de CO₂, pelo sistema de cogeração, e uma maior contribuição de CO₂ derivado da fermentação de açúcares provenientes do bagaço hidrolisado. Assim, a contribuição energética de biodiesel variou entre 10,6 e 34,7 % dentre as ofertas energéticas, atingindo menores valores relativos quando o bagaço foi destinado à hidrólise.

Quanto à energia associada à glicerina – coproduto da transesterificação –, metanol – reagente da transesterificação –, e diesel considerado no canavial, estas contribuições foram minoritárias, de modo geral. A glicerina apresentou uma pequena contribuição do ponto de vista energético do sistema, contudo é um

coproduto cuja aplicação térmica é pouco comum, e suas principais funções são como insumos para as indústrias farmacêutica, têxtil, alimentícia, papel e impressão, e cosméticos (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2014). Além disso, a glicerina poderia ser reintegrada como fonte de carbono e estimulante, em cultivos mixotróficos de microalgas (Souza *et al.*, 2015). A contribuição do metanol está associada com a recuperação eficiente nas etapas de separação após a reação de transesterificação. Como se trata de uma reação reversível, é interessante a máxima recuperação deste insumo a fim de se reduzir o *make-up*, que contribui como consumo nos parâmetros de performance. A contribuição fóssil deste insumo apresenta participação significativa nos casos 1-3, equiparando-se a parcela fóssil da demanda térmica requisitada pela planta de microalgas-biodiesel. Contudo, sua contribuição diminui drasticamente quando bagaço é enviado a hidrólise, visto que a menor disponibilidade de CO₂, pela planta de etanol, reduz a necessidade estequiométrica de alimentar o metanol na transesterificação. O consumo de diesel demonstrou-se pouco significativo, inclusive dentre as demandas energéticas na FER, em que são consideradas as contribuições fósseis das fontes consumidas. Contudo, o valor base adotado de consumo de diesel, ao representar apenas o consumo de equipamentos associados ao cultivo, manejo e colheita no meio rural, pode equivaler a uma parcela pequena na totalidade de energia fóssil consumida neste âmbito. Assim, os valores obtidos de FER e NER constituem indícios relativos da eficiência do sistema, e a determinação absoluta e precisa desses parâmetros depende da contabilização completa de inventário. Ainda assim, a elevada quantidade de energia associada ao biodiesel produzido, em todos os cenários, propõe a possibilidade de sua aplicação para substituição parcial ou total do diesel empregado nos motores dos veículos e máquinas utilizados no canavial. Essa prática estaria atrelada às limitações e características técnicas de aplicação do biodiesel de 3ª geração nos motores das máquinas e veículos, mas ainda assim representa uma alternativa de autossuficiência energética, o que seria uma solução promissora para reduzir as emissões dos motores e uma forma de se reforçar o conceito de biorrefinaria sobre o setor sucroalcooleiro.

4.2.3. Eficiências exergéticas

Dentre os cenários simulados, a eficiência exergética do processo global demonstrou valores entre 74,29 e 77,20% e a eficiência exergética da planta de etanol apresentou valores entre 42,61 e 59,75%. Nestas faixas, ambos limites inferiores da faixa foram verificados para coordenadas (0,0) – bagaço foi totalmente destinado à cogeração e somente etanol hidratado foi produzido –, e ambos limites superiores ocorreram para as coordenadas (100,0) – bagaço foi totalmente enviado para hidrólise enzimática e somente etanol hidratado foi produzido. Como observado, a eficiência exergética global do processo apresentou pouca sensibilidade aos fatores, enquanto que a eficiência exergética da planta de etanol apresentou uma faixa mais ampla de respostas, dentre os casos simulados. Assim, os fatores x_1 e x_2 afetaram localmente a planta, no sistema envolvendo somente a planta convencional de etanol, cogeração e hidrólise enzimática. A integração do sistema de microalgas-biodiesel à planta de etanol apresentou ganhos de eficiência exergética, à medida que o aproveitamento de recursos energéticos passa de valores de eficiência em torno de 50% para patamares em 75%, e apontando ganhos de eficiência entre 30 e 74%, a depender da configuração adotada de fatores. Além disso, os patamares podem ser confirmados com um modelo mais refinado sobre a determinação da exergia específica das correntes, em que também se inclua estudos de integração mássica e energética, e apuramento de fluidos trabalho para atender as necessidades de aquecimento e resfriamento do sistema biodiesel-microalgas.

4.3. Avaliação estatística dos modelos obtidos no planejamento de experimentos

Os coeficientes das superfícies quadráticas, segundo a Equação 24, ajustadas à cada resposta, foram listados na Tabela 28.

Tabela 28 – Coeficientes das superfícies quadráticas ajustadas às respostas avaliadas, relacionados aos valores de x_1 e x_2 .

Coeficientes	NER	FER	Emissão de CO ₂ total	Emissão de CO ₂ do SIN	η_{ex} Global	η_{ex} Planta de Etanol
b0	9,036E-01	1,077E+01	8,293E+04	1,283E+04	7,431E-01	4,289E-01
b1	4,373E-06	-9,171E-02	-2,887E+02	2,124E+02	6,371E-04	2,954E-03
b11	-1,321E-05	2,784E-04	2,229E-01	4,197E-01	-3,466E-06	-1,277E-05
b2	-1,538E-04	-1,979E-03	1,657E+00	1,657E+00	-1,009E-07	1,527E-04
b22	3,788E-07	4,496E-06	4,303E-04	4,303E-04	-1,252E-08	-1,505E-06
b12	2,850E-07	9,322E-06	1,107E-01	1,107E-01	-2,701E-07	-4,647E-07

Observação: coeficientes aplicáveis a valores de x_1 e x_2 entre 0 e 100.

As variáveis x_1 e x_2 apresentaram impactos distintos em cada resposta avaliada. Ambos os testes de *t-ratio* e ANOVA, indicaram a significância dos efeitos comentados a seguir. Todas as respostas apresentaram coeficientes de correlação R^2 e R_a^2 muito próximos a 1, indicando que os ajustes às superfícies quadráticas apresentaram elevada precisão e consistem em modelos robustos. Os modelos de menor precisão foram os relacionados às eficiências exergéticas, mas ainda assim com valores elevados de R_a^2 : a eficiência exergética global apresentou este valor igual a 0,99891 e a eficiência exergética da planta de etanol, igual à 0,99641. Os resultados das análises estatísticas realizadas foram apresentadas na Tabela 29 e Tabela 30.

Tabela 29 - Avaliação da significância dos efeitos através do teste de t-Student, R^2 e R_a^2 .

NER	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	8,65E-01	7,97E-04	1,09E+03	1,73E-09	8,62E-01	8,67E-01
X1	-1,30E-01	8,73E-04	-1,49E+02	6,64E-07	-1,33E-01	-1,27E-01
X1 ²	-6,61E-02	1,51E-03	-4,37E+01	2,64E-05	-7,09E-02	-6,12E-02
X2	-1,02E-02	8,73E-04	-1,16E+01	1,36E-03	-1,29E-02	-7,39E-03
X2 ²	1,89E-03	1,51E-03	1,25E+00	2,99E-01	-2,92E-03	6,71E-03
X1.X2	1,42E-03	1,07E-03	1,33E+00	2,75E-01	-1,98E-03	4,83E-03
$R^2 = 0,99988$; $R_a^2 = 0,99967$						
FER	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	6,82E+00	1,64E-02	4,16E+02	3,07E-08	6,76E+00	6,87E+00
X1	-6,34E+00	1,80E-02	-3,53E+02	5,01E-08	-6,40E+00	-6,28E+00
X1 ²	1,39E+00	3,11E-02	4,47E+01	2,46E-05	1,29E+00	1,49E+00
X2	-1,06E-01	1,80E-02	-5,92E+00	9,64E-03	-1,63E-01	-4,91E-02
X2 ²	2,25E-02	3,11E-02	7,23E-01	5,22E-01	-7,65E-02	1,21E-01
X1.X2	4,66E-02	2,20E-02	2,12E+00	1,24E-01	-2,34E-02	1,17E-01
$R^2 = 0,99998$; $R_a^2 = 0,99994$						
CO ₂ (kg/h)	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	6,94E+04	1,27E+02	5,48E+02	1,34E-08	6,90E+04	6,98E+04
X1	-2,61E+04	1,39E+02	-1,88E+02	3,32E-07	-2,65E+04	-2,56E+04
X1 ²	1,11E+03	2,40E+02	4,64E+00	1,89E-02	3,49E+02	1,88E+03
X2	7,23E+02	1,39E+02	5,21E+00	1,37E-02	2,82E+02	1,17E+03
X2 ²	2,15E+00	2,40E+02	8,95E-03	9,93E-01	-7,63E+02	7,67E+02
X1.X2	5,53E+02	1,70E+02	3,25E+00	4,73E-02	1,23E+01	1,09E+03
$R^2 = 0,99992$; $R_a^2 = 0,99977$						
CO ₂ do SIN (kg/h)	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	2,49E+04	1,27E+02	1,96E+02	2,92E-07	2,45E+04	2,53E+04
X1	2,60E+04	1,39E+02	1,87E+02	3,36E-07	2,55E+04	2,64E+04
X1 ²	2,10E+03	2,40E+02	8,73E+00	3,17E-03	1,33E+03	2,86E+03
X2	7,23E+02	1,39E+02	5,21E+00	1,37E-02	2,82E+02	1,17E+03
X2 ²	2,15E+00	2,40E+02	8,95E-03	9,93E-01	-7,63E+02	7,67E+02
X1.X2	5,53E+02	1,70E+02	3,25E+00	4,73E-02	1,23E+01	1,09E+03
$R^2 = 0,99991$; $R_a^2 = 0,99977$						

Tabela 29 - Avaliação da significância dos efeitos através do teste de t-Student, R² e Ra². (Continuação)

Eficiência exergética global	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	7,66E-01	3,14E-04	2,44E+03	1,52E-10	7,65E-01	7,67E-01
X1	2,77E-02	3,44E-04	8,05E+01	4,22E-06	2,66E-02	2,88E-02
X1 ²	-1,73E-02	5,96E-04	-2,91E+01	8,92E-05	-1,92E-02	-1,54E-02
X2	-1,49E-03	3,44E-04	-4,32E+00	2,29E-02	-2,58E-03	-3,91E-04
X2 ²	-6,26E-05	5,96E-04	-1,05E-01	9,23E-01	-1,96E-03	1,83E-03
X1.X2	-1,35E-03	4,21E-04	-3,21E+00	4,91E-02	-2,69E-03	-9,90E-06

R² = 0,99959; Ra² = 0,99891

Eficiência exergética da Planta de Etanol	Efeito	Desvio padrão	t(3)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Média	5,47E-01	3,28E-03	1,67E+02	4,74E-07	5,37E-01	5,58E-01
X1	1,65E-01	3,59E-03	4,60E+01	2,26E-05	1,54E-01	1,77E-01
X1 ²	-6,38E-02	6,22E-03	-1,03E+01	1,97E-03	-8,36E-02	-4,40E-02
X2	-2,10E-03	3,59E-03	-5,86E-01	5,99E-01	-1,35E-02	9,33E-03
X2 ²	-7,52E-03	6,22E-03	-1,21E+00	3,13E-01	-2,73E-02	1,23E-02
X1.X2	-2,32E-03	4,40E-03	-5,28E-01	6,34E-01	-1,63E-02	1,17E-02

R² = 0,99865; Ra² = 0,99641

Observação: Efeito é o dobro do coeficiente relacionado à variável normalizada, para realização da comparação estatística na curva t-Student; t(3) é o *t-ratio* avaliado sobre os graus de liberdade do modelo (3); p é o p-value; -95% e 95% Cnf. Limit são os limites superior e inferior do intervalo de confiança, respectivamente. Fatores, em vermelho e negrito, são significativos.

Tabela 30 – Avaliação da significância dos efeitos através da ANOVA.

NER	SS	gl	MS	F	p
X1	2,55E-02	1	2,55E-02	2,23E+04	6,64E-07
X1 ²	2,18E-03	1	2,18E-03	1,91E+03	2,64E-05
X2	1,55E-04	1	1,55E-04	1,36E+02	1,36E-03
X2 ²	1,79E-06	1	1,79E-06	1,57E+00	2,99E-01
X1.X2	2,03E-06	1	2,03E-06	1,78E+00	2,75E-01
SS resíduos	3,43E-06	3	1,14E-06		
SS modelo	2,78E-02	8			

FER	SS	gl	MS	F	p
X1	6,03E+01	1	6,03E+01	1,25E+05	5,01E-08
X1 ²	9,69E-01	1	9,69E-01	2,00E+03	2,46E-05
X2	1,69E-02	1	1,69E-02	3,50E+01	9,64E-03
X2 ²	2,53E-04	1	2,53E-04	5,22E-01	5,22E-01
X1.X2	2,17E-03	1	2,17E-03	4,49E+00	1,24E-01
SS resíduos	1,45E-03	3	4,84E-04		
SS modelo	6,13E+01	8			

Tabela 30 – Avaliação da significância dos efeitos através da ANOVA.
(Continuação)

CO ₂ (kg/h)	SS	gl	MS	F	p
X1	1,02E+09	1	1,02E+09	3,53E+04	3,32E-07
X1 ²	6,21E+05	1	6,21E+05	2,15E+01	1,89E-02
X2	7,85E+05	1	7,85E+05	2,72E+01	1,37E-02
X2 ²	2,31E+00	1	2,31E+00	8,01E-05	9,93E-01
X1.X2	3,06E+05	1	3,06E+05	1,06E+01	4,73E-02
SS resíduos	8,67E+04	3	2,89E+04		
SS modelo	1,02E+09	8			

CO ₂ do SIN (kg/h)	SS	gl	MS	F	p
X1	1,01E+09	1	1,01E+09	3,51E+04	3,36E-07
X1 ²	2,20E+06	1	2,20E+06	7,62E+01	3,17E-03
X2	7,85E+05	1	7,85E+05	2,72E+01	1,37E-02
X2 ²	2,31E+00	1	2,31E+00	8,01E-05	9,93E-01
X1.X2	3,06E+05	1	3,06E+05	1,06E+01	4,73E-02
SS resíduos	8,67E+04	3	2,89E+04		
SS modelo	1,02E+09	8			

Eficiência exergética global	SS	gl	MS	F	p
X1	1,15E-03	1	1,15E-03	6,49E+03	4,22E-06
X1 ²	1,50E-04	1	1,50E-04	8,46E+02	8,92E-05
X2	3,31E-06	1	3,31E-06	1,87E+01	2,29E-02
X2 ²	1,96E-09	1	1,96E-09	1,10E-02	9,23E-01
X1.X2	1,82E-06	1	1,82E-06	1,03E+01	4,91E-02
SS resíduos	5,32E-07	3	1,77E-07		
SS modelo	1,31E-03	8			

Eficiência exergética da Planta de Etanol	SS	gl	MS	F	p
X1	4,10E-02	1	4,10E-02	2,12E+03	2,26E-05
X1 ²	2,04E-03	1	2,04E-03	1,05E+02	1,97E-03
X2	6,64E-06	1	6,64E-06	3,43E-01	5,99E-01
X2 ²	2,83E-05	1	2,83E-05	1,46E+00	3,13E-01
X1.X2	5,40E-06	1	5,40E-06	2,79E-01	6,34E-01
SS resíduos	5,81E-05	3	1,94E-05		
SS modelo	4,32E-02	8			

Observação: SS – soma dos quadrados; gl – graus de liberdade; MS – média quadrática; F – F-ratio; p – p-value; Fatores destacados em vermelho e negrito são significativos.

Em relação ao NER e FER, o percentual de bagaço enviado à hidrólise (x_1) apresentou um efeito quadrático e linear significativo, o percentual de etanol enviado à desidratação apresentou um efeito linear significativo, e os demais efeitos demonstraram-se estatisticamente negligenciáveis. Assim, tanto a eficiência energética do sistema quanto a razão entre energia ofertada e energia fóssil consumida dependem de ambas variáveis, e não foi constatado efeito de interação entre x_1 e x_2 nessas duas respostas.

Em relação às emissões de CO_2 , tanto as emissões totais quanto as emissões pertinentes a energia importada do SIN, são impactadas principalmente por efeito linear e quadrático de x_1 , por efeito linear de x_2 , e pela interação entre fatores. Logo, o único impacto estatisticamente negligenciável foi o efeito quadrático promovido pelo percentual de etanol enviado a desidratação, nas emissões dos sistemas.

Quanto às eficiências exergéticas, ambas respostas foram impactadas linearmente e quadraticamente por x_1 , sendo estes os únicos efeitos estatisticamente significativos sobre a eficiência da planta de etanol. Contribuições lineares de x_2 e interação entre ambas variáveis exerceram efeitos significativos sobre a eficiência exergética global da planta. Logo, embora a eficiência exergética da planta de etanol não seja afetada pela designação de etanol para desidratação, este fator impacta de modo estatisticamente significativo a eficiência global do processo que abrange a planta de etanol e a planta de microalgas-biodiesel.

De modo geral, a repartição de bagaço entre os sistemas de cogeração e hidrólise enzimática configura-se como um efeito significativo, de forma linear e quadrática, em todas as respostas analisadas, enquanto que os efeitos proporcionados pela produção de etanol anidro demonstram-se brandos e majoritariamente lineares. Isso pode ser justificado pelo fato da produção de etanol anidro apresentar-se como uma alternativa final da cadeia de etanol, com repercussão somente na demanda energética da planta, enquanto que o bagaço afeta de maneira mais ampla a planta integrada. As representações gráficas, das superfícies quadráticas dos modelos, foram apresentadas na Figura 27.

Figura 27 - Representação gráfica dos modelos. NER no canto superior esquerdo; FER no canto superior direito; Emissão de CO₂ total no meio à esquerda; Emissão de CO₂ do SIN no meio à direita; Eficiência exergética global no canto inferior esquerdo; Eficiência exergética da planta de etanol no canto inferior direito.

A representação gráfica, dos valores previstos pelos modelos e os valores observados resultantes da simulação está apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Dispersão dos valores previstos por modelo *versus* valores observados em simulação. NER no canto superior esquerdo; FER no canto superior direito; Emissão de CO₂ total no meio à esquerda; Emissão de CO₂ do SIN no meio à direita; Eficiência exergética global no canto inferior esquerdo; Eficiência exergética da planta de etanol no canto inferior direito.

Os valores previstos pelos modelos ajustaram-se com bastante precisão aos valores observados, visto que sua dispersão em relação à função identidade é pequena.

4.4. Otimização das respostas

Os resultados da otimização dos modelos de cada resposta, obtidos com o auxílio do MATLAB®, foram apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultados da otimização das superfícies quadráticas das respostas: coordenadas ótimas (x_1^* e x_2^*), valor previsto pelo modelo e observado em simulação, e erro do valor previsto em relação ao observado.

Modelo	Objetivo da Otimização	x_1^*	x_2^*	Valor previsto	Valor observado	Erro Relativo
NER	Maximizar	0,291 $\approx$ 0	2,60E-03 $\approx$ 0	0,904	0,904	0,000%
FER	Maximizar	2,27E-07 $\approx$ 0	1,01E-05 $\approx$ 0	10,771	10,770	0,009%
CO ₂ total	Minimizar	100,000	8,68E-06 $\approx$ 0	56289	56373	-0,149%
CO ₂ do SIN	Minimizar	4,71E-09 $\approx$ 0	2,55E-07 $\approx$ 0	12827	12911	-0,651%
η_{ex} Global	Maximizar	91,864	4,80E-03 $\approx$ 0	0,772	0,766	0,783%
η_{ex} Planta de Etanol	Maximizar	99,999	35,289	0,599	0,597	0,335%

Os pontos ótimos, dos modelos das respostas NER, FER e ambas emissões de CO₂, foram encontrados próximos às fronteiras de restrição das variáveis. A otimização de NER e FER ocorreu nas coordenadas (0,291, 2,60e-3) e (2,27e-7, 1,01e-5), em que praticamente todo bagaço é utilizado no sistema de cogeração e apenas é produzido etanol hidratado.

Em relação às emissões totais de CO₂, a coordenada ótima foi (100, 8,68e-6), situação em que todo bagaço é destinado a hidrólise enzimática e praticamente apenas etanol hidratado é produzido. Contudo, ao se avaliar as emissões de CO₂ relacionadas ao importe de eletricidade do SIN, que possui caráter menos renovável, o valor ótimo ocorre em (4,71e-9, 2,55e-7), ou seja, sugere-se também somente a produção de etanol hidratado e a designação integral do bagaço para a cogeração. Isto é esperado, pois à medida que não se aproveita a energia do bagaço em sistema de cogeração, o sistema importa energia para suprir a energia necessária ao sistema, que inclui incrementos da demanda energética da hidrólise e processamento de maiores quantidades de açúcares e etanol derivados do bagaço.

Para as eficiências exergéticas, foram encontradas coordenadas ótimas no interior das fronteiras dos modelos. A eficiência exergética global teve como coordenada ótima (91,864, 4,80e-3), resultando no valor de 77,2%, enquanto que a eficiência exergética da planta de etanol apresentou na coordenada (99,999, 35,289) o valor ótimo de 59,9%. Assim, a designação do bagaço para hidrólise tende a ser total, a fim de se aproveitar a exergia das plantas, sendo que, para o aproveitamento global, sugere-se o envio em torno de 92%. Em relação à produção de etanol, para fins de eficiência global, sugere-se a somente a produção do produto hidratado, mas existe uma maximização do aproveitamento de exergia localmente na planta de etanol, quando em torno de 35% da produção de etanol hidratado é convertido em etanol anidro. Esse valor está próximo ao histórico médio brasileiro de produção de etanol no período de 2015 a 2018, que ofertou 40 % do combustível anidro, em termos volumétricos (UNICA, 2019). Contudo, essa semelhança entre a otimização local na seção de produção de etanol, dentro do sistema integrado, e a oferta média do setor, pode-se alterar conforme os avanços futuros no atendimento às especificações da gasolina tipo C (atualmente com 27 %v de etanol) e na competitividade econômica do combustível etanol. O significado dos efeitos da designação de etanol para desidratação poderia ser verificado, a partir da análise exergética direcionada aos subsistemas da planta. Contudo vale ressaltar que, embora há um ponto máximo, as variações na eficiência exergética da planta de etanol são brandas, conforme demonstrado na superfície de nível na Figura 28.

Por fim, o fator relacionado ao aproveitamento do bagaço na cogeração ou na hidrólise, demonstrou diferentes impactos sobre as respostas, enquanto que em todos os cenários, a produção de etanol anidro foi considerada como um efeito negativo para a performance do sistema, à exceção da eficiência exergética local da planta de etanol, que sugeriu x_2 ser igual a 35%. Embora a opção por se produzir etanol anidro tenha-se demonstrada pouca atrativa nessa análise restrita ao âmbito da planta, vale ressaltar que a análise de parâmetros que se estendam até a utilização final deste combustível pode apresentar vantagens, como por exemplo, no que diz respeito à emissão atenuada por parte da queima de gasolina misturada a etanol anidro, visto que a gasolina fóssil e etanol possuem fatores de emissão, em seu ciclo de vida, em torno de 88,6 e 41 gCO_{2eq}.MJ⁻¹, respectivamente (Carneiro *et al.*, 2017).

5. Conclusão

Neste trabalho, foi realizada a simulação de processos de uma configuração tradicional de uma planta de produção de etanol, à qual associou-se uma rota proposta para produção de microalgas, com o posterior processamento de seus lipídeos em biodiesel. As simulações foram produzidas através do detalhamento de sistemas e operações internas ao processo global, tanto para o setor sucroalcooleiro quanto para a seção hipotética de microalgas-biodiesel. Os resultados desenvolvidos visaram o diagnóstico de curto-médio prazo, à medida que se buscou manter a configuração madura da produção de etanol e do sistema de cogeração com bagaço, aliada à perspectiva da hidrólise enzimática para produção de etanol de 2ª geração, ainda em desenvolvimento. Além disso, foram propostas prospecções tecnológicas para a produção de microalgas e consequente produção de biodiesel por rota de transesterificação, visto que é a tecnologia atualmente empregada para a produção em larga escala de biodiesel derivado de vegetais terrestres. Os resultados encontrados para a planta de etanol encontraram-se dentro de faixas usuais da indústria. Diante disso, os resultados gerados pela seção de microalgas-biodiesel podem refletir possibilidade reais, à medida que está vinculado aos *outputs* do setor do etanol e às diversas contribuições, obtidas na literatura, para elaboração das operações unitárias.

No cenário base proposto, no qual considerou-se o uso total do bagaço no sistema de cogeração e o atendimento próximo a demanda atual por etanol anidro no mercado brasileiro (caso 2), observou-se que a oferta de biodiesel pode atingir, em termos energéticos, valores equiparáveis à produção de etanol. Contudo, as necessidades energéticas – térmicas e elétricas – da planta de microalgas-biodiesel apresentaram magnitudes semelhantes aos consumos energéticos da planta de etanol.

Dentre os cenários simulados, variando-se a designação de bagaço para hidrólise enzimática (x_1) e de etanol anidro para desidratação (x_2), os valores de eficiência energética (NER) variaram entre 0,763 e 0,904, e os de conversão de energia fóssil em energia renovável (FER) apresentaram-se entre 4,33 e 10,8. Assim, todos os cenários demonstraram-se energeticamente eficientes e potencialmente renováveis. Contudo, a precisão desses parâmetros limita-se às

fronteiras das plantas simuladas, e não envolvem completamente o inventário de ciclo de vida pertinente às atividades rurais. Além disso, as maiores emissões de CO₂ de origem fóssil ocorreram segundo a menor destinação de bagaço para a cogeração, visto que a fonte imediatamente atribuída foi energia elétrica do SIN.

Em valores relativos, foi verificado que a designação do uso do bagaço impactou de modo estatisticamente significativo os parâmetros de performance avaliados, e a desidratação do etanol demonstrou efeitos brandos sobre as respostas. A eficiência exergética da integração proposta apresentou ganhos entre 30 e 74% em relação a eficiência exergética da planta de etanol, apontando que há potencial no acoplamento de produção de biodiesel de microalgas ao setor sucroalcooleiro.

Como perspectiva de trabalhos futuros, o processo simulado constitui uma ferramenta que pode ser utilizada para o apuramento mais detalhado da integração das rotas, através da expansão da análise e para a apuração de resultados próximos da realidade, em termos absolutos. Assim, as seguintes alternativas podem ser avaliadas:

- Estudar as possibilidades de integração mássica e energética entre os dois sistemas;
- Dimensionar os equipamentos e infraestrutura associados à planta de etanol e à planta de microalgas-biodiesel, para fins de apuração de inventário de ciclo de vida dos sistemas;
- Estender o sistema sob análise para etapas anteriores ao processamento da cana-de-açúcar, o transporte entre o canavial e a planta de processamento, o transporte da planta ao ponto de consumo; e etapas posteriores, visando a implementação final dos combustíveis;
- Atribuir soluções para coprodutos, como vinhaça e biomassas residuais, segundo as propostas de inovações em desenvolvimento na literatura, no que se diz respeito, por exemplo, a processos de gaseificação e digestão anaeróbica;
- Avaliar as ofertas energéticas exógenas ao sistema, tais como gás natural, óleo diesel, dentre outros; considerando suas emissões inerentes, aspectos econômicos e de infraestrutura, no cenário brasileiro;
- Realizar uma análise exergo-econômica dos casos simulados.

- Avaliar a implementação de fatores de carga em equipamentos, que acarretem variações nas eficiências de operações unitárias;
- Avaliar os efeitos das incertezas nos indicadores, através de perturbações locais (análise de sensibilidade);

6. Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP n.º 758, de 23 de novembro de 2018. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 nov. 2018.
- AHMAD, A. L. et al. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 584-593, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110003059>>.
- AL-LWAYZY, S. H.; YUSAF, T. Diesel engine performance and exhaust gas emissions using Microalgae *Chlorella protothecoides* biodiesel. **Renewable Energy** v. 101, p. 690-701, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116308242>>.
- AMARO, H. M.; GUEDES, A. C.; MALCATA, F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3402-3410, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910005210>>.
- ARAUJO, P. B. D., **SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CO2 EMITIDO POR TERMELÉTRICA NGCC: BIOFIXAÇÃO POR MICROALGA, GASEIFICAÇÃO E SÍNTESE DE AMÔNIA**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biorrecursos e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- ARAÚJO, O. D. Q. F., et al. Metrics for sustainability analysis of post-combustion abatement of CO2 emissions: Microalgae mediated routes and CCS (carbon capture and storage). **Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, v. 92, p. 556-568, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421500465X>>.
- ARSHAD, A. et al. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 9, p. 308-321, 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451904918302749>>.
- AZEREDO, V. B. S. D., **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO CULTIVO DE MICROALGAS: ESTIMATIVA DE CUSTOS E PERSPECTIVAS PARA O BRASIL**. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- AZIZ, M.; ODA, T.; KASHIWAGI, T. Integration of energy-efficient drying in microalgae utilization based on enhanced process integration. **Energy**, v. 70, p. 307-316, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214004071>>.
- BECHARA, R. et al. Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 152-164, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300479>>.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914008004050>>.

- BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos de Termodinâmica**. 7.ed. São Paulo: Blucher, 2009.
- BRASIL, B. S. A. F.; SILVA, F. C. P.; SIQUEIRA, F. G. Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. **New Biotechnology**, v. 39, p. 90-98, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871678416322713> >.
- BRITISH PETROLEUM (BP), **BP Energy Outlook 2019 Edition**. 2019. Disponível em: < <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/introduction/overview.html> >. Acesso em 13 jan. 2020.
- BUDZIANOWSKI, W. M.; POSTAWA, K. Total Chain Integration of sustainable biorefinery systems. **Applied Energy**, v. 184, p. 1432-1446, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191630825X> >.
- CARNEIRO, M. L. N. M. et al. Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 632-653, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117301612> >.
- CARPIO, L. G. T.; SIMONE DE SOUZA, F. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. **Renewable Energy**, v. 111, p. 771-780, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117304007> >.
- CHEN, C.-Y. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71-81, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410011648> >.
- CHEN, J. et al. The potential of microalgae in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 336-346, 2018. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118301576> >.
- CHERUBINI, F. et al. Energy- and greenhouse gas-based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 8, p. 434-447, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344909000500> >.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294-306, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975007000262> >.
- _____. Constraints to commercialization of algal fuels. **Journal of Biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 201-214, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165613003167> >.
- CHU, F. et al. Enhancing lipid production in microalgae *Chlorella* PY-ZU1 with phosphorus excess and nitrogen starvation under 15% CO₂ in a continuous two-step cultivation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121912, 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719313038> >.
- CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE). Resolução CNPE n.º 16, de 29 de outubro de 2018. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 de nov. 2018.
- DEEP, A. et al. Evaluation of Emission Characteristics of Blend of Algae Oil Methyl Ester with Diesel in a Medium Capacity Diesel Engine. **SAE Technical Paper International**, 2014. Disponível em

<https://www.researchgate.net/publication/261357330_Evaluation_of_Emission_Characteristics_of_Blend_of_Algae_Oil_Methyl_Ester_with_Diesel_in_a_Medium_Capacity_Diesel_Engine>.

DIAS, M. O. D. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Campinas, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

DIAS, M. O. D. S. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464515000147>>.

DÍAZ, M. A. D. **Análise do Ciclo de Vida do Etanol Brasileiro Visando à Certificação Ambiental**. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), **Balanco Energético Nacional 2019 (BEN 2019)**. Rio de Janeiro: EPE, 2019a. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>>.

_____. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2029 (PDE 2029)**. Rio de Janeiro: EPE, 2019b. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2029>>.

GIAKOUMIS, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, v. 50, p. 858-878, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148112004752>>.

GOUPY, J.; CREIGHTON, L. **Introduction to Design of Experiments with JMP® Examples**. 3.ed. Cary: SAS Institute Inc, 2007.

HEPBASLI, A. A key review on exergetic analysis and assessment of renewable energy resources for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 3, p. 593-661, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032106001225>>.

HIRANO, A. et al. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1, p. 399-404, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198002752>>.

IBRAHIM, T. K. et al. A comprehensive review on the exergy analysis of combined cycle power plants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 835-850, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211830159X>>.

IHOEGHIAN, N. A.; USMAN, M. A. Exergetic evaluation of biodiesel production from rice bran oil using heterogeneous catalyst. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 32, p. 101-107, 2020. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018363918302277>>.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA), **State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2019**. 2020. Disponível em: <<https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201913>>. Acesso em 13 jan. 2020.

ISLAM, M. A.; HEIMANN, K.; BROWN, R. J. Microalgae biodiesel: Current status and future needs for engine performance and emissions. **Renewable and**

- Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1160-1170, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117306767> >.
- JAIN, D. et al. CO₂ fixation and production of biodiesel by *Chlorella vulgaris* NIOCCV under mixotrophic cultivation. **Bioresource Technology**, v. 273, p. 672-676, 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418316055> >.
- KHOO, H. H. et al. Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion – Life cycle energy balances and CO₂ emissions. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 298-307, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413009231> >.
- KIM, J. et al. Methods of downstream processing for the production of biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 6, p. 862-876, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975013000773> >.
- KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. 1.ed. Butterworth, 1985. 320p.
- KOUTINAS, A. et al. ChemInform Abstract: Valorization of Industrial Waste and By-Product Streams via Fermentation for the Production of Chemicals and Biopolymers. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 2587-2627, 2014. Disponível em < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/CS/c3cs60293a#!divAbstract> >.
- LEITE, R. C. D. C. (Coord.), **Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil**, Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Energéticos, 2009.
- LI, H. et al. Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 322-329, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413019147> >.
- GONÇALVES, A. L. et al. SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA USANDO ASPEN HYSYS. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, p. 252-266, 2016. Disponível em: < <https://www.researchgate.net/publication/309619607> >.
- MARANDUBA, H. L. et al. Improving the energy balance of microalgae biodiesel: Synergy with an autonomous sugarcane ethanol distillery. **Energy**, v. 115, p. 888-895, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544216313020> >.
- _____. Reducing the life cycle GHG emissions of microalgal biodiesel through integration with ethanol production system. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 21-27, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415009049> >.
- MARQUES, S. S. I. et al. Growth of *Chlorella vulgaris* on Sugarcane Vinasse: The Effect of Anaerobic Digestion Pretreatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, n. 8, p. 1933-1943, 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0481-y> >.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109001646> >.
- MATHIMANI, T. et al. Assessment of fuel properties, engine performance and emission characteristics of outdoor grown marine *Chlorella vulgaris* BDUG 91771

- biodiesel. **Renewable Energy**, v. 105, p. 637-646, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116311594> >.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIO E ABASTECIMENTO (MAPA). Portaria MAPA n.º 75 de 05 de março de 2015. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 06 mar. 2015.
- MOHAMMADY, N. et al. Biodiesel production from chlorella sp: Process design and preliminary economic evaluation. **International Journal of ChemTech Research**, v. 8, p. 297-304, 2015.
- MORENO-SADER, K.; MERAMO-HURTADO, S. I.; GONZÁLEZ-DELGADO, A. D. Computer-aided environmental and exergy analysis as decision-making tools for selecting bio-oil feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 42-57, 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119303570> >.
- MUTANDA, T. et al. Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal strains for sustainable biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 57-70, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410010588> >.
- NAYAK, M. et al. Exploration of two-stage cultivation strategies using nitrogen starvation to maximize the lipid productivity in *Chlorella* sp. HS2. **Bioresource Technology**, v. 276, p. 110-118, 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418317826> >.
- OFORI-BOATENG, C.; KEAT, T. L.; JITKANG, L. Feasibility study of microalgal and jatropha biodiesel production plants: Exergy analysis approach. **Applied Thermal Engineering**, v. 36, p. 141-151, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431111007071> >.
- ORTIZ, P. A. S.; MACIEL FILHO, R.; POSADA, J. Mass and Heat Integration in Ethanol Production Mills for Enhanced Process Efficiency and Exergy-Based Renewability Performance. **Processes**, v. 7, 670, 2019. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2227-9717/7/10/670> >.
- PALACIOS-BERECHE, R. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**. Campinas, 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
- PALACIOS-BERECHE, R. et al. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, p. 46-61, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544213003940> >.
- PERALTA-RUIZ, Y.; GONZÁLEZ-DELGADO, A. D.; KAFAROV, V. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. **Applied Energy**, v. 101, p. 226-236, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912005107> >.
- PETELA, R. Exergy of undiluted thermal radiation. **Solar Energy**, v. 74, n. 6, p. 469-488, 2003. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X03002263> >.
- PIEMONTE, V. et al. Biodiesel production from microalgae: ionic liquid process simulation. **Special Volume: Process Integration for Cleaner Production**, v. 111, p. 62-68, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615010185> >.

- PILOTO-RODRÍGUEZ, R. et al. Assessment of diesel engine performance when fueled with biodiesel from algae and microalgae: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 833-842, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211630795X> >.
- PRADELLE, F. et al. Experimental assessment of some key physicochemical properties of diesel-biodiesel-ethanol (DBE) blends for use in compression ignition engines. **Fuel**, v. 248, p. 241-253, 2019a. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119304600> >.
- _____. Performance and combustion characteristics of a compression ignition engine running on diesel-biodiesel-ethanol (DBE) blends – Potential as diesel fuel substitute on an Euro III engine. **Renewable Energy**, v. 136, p. 586-598, 2019b. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119300254> >.
- PRUVOST, J. et al. Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application. **Special Issue: Biofuels - II: Algal Biofuels and Microbial Fuel Cells**, v. 102, n. 1, p. 150-158, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410011582> >.
- RAHBARI, A.; MAHESH, B. V.; PYE, J. **Energy and exergy analysis of concentrated solar supercritical water gasification of algal biomass**. 2018. Disponível em: < <https://www.researchgate.net/publication/326096493> >.
- RAHEEM, A. et al. A review on sustainable microalgae based biofuel and bioenergy production: Recent developments. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 42-59, 2018. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618301471> >.
- RAJAK, U.; NASHINE, P.; VERMA, T. N. Assessment of diesel engine performance using spirulina microalgae biodiesel. **Energy**, v. 166, p. 1025-1036, 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218320887> >.
- RAJAK, U.; VERMA, T. N. Spirulina microalgae biodiesel – A novel renewable alternative energy source for compression ignition engine. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 343-357, 2018. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618323916> >.
- RÍOS, S. D. et al. Microalgae-based biodiesel: Economic analysis of downstream process realistic scenarios. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 617-625, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413004148> >.
- SANTANA, H. et al. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 133-140, 2017. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416317539> >.
- SANYANO, N.; CHETPATTANANONDH, P.; CHONGKHONG, S. Coagulation–flocculation of marine *Chlorella* sp. for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 471-476, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413013102> >.
- SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. Campinas, 2008. Tese - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

- SONG, C. et al. Intensification of microalgae drying and oil extraction process by vapor recompression and heat integration. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 67-75, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416301055>>.
- SOSA-ARNAO, J.; NEBRA, S. A. First and Second Law to Analyze the Performance of Bagasse Boilers. **International Journal of Thermodynamics**, v. 14, p. 51-58, 2011.
- SOUZA, S. P.; GOPAL, A. R.; SEABRA, J. E. A. Life cycle assessment of biofuels from an integrated Brazilian algae-sugarcane biorefinery. **Energy**, v. 81, p. 373-381, 2015/03/01/ 2015. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214014224>>.
- SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma planta piloto de biodiesel com estudo da viabilidade econômica preliminar utilizando o Aspen/Hysys**. Recife, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco.
- SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 4316-4342, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002304>>.
- SZARGUT, J. **Exergy Method Technical and Ecological Applications**. Southampton: WITpress, 2005.
- TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114006200>>.
- TREMBLAY, V.; ZMEUREANU, R. Benchmarking models for the ongoing commissioning of heat recovery process in a central heating and cooling plant. **Energy**, v. 70, p. 194-203, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214003685>>.
- ULUDAMAR, E. Effect of hydroxy and hydrogen gas addition on diesel engine fuelled with microalgae biodiesel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 38, p. 18028-18036, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918301502>>.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). **Consumo de combustíveis**. Disponível em: <<https://www.unicadata.com.br/historico-de-consumo-de-combustiveis.php?idMn=11&tipoHistorico=10&acao=visualizar&idTabela=2396&produto=Etanol%2Banidro%2Bcombust%2526iacute%253Bvel&nivelAgregacao=1>>. Acesso em 10 out. 2019.
- UNION ZUR FORDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN E.V. (UFOP), **Report on Global Market Supply 2017/2018**. Berlim: UFOP, 2018.
- VERMA, R.; SRIVASTAVA, A. Carbon dioxide sequestration and its enhanced utilization by photoautotroph microalgae. **Environmental Development**, v. 27, p. 95-106, 2018/09/01/ 2018. ISSN 2211-4645. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464517302798>>.
- WEST, A. H. **Process simulation and catalyst development for biodiesel production**. 2006. Dissertation (Master of Applied Science) - Faculty of Graduate Studies (Chemical and Biological Engineering), University of British Columbia.
- WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. **Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components**. Golden, 1996. National Renewable

Energy Laboratory. Disponível em:
<https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/20685.pdf>.
 XIAO, C. et al. Exergy analyses of biogas production from microalgae biomass via anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121709, 2019. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852419309393> >.
 XU, L. et al. Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5113-5122, 2011. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411001386> >.
 ZIYAI, M. R. et al. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17845-17862, 2019. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919318476> >.

Apêndice A – Diagrama de processos

A.1. Planta de etanol convencional

A.2. Sistema de cogeração e sistema de hidrólise enzimática

A.3. Planta de cultivo de microalgas à produção de biodiesel

Apêndice B – Código no MATLAB® para determinação de coordenada ótima e construção gráfica dos modelos quadráticos

A implementação a seguir refere-se à otimização de NER e a construção gráfica do modelo. Os demais códigos diferem pela substituição do vetor ‘b’ com os valores dos efeitos da respectiva resposta. A aplicação do fator de multiplicação -1 para definição do termo ‘fun’ foi utilizada nos casos em que o objetivo da otimização fosse obter o ponto de máximo na superfície quadrática dentro das condições de restrição.

```
b=[0.90364826535656100
0.00000437283938574
-0.00001321200486703
-0.00015380359064753
0.00000037879556873
0.00000028497462270
];

b0 = b(1);
b1=b(2);
b11=b(3);
b2=b(4);
b22=b(5);
b12=b(6);

x0 = [50,50];
lb = [0,0];
ub = [100,100];
A = [];
b = [];
Aeq=[];
beq=[];
fun = @(x)-1*(b0 + b1*x(1) + b2*x(2) + b11*x(1)^2 + b22*x(2)^2 +
b12*x(1)*x(2));

[X,Y] = meshgrid(0:5:100);
Z = b0 + b1*X + b2*Y + b11*X.^2 + b22*Y.^2 + b12*X.*Y;
surf(X,Y,Z)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub);

x1=x(1);
x2=x(2);
answer = b0 + b1*x1 + b2*x2 + b11*x1^2 + b22*x2^2 + b12*x1*x2
```