

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho

Análise 4E de uma biorefinaria produzindo biodiesel de microalgas em sinergia com a indústria sucroalcooleira no Brasil

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Rio de Janeiro,
Setembro de 2024



Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho

Análise 4E de uma biorefinaria produzindo biodiesel de microalgas em sinergia com a indústria sucroalcooleira no Brasil

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor 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. Marcos Sebastião de Paula Gomes

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Carlos de Lamare Bastian Pinto

Escola de Negócios da PUC-Rio – PUC-Rio

Prof. José Viriato Coelho Vargas

Departamento de Engenharia Mecânica – UFPR

Prof. Silvio de Oliveira Junior

Departamento de Engenharia Mecânica – USP

Prof. Waldyr Luiz Ribeiro Gallo

Departamento de Engenharia Mecânica – UNICAMP

Rio de Janeiro, 13 de setembro de 2024

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. Adquiriu o título de Mestre em Engenharia Mecânica na PUC-Rio em 2020. Participou em projetos relacionados ao setor energético, no âmbito de geração elétrica, energia solar fotovoltaica, cadeia de valor do gás natural, análise de ciclo de vida de biocombustíveis, e descarbonização mediante o H₂ sustentável. Pesquisador no Instituto de Energia da PUC-Rio (IEPUC), participando em projetos relativos a fontes renováveis e pesquisas estratégicas do mercado de energia desde 2019.

Ficha Catalográfica

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto

Análise 4E de uma biorefinaria produzindo biodiesel de microalgas em sinergia com a indústria sucroalcooleira no Brasil / Sergio Luiz Pinto Castiñeiras Filho ; orientador: Florian Alain Yannick Pradelle. – 2024.

291 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Energia. 3. Exergia. 4. Impacto ambiental. 5. Economia. 6. Cana-de-açúcar. 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 minha avó, Maria Pinto Castiñeiras (in memoriam).

Agradecimentos

A Deus, por iluminar caminhos e me apoiar nas dificuldades acadêmicas e pessoais.

A meu orientador, Florian Pradelle, que contribuiu enormemente para o desenvolvimento deste trabalho, guiando os próximos passos e aconselhando desdobramentos pertinentes para seu enriquecimento. Agradeço muito pela orientação, principalmente nas encencas que eu mesmo inventei e o perturbei! Mais ainda, pela troca de experiências, confiança e oferecimento de várias oportunidades, que certamente serviram para meu desenvolvimento pessoal e profissional, desde meu início de jornada na pós-graduação.

A meus mentores no Instituto de Energia da PUC-Rio (IEPUC), Eloi Fernández e Edmar de Almeida, cujos projetos em que trabalhamos influenciaram indiretamente a construção deste trabalho. Agradeço pelas oportunidades, tanto profissionais quanto pessoais, e pela confiança.

Ao Rodrigo Fucci, que fico feliz por ter concluído um trabalho de conclusão de curso de maneira independente, na mesma linha temática, o que contribuiu com reflexões sobre as fases finais deste trabalho.

A meus amigos da pós-graduação. Em especial, à Caroline, pela amizade desde a graduação, e descontrações que perduraram durante os cursos de pós-graduação. Ao Leandro, com quem tive a oportunidade de debater pontos técnicos e práticos acerca do setor sucroalcooleiro. E ao Zeca, pela amizade formada durante o curso, ideias debatidas de linha de pesquisa, e convivência no congresso de Termodinâmica; Γεια μας! (Yia mas!).

A minha amiga desde a graduação, Anna De Falco, a quem agradeço por mantermos o contato e os cafés, e, mesmo estando em outra instituição um pouco longe do Brasil, me ajudou em minhas primeiras publicações.

Aos meus amigos no IEPUC, Delano, Márcia, Janaína, Valdir, André, Adriana, Haikal, Bastian, Mendonça, Yiannis, Helena, Guilherme, Epifânio, Renata, Sidnei, Vinícius, Pedro, Zé e Alessandro, pela convivência e trocas de experiências.

Aos meus pais, Sergio e Lilian, e a meu irmão, Eugênio, pelo apoio familiar. À Mari pelos momentos de descontração, e à Paula, pelos cafés que dão o primeiro apoio

do dia. Agradeço também a meus outros familiares, pela união e momentos de fraternidade no dia-a-dia.

A meus amigos Carol, Quirino e Nathalia, pelo contato após a graduação. Mesmo com cada um seguindo seu rumo profissional e pessoal, fico feliz que os reencontros que ainda fazemos continuam prazerosos e fraternos. Aliás, já está na hora de fazer outro.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, pelo acolhimento e suporte administrativo. Aos meus professores; espero ter desenvolvido um trabalho robusto, através dos ensinamentos das disciplinas que cursei. E à universidade PUC-Rio, onde tive o prazer de construir integralmente minha formação acadêmica.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro concedido, que foi fundamental para a realização deste trabalho.

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

Resumo

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto; Pradelle, Florian Alain Yannick. **Análise 4E de uma biorefinaria produzindo biodiesel de microalgas em sinergia com a indústria sucroalcooleira no Brasil.** Rio de Janeiro, 2024. 291p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A cana-de-açúcar contribui para a sustentabilidade da matriz energética do Brasil, fornecendo bioetanol (1G) que descarboniza o setor de transportes e eletricidade. A indústria vem incorporando ainda a digestão anaeróbia de resíduos, a exploração energética da palha, e o uso bagaço para a produção de etanol lignocelulósico (2G). Por outro lado, microalgas são uma forma de biomassa subexplorada a nível industrial, devido a necessidades de dispêndios energéticos para concentrá-las e processá-las em biocombustíveis. Assim, este trabalho simula a integração da produção de etanol 1G2G de cana à de biodiesel de microalgas, através do CO₂ biogênico da fermentação e do gás de exaustão da queima do bagaço, biogás e palha. Dentro do objetivo de se realizar a avaliação 4E (energética, exergética, econômica e ambiental) de três configurações de biorefinaria, os processos foram simulados pelo Aspen Hysys v8.8, de modo a caracterizar as escalas de produção e se determinar indicadores da performance global. Os efeitos e relevância estatística de variáveis sobre estas respostas foram avaliados em um planejamento de experimentos, permitindo a elaboração de modelos e identificação das condições relevantes por otimização de superfícies. Como destaque, a integração proposta é capaz de manter a autossuficiência energética do setor, produzindo produtos com baixa intensidade de carbono (15,75 g CO_{2eq}/MJ). No nível arrojado, atingiu-se uma escala de 55 L biodiesel/t cana e de 60,2 MWh/t cana de excedente elétrico. Em uma análise multicritério por desejabilidade global, a biorefinaria maximiza sua performance quando se negligencia a produção de etanol 2G e tem-se microalgas com teor de lipídeos maior que 30% m/m. Por fim, o projeto apresenta taxas internas de retorno maiores que 12%, e probabilidade de sucesso (VPL >0) superiores a 60%, segundo simulações de Monte Carlo. De todo modo, faz necessário P&D para vencer barreiras tecnológicas inerentes ao cultivo de microalgas ricas em óleo e com elevadas produtividades, de modo a contribuir com a descarbonização do setor de transporte no Brasil.

Palavras-chave

Energia; exergia; impacto ambiental; economia; cana-de-açúcar; resíduos

Abstract

Castiñeiras Filho, Sergio Luiz Pinto; Pradelle, Florian Alain Yannick. **4E analysis of a biorefinery producing microalgae biodiesel in synergy with the sugar and ethanol industry in Brazil.** Rio de Janeiro, 2024. 291p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Sugarcane contributes to the sustainability of Brazil's energy matrix by providing 1G bioethanol, which helps decarbonize both the transportation and electricity sectors. The industry has also been integrating anaerobic digestion of waste, energy utilization of straw, and the use of bagasse for 2G ethanol production. Conversely, microalgae are an underutilized form of biomass at the industrial level, primarily due to the high energy costs required to concentrate and process them into biofuels. This work simulates the integration of 1G2G ethanol production from sugarcane with biodiesel from microalgae, through biogenic CO₂ from fermentation and exhaust gases from the combustion of bagasse, biogas, and straw. With the objective of performing a 4E evaluation (energy, exergy, economic, and environmental) of three biorefinery configurations, the processes were simulated using Aspen Hysys v8.8 to characterize production scales and determine global performance indicators. The effects and statistical relevance of variables on these responses were evaluated through a design of experiments, enabling the development of models and identification of relevant conditions through surface optimization. Notably, the proposed integration can maintain the sector's energy self-sufficiency, producing products with low carbon intensity (15.75 g CO₂eq/MJ). At the bold level, a production scale of 55 L biodiesel/t sugarcane and 60.2 MWh/t sugarcane of electricity surplus was achieved. In a multi-criteria analysis using global desirability, the biorefinery maximizes its performance when 2G ethanol production is disregarded, and the microalgae exhibit a lipid content greater than 30% by mass. Finally, the project presents internal rates of return greater than 12%, with a probability of success (NPV > 0) exceeding 60%, according to Monte Carlo simulations. Nonetheless, R&D is necessary to overcome technological barriers inherent to cultivating high-oil, high-productivity microalgae so as to further contribute to decarbonizing the transport sector in Brazil.

Keywords

Energy; exergy; environmental impact; economy; sugarcane; residues

Sumário

1. Introdução	27
1.1. Transição energética	27
1.2. Setor sucroalcooleiro	30
1.3. Biodiesel	32
1.4. Microalgas	34
1.5. Aplicação do conceito de biorefinaria	40
1.6. Objetivo	42
1.7. Estrutura do trabalho	43
2. Revisão Bibliográfica	45
2.1. A indústria do etanol de cana: bioenergia vigente e emergente	45
2.1.1. Fase agrícola da cana-de-açúcar	45
2.1.2. Extração do caldo de cana e a produção do etanol 1G	47
2.1.3. O bagaço de cana: uso na cogeração e como matéria-prima para etanol 2G	50
2.1.4. Aproveitamento da palha da cana-de-açúcar	53
2.1.5. Digestão anaeróbia de resíduos da cana	54
2.1.6. Aspectos energéticos e ambientais de usinas de etanol de cana	57
2.2. Microalgas: cultivo, processamento e produção de biocombustíveis	61
2.2.1. Cultivo de microalgas	62
2.2.2. Colheita e concentração da biomassa microalgal	70
2.2.3. Extração de lipídeos	72
2.2.4. Produção de biodiesel por reação de transesterificação	73
2.2.5. Compatibilidade técnica do biodiesel de 3ª geração e sua performance em motores	75
2.2.6. Aproveitamento dos resíduos de microalgas	77
2.3. Análises de biorefinarias que incorporam cultivo de microalgas	79
3. Fundamentação teórica	86
3.1. Balanço de massa, energia e exergia	86
3.2. Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)	92
3.3. Abordagem clássica de estimativas econômicas	95

3.4. Incorporação de incertezas por simulação de Monte Carlo	97
3.5. Planejamento de experimentos	99
4. Cenários investigados e Metodologia	103
4.1. Simulador numérico, definição dos componentes e principais hipóteses	103
4.2. Designs das biorefinarias investigadas	106
4.2.1. Simulação da planta padrão de etanol de cana	108
4.2.2. Simulação do cultivo de microalgas e seu processamento em biodiesel	134
4.2.3. Digestão anaeróbica de resíduos	144
4.3. Análise energética, exergética, econômica e ambiental	147
4.3.1. Análise técnico-ambiental	147
4.3.2. Avaliação econômica da biorefinaria avançada	154
4.3.3. Hipóteses adotados na simulação de Monte Carlo	164
4.4. Metodologia	166
4.4.1. Visão geral	166
4.4.2. Foco nos planejamentos de experimentos	169
5. Resultados e Discussão	175
5.1. Resultados para a biorefinaria simples	175
5.1.1. Análise dos fluxos de massa e energia	175
5.1.2. Avaliação da disponibilidade de fontes exógenas, demanda de calor e consumo de energia	179
5.1.3. Análise de fluxos exergéticos e perdas nos subsistemas do caso base	181
5.1.4. Resultados dos parâmetros de desempenho – NER, FER, CO ₂ e eficiências exergéticas	183
5.1.5. Modelos do Planejamento Composto Central e significância estatística das variáveis	191
5.1.6. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica	195
5.2. Análise da biorefinaria avançada	196
5.2.1. Análise da escala e fluxos físicos	196
5.2.2. Avaliação econômica da biorefinaria avançada	205

5.2.3. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica	211
5.3. Análise da biorefinaria arrojada	212
5.3.1. Avaliação do impacto do uso do bagaço nos cenários limites de uso exclusivo na hidrólise e na cogeração	212
5.3.2. Resultados do planejamento de Doehlert	225
5.3.3. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica	244
6. Conclusão	246
7. Referências Bibliográficas	250
Apêndice A – Diagrama de processos	273
Apêndice B – Avaliação estatística dos modelos derivados do planejamento de experimentos	277
Apêndice C – Determinação de pesos para a análise multicritério	288
Apêndice D – Fluxos de caixa da biorefinaria arrojada	290

Lista de Figuras

Figura 1 – Consumo de energia primária no mundo entre 1972 e 2022, elaborado a partir de OurWorldInData (2023).	28
Figura 2 – Consumo de energia primária no Brasil entre 1972 e 2022, elaborado a partir de OurWorldInData (2023).	28
Figura 3 - Distribuição das usinas produtoras de etanol no Brasil em 2023 (EPE, 2024).	31
Figura 4 - Impacto de emissões de biocombustíveis derivados de matérias-primas diversas (Jeswani et al., 2020).	32
Figura 5 - Unidades de produção de biodiesel no Brasil em 2023 (EPE, 2024).	33
Figura 6 - Conversão de microalgas e produtos finais, adaptado de Oliveira et al. (2022).	35
Figura 7 – Grau de maturidade tecnológica de rotas tecnológicas para a exploração de biomassa e produção de biocombustíveis avançados, adaptado de Kowalski et al. (2022).	37
Figura 8 - Área específica para produção de biodiesel de diversas culturas agrícolas e microalgas, elaborado a partir de Mata et al. (2010) e Mota et al. (2022).	38
Figura 9 - Custos de produção de microalgas cultivadas em lagoas, adaptado de Slade e Bauen (2013).	39
Figura 10 - Rendimento das safras de cana e avanço no grau de mecanização no Brasil, elaborado a partir de UNICA (2024).	45
Figura 11 - Setores produtores de biogás e classes de uso final no Brasil em 2022, elaborado a partir de dados de CIBiogás (2023).	55
Figura 12 - Emissões de CO ₂ do etanol brasileiro levado a uso no EUA, adaptado de Liu et al. (2023).	58
Figura 13 - Distribuição de emissões no ciclo de vida do etanol do Brasil e utilizado nos EUA, adaptado de Liu et al. (2023).	59
Figura 14 - Rotas tecnológicas para a exploração da biomassa de microalgas (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2022).	61
Figura 15 – Ilustração do balanço de exergia para subsistemas em geral e para um subsistema da cogeração.	91
Figura 16 - Ilustração das métricas VaR e CVaR para uma resposta avaliada por uma função de densidade de probabilidade, adaptado de Coelho et al. (2021).	98

Figura 17 – Diagrama simplificado da biorefinaria simples.	106
Figura 18 - Diagrama simplificado da biorefinaria avançada.	107
Figura 19 – Diagrama simplificado da biorefinaria arrojada.	108
Figura 20 - Fluxograma da Limpeza e Moagem da cana-de-açúcar.	109
Figura 21 - Fluxograma do Tratamento do Caldo.	111
Figura 22 - Fluxograma da Concentração do Caldo.	113
Figura 23 - Fluxograma da Esterilização do Caldo.	115
Figura 24 - Fluxograma da etapa de fermentação.	116
Figura 25 - Fluxograma da destilação do etanol.	118
Figura 26 - Fluxograma da desidratação do etanol.	121
Figura 27 - Fluxograma da cogeração focado na queima de combustíveis e fornecimento de calor ao fluido de trabalho.	123
Figura 28 – Fluxograma da cogeração focado no cascadeamento do fluido de trabalho em turbinas.	123
Figura 29 – Fluxograma da cogeração focada na transferência de calor de vapor saturado para o atendimento de demandas térmicas.	124
Figura 30 – Fluxograma da cogeração focado na rejeição de calor do ciclo e bombeamento do fluido de trabalho.	125
Figura 31 - Fluxograma da cogeração com ênfase na extração de vapor a 67 bar a ser utilizada em operações de purificação do biodiesel.	128
Figura 32 – Fluxograma da cogeração focando nas extrações de vapor para atender demandas térmica da planta de biodiesel.	129
Figura 33 – Fluxograma da cogeração enfatizando a entrada de palha e torta de lignina como combustíveis, e os gases da queima de biogás como fonte de calor ao fluido de trabalho.	130
Figura 34 - Fluxograma da Hidrólise Enzimática.	131
Figura 35 - Fluxograma do cultivo de microalgas.	136
Figura 36 - Fluxograma da etapa de concentração mecânica e térmica da biomassa de microalgas.	137
Figura 37 - Fluxograma da extração de óleo com solvente orgânico.	139
Figura 38 – Fluxograma de extração de solvente incluindo o esquema de integração energética.	140
Figura 39 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel.	141

Figura 40 – Digestão anaeróbia de resíduos (vinhaça, torta filtro, licor de pentoses e restos de microalgas) e combustão do biogás.	147
Figura 41 - Histogramas para o CAPEX total e expoente de escala do sistema de cultivo.	165
Figura 42 – Histórico de preços de biodiesel (à esquerda) e processo estocástico gerado (à direita).....	165
Figura 43 - Simulações realizadas para a biorefinaria simples pelo Planejamento Composto Central.	170
Figura 44 - Simulações realizados para a biorefinaria arrojada dentro do Planejamento de Doehlert.	171
Figura 45 – Metodologia exemplificada de otimização multicritério.	173
Figura 46 - Pesos considerados na análise multicritério.....	174
Figura 47 - Principais demandas elétricas e térmicas (aquecimento) da biorefinaria simples.	180
Figura 48 - Principais fluxos de exergia do caso 5 da biorefinaria simples.	182
Figura 49 – Distribuição das emissões diretas de CO ₂ em cada cenário da biorefinaria simples.	184
Figura 50 - Net energy ratio para os casos da biorefinaria simples.....	186
Figura 51 - Fossil energy ratio para os casos da biorefinaria simples.	186
Figura 52 – Superfície de respostas para a biorefinaria simples.	193
Figura 53 – Esquema simplificado da biorefinaria avançada.	197
Figura 54 – Fluxos materiais e exergéticos da biorefinaria avançada.	197
Figura 55 – NER e FER da biorefinaria avançada em comparação com uma planta padrão de etanol.....	199
Figura 56 - Emissões de gases de efeito estufa para a biorefinaria avançada em comparação com uma planta padrão de etanol.	201
Figura 57 - Taxas de destruição de exergia por subsistema da biorefinaria avançada.	204
Figura 58 – Eficiência exergética de subsistemas considerando as perdas exergia....	204
Figura 59 – Decomposição do VPL anualizado da biorefinaria avançada.	205
Figura 60 – VPL e TIR dos cenários probabilísticos da biorefinaria avançada para o crédito de carbono a 20 USD/t CO _{2eq}	208
Figura 61 – VPL e TIR dos cenários probabilísticos da biorefinaria avançada.	208

Figura 62 – VPL e TIR dos cenários estocásticos da biorefinaria avançada para o crédito de carbono a 20 USD/t CO _{2eq}	209
Figura 63 – VPL e TIR dos cenários estocásticos da biorefinaria avançada.....	210
Figura 64 – Comparação entre os principais produtos obtidos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada	213
Figura 65 - Fluxos materiais e exergéticos do caso 2 (todo bagaço para cogeração) da biorefinaria arrojada.	214
Figura 66 - Fluxos materiais e exergéticos do caso 5 (todo bagaço para hidrólise) da biorefinaria arrojada.	214
Figura 67 - NER e fluxos energéticos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.....	214
Figura 68 - FER e fluxos energéticos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.....	215
Figura 69 - Emissões de gases de efeito estufa dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.	217
Figura 70 - Decomposição do VPLA dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.....	219
Figura 71 - Histogramas derivados da análise probabilística dos casos 2 (todo bagaço para cogeração) e 5 (todo bagaço para hidrólise).....	222
Figura 72 - Histogramas derivados da análise estocástica dos casos 2 (todo bagaço para cogeração) e 5 (todo bagaço para hidrólise).....	223
Figura 73 - NER e fluxos energéticos dos casos produzidos para a biorefinaria arrojada.	226
Figura 74 – FER e fluxos energéticos dos casos produzidos para a biorefinaria arrojada.	227
Figura 75 – Emissões e potenciais de deslocamento nos casos da biorefinaria arrojada.	227
Figura 76 –VPLA para os casos da biorefinaria arrojada.....	229
Figura 77 - Superfícies de resposta no centro da eficiência de biofixação ($X_2=0$) variando com relação a fração de bagaço para hidrólise (x_1) e o teor de lipídeos das microalgas (x_3).	231
Figura 78 – Superfícies de resposta no centro do teor de lipídeos ($X_3=0$) variando com relação a fração de bagaço para hidrólise (x_1) e a eficiência de biofixação (x_2). .	232
Figura 79 - Panorama das desejabilidades individuais definidas para cada resposta...	236
Figura 80 - Desejabilidade global no centro do teor de lipídeos ($X_3 = 0$).	237
Figura 81 - Desejabilidade global no centro da eficiência de biofixação ($X_2 = 0$).	238

Figura 82 - Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio do Doehlert considerando a metodologia probabilística.	242
Figura 83 - Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio do Doehlert incorporando o processo estocástico.	243
Figura 84 – Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio extrapolado considerando a metodologia probabilística.	243
Figura 85 – Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio extrapolado incorporando o processo estocástico.	244
Figura 86 – Proximidade dos dados observados em relação aos dados previstos pelo modelo matemático.....	278
Figura 87 - Proximidade dos dados observados em relação aos dados previstos pelos modelos da biorefinaria arrojada	282

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Insumos específicos utilizados nas etapas agrícolas de produção de cana (ANP, 2018).....	46
Tabela 2 - Expectativa de resultados para plantas de etanol 1G (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020).....	49
Tabela 3 - Composições típicas de biogás em comparação ao gás natural, elaborada a partir de Sun <i>et al.</i> (2015).....	55
Tabela 4 - Conteúdo lipídico de espécies de microalgas.....	63
Tabela 5 – Teores de lipídeos adotados em trabalhos de simulação da exploração da biomassa de microalgas	64
Tabela 6 - Cultivo de microalgas, produtividade de biomassa e lipídeos, e teor de lipídeos.	65
Tabela 7 - Produtividade de microalgas em cultivo autotrófico.....	68
Tabela 8 – Estudos envolvendo o uso de biodiesel de microalgas.....	77
Tabela 9 - Perspectivas de aplicação de digestão anaeróbia sobre microalgas ou sobre seus restos após a extração do conteúdo lipídico.	79
Tabela 10 - Estudos sobre biorefinarias envolvendo a cana-de-açúcar e microalgas. ...	82
Tabela 11 – Componentes químicos utilizados na simulação e suas respectivas exergias químicas padrões.	104
Tabela 12 - Composição em base mássica da cana-de-açúcar.	109
Tabela 13 – Dados de entrada da simulação da moagem.	110
Tabela 14 - Dados de entrada das operações unitárias do tratamento do caldo.	112
Tabela 15 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de concentração do caldo.	114
Tabela 16 - Dados de entrada das operações unitárias do processo de esterilização. ..	115
Tabela 17 – Reações de fermentação.	116
Tabela 18 - Dados de entrada de operações na etapa de fermentação.....	117
Tabela 19 - Dados de entrada no sistema de destilação.	119
Tabela 20 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de desidratação do etanol.	121
Tabela 21 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração.....	125
Tabela 22 - Composição e propriedades da palha de cana.	129
Tabela 23 - Reações químicas no sistema de hidrólise enzimática.	132

Tabela 24 – Consumo de energia elétrica de separadores no sistema de hidrólise enzimática.....	132
Tabela 25 - Dados de entrada das operações no sistema de hidrólise enzimática (Palacios-Bereche, 2011).....	133
Tabela 26 - Macronutrientes e respectivos componentes adotados para a simulação da composição de microalgas em base mássica seca.	135
Tabela 27 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de cultivo de microalgas.	136
Tabela 28 - Demandas energéticas consideradas para o cultivo.	137
Tabela 29 – Demandas energéticas da concentração da biomassa de microalgas.....	137
Tabela 30 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de extração do óleo com solvente orgânico.....	139
Tabela 31 - Dados de entrada de operações unitárias das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel.....	143
Tabela 32 - Componentes representativos da composição de biomassa dos restos de microalgas.....	144
Tabela 33 - Energia e emissões específicas associadas a produtos e insumos.....	148
Tabela 34 - Fontes tradicionais deslocadas pelos produtos.....	148
Tabela 35 - Revisão de horizontes temporais e taxas de desconto adotados em projetos de microalgas, biodiesel e biogás.	155
Tabela 36 - Estimativa de custo de cogeração para um sistema de cogeração padrão.	157
Tabela 37 - Resultados de CAPEX para o módulo de digestão anaeróbica.....	159
Tabela 38 - Custos unitários de sistemas de cultivo de microalgas.....	160
Tabela 39 - Estimativa de CAPEX para a planta de biodiesel de microalgas.	161
Tabela 40 – Resultados de CAPEX para a planta de hidrólise enzimática.	162
Tabela 41 - Custos variáveis e receitas.....	164
Tabela 42 – Síntese dos designs e das ferramentas de análise empregadas.	167
Tabela 43 - Simulações conduzidas sobre a biorefinaria simples.	169
Tabela 44 – Simulações conduzidas sobre a biorefinaria arrojada.....	171
Tabela 45 - Reação global de biofixação para diferentes níveis de teor de lipídeos.	172
Tabela 46 – Resultados dos cenários derivados do planejamento de experimentos da biorefinaria simples.	175

Tabela 47 – Taxa de perdas de exergia dos subsistemas na biorefinaria simples (caso 5).	183
Tabela 48 – Eficiências exergeticas de subsistemas do cenário base da biorefinaria simples.....	190
Tabela 49 – Coeficientes das respostas e coeficiente de correlação.....	192
Tabela 50 – Otimização das respostas da biorefinaria simples.	194
Tabela 51 - Cenários econômicos para a biorefinaria avançada.	207
Tabela 52 - Análises econômicas conduzidas sobre os casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.	221
Tabela 53 - Resultados das respostas em cada caso no planejamento de Doehlert para a biorefinaria arrojada.	225
Tabela 54 – Eficiência exergetica dos subsistemas em cada caso da biorefinaria arrojada.	228
Tabela 55 – Coeficientes das superfícies de respostas e de correlação.	229
Tabela 56 – Valores ótimos dos indicadores para as superfícies com valores centrais para a teor de lipídeos e eficiência de biofixação.....	233
Tabela 57 – Otimização das superfícies de resposta dentro do domínio de $X_i = [-1 \ 1]$	235
Tabela 58 – Coordenadas ótimas encontradas para as desejabilidades globais distinguidas pela forma de atribuição de pesos aos indicadores.....	239
Tabela 59 - Indicadores e desejabilidade global de casos ótimos: valores observados e preditos.	240
Tabela 60 – Sumário de resultados da análise econômica probabilística e estocástica dos casos ótimos.....	241
Tabela 61 - Indicadores de performance para cada cenário da biorefinaria simples.	277
Tabela 62 – Avaliação estatística dos modelos e coeficientes polinomiais segundo os testes de t-Student e ANOVA para a biorefinaria simples.	278
Tabela 63 - Matriz de ensaios do planejamento de Doehlert.	281
Tabela 64 - Avaliação estatística dos modelos e coeficientes polinomiais segundo os testes de t-Student e ANOVA para a biorefinaria arrojada.	283
Tabela 65 - Relevâncias dos indicadores dentro de duas respectivas categorias.	288
Tabela 66 – Relevâncias dos indicadores dentro de duas respectivas categorias.....	288
Tabela 67 – Pesos dos indicadores para composição da desejabilidade global.	289

Tabela 68 – Fluxo de caixa do caso 2 da biorefinaria arrojada	290
Tabela 69 – Fluxo de caixa do caso 5 da biorefinaria arrojada	291

Lista de Abreviaturas e Símbolos

α – expoente de escala de um módulo de capacidade C

μ - média aritmética de um conjunto de dados

γ_i – coeficiente de atividade química

ν – coeficiente estequiométrico

η – eficiência exergética considerando exergia não-aproveitada

σ – desvio padrão de um conjunto de dados

ψ – eficiência exergética clássica

ΔG^0 – variação da energia livre de Gibbs padrão de uma reação [kJ]

$\Delta h_{H_2O}^v$ – entalpia de vaporização da água [kJ/kg]

% m/m – fração em base mássica

% mol/mol – fração em base molar

% v/v – fração em base volumétrica

1G – 1ª geração

2G – 2ª geração

3G – 3ª geração

AbtCO₂ – abatimento de emissões de CO₂ (kCO_{2eq}/t cana)

ACV – Avaliação de ciclo de vida

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

B5 – mistura combustível de diesel com 5% v/v de biodiesel

B14 – mistura combustível de diesel com 14% v/v de biodiesel

B20 – mistura combustível de diesel com 20% v/v de biodiesel

B100 – mistura combustível composta por 100% biodiesel

BM – biodiesel de microalgas

BRL – Reais, unidade monetária do Brasil

b – matriz de coeficientes de uma superfície de resposta ajustados aos resultados das coordenadas X e suas respectivas respostas Y

C/H – razão mássica entre os elementos carbono e hidrogênio

C5 – pentoses

C6 – hexoses

C15 – gordura com cadeias de 15 carbonos

C17 – gordura com cadeias de 17 carbonos

CAPEX – *Capital Expenditures*

CBIO – Crédito de Descarbonização

CC – Contribuições do canavial

CEPCI – *Chemical Engineering Plant Cost Index*

CO_{2eq} – emissões equivalente de CO₂

C_t – fluxo financeiro incidente em um instante *t* [USD]

CSTR – *Continuous Stirred–Tank Reactor*

CVaR – *Conditional Value at Risk*

D – desejabilidade global

DA – digestão aneróbia

Desloc_i – deslocamento de emissões proporcionado por um coproduto *i* [kg CO_{2eq}]

DOE – Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments*)

DQO – Demanda química de oxigênio

d_i – desejabilidade individual

E – energia interna em um volume de controle [J]

E2G – Etanol de 2^a geração

EA – etanol anidro

EE – eletricidade excedente

EH – etanol hidratado

Em_{CO_{2eq,liq}} – emissões líquidas de gases de efeito estufa [kg CO_{2eq}]

Em_i – emissões de gases de efeito estufa associado a um foco *i* [kg CO_{2eq}]

EUA – Estados Unidos da América

EUR – Euro, unidade monetária da União Europeia

$\dot{E}_{fóssil, insumo}$ – montante fóssil associado a um fluxo energético de um insumo [kW]

\dot{E}_{insumo} – fluxo energético associado a um insumo [kW]

$\dot{E}_{produto}$ – fluxo energético associado a um produto [kW]

\dot{E}_w – fluxos de exergia classificado como não-aproveitado [kW]

\dot{E}_x – fluxo de exergia associado a uma corrente material [kW]

e – energia específica [m³/kg]

ex – exergia específica [J/kg]

ex⁰_{qui,i} – exergia química padrão de uma espécie *i* [kJ/kmol]

FA – *Fatty acid*

FEB – *Fossil Energy Balance*

FER – *Fossil Energy Ratio*

F_{ratio} – razão estatística utilizada no teste de Fisher e na ANOVA

GEE – gases de efeito estufa

Gli – glicerina

gh – energia potencial gravitacional específica [kJ/kg]

HTST – esterilização *High Temperature Short Time*

h - entalpia específica [kJ/kg]

I – investimento estimado para um módulo de capacidade C [USD]

IC – intensidade de carbono [gCO_{2eq}/MJ]

LCA – Avaliação de Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment*)

MAP – fosfato monoamônico

MEG – monoetilenoglicol

$MeOH$ – metanol

MM – massa molar [kg/kmol]

\dot{m} – vazão mássica [kg/s]

N – nitrogênio (elemento)

N – número de experimentos observados

$N(0,1)$ – distribuição normal de média zero e desvio padrão 1

NEB – *Net Energy Balance*

NER – *Net Energy Ratio*

NREL – *National Renewable Energy Laboratory*

N_M – fonte de nitrogênio para microalgas

NRTL – *Non-Random Two Liquid*

n – intervalo de tempo (anos) de um horizonte de fluxo de caixa [a]

O&M – custos operacionais e de manutenção [USD/a]

OPEX – Operational Expenditures

P – fósforo (elemento)

P – pressão absoluta [Pa]

PCI – poder calorífico inferior

PCS – poder calorífico superior

P_M – fonte de fósforo para microalgas

PR – Peng Robinson

P_t – preço de um ativo no instante de tempo t [USD]

p – graus de liberdade

pH – Potencial hidrogeniônico

\dot{Q} – taxa de transferência de calor [J]

$\dot{Q}_{exo,BM}$ – energia exógena que entra na planta de biodiesel de microalgas [kW]

$\dot{Q}_{exo,cogen}$ – energia exógena que entra no sistema de cogeração [kW]

R – constante universal dos gases ideais igual a 8,314 J/(mol.K)

R^2 – coeficiente de correlação

R_a^2 – coeficiente de correlação ajustado aos graus de liberdade

S – entropia em um volume de controle [J/K]

\dot{S}_g – taxa de geração de entropia [W/K]

SIN – Sistema Interligado Nacional

SRK – Soave-Redlich-Kwong

SS – soma dos quadrados

SV – sólidos voláteis

s – entropia específica [J/(kg.K)]

T – temperatura absoluta [K]

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

TAG – triacilglicerídeos

T_b – temperatura da fronteira por onde ocorre uma taxa de transferência de calor [K]

TIR – taxa interna de retorno

TRL – *Technological Readiness level*

T_{sun} – temperatura do Sol, considerada igual a 6000 K

t – instante de tempo em um horizonte de fluxo de caixa [a]

t – tempo [s]

t_{ratio} – razão estatística utilizada no teste de t-Student

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

USD – Dólares, unidade monetária dos Estados Unidos

u – energia interna específica [J/kg]

VaR – Value at Risk

VPL – Valor presente líquido (USD)

VPLA – Valor presente líquido anualizado [USD/a]

v – volume específico [m³/kg]

\dot{W} – taxa de transferência de trabalho [J]

WtG – *Well-to-Gate*

w_i – pesos de indicadores em uma média geométrica

X_i – variável dependente em coordenadas reduzidas em um planejamento de experimentos

x_i – fração molar de uma espécie química i

x_i – variável dependente em coordenadas reais em um planejamento de experimentos

$\overline{x_j^*}$ - coordenadas ótimas

Y – matriz de respostas organizada de um planejamento de experimentos

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”

Carl Sagan

1. Introdução

1.1. Transição energética

O desenvolvimento e modernização das sociedades tradicionalmente foram impulsionados por suas relações e modos de exploração da energia. A energia atende a demandas básicas, através do provimento de diversos bens e serviços e do incremento de produtividade econômica. Conforme dados da OurWorldinData (2024), se comparado o consumo de energia primária no mundo atualmente com relação há 50 anos atrás, a dependência em fontes não-renováveis (carvão, óleo, gás e nuclear) reduziu de 94% para 83% em participação. Nesse período, o crescimento do consumo total de energia teve um crescimento de 1,84% a.a., dentro do qual o crescimento das renováveis foi de 3,89 %a.a. Tomando-se a última década, essas taxas de crescimento são iguais a 1,24 %a.a. e 4,16% a.a., respectivamente. Assim, embora a taxa de crescimento total do consumo de energia tenha se reduzido – por diversos fatores tais como avanço de desenvolvimento social, desenvolvimento tecnológico e ganhos de eficiência energética –, a transição energética mostra-se sob aceleração conforme seu incremento atual.

Esse aumento de penetração das fontes renováveis na matriz energética mundial possui causas de diversas aspirações das sociedades no mundo: redução de dependência energética, motivações geopolíticas, diversificação de fontes por questões de abastecimento, e, em especial, o combate às mudanças climáticas. A ONU (2024) em 2015 estabeleceu 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável, sobre os quais a energia cumprirá papéis diretos ou indiretos. O objetivo 7, por exemplo, claramente destaca a aspiração por energia limpa e acessível, enquanto que o objetivo 13 ressalta a ambição dos países cossignatários em combater a mudança global do clima.

Conforme o aumento do consumo de energia historicamente demonstrado na Figura 1, será imprescindível promover a transição energética e explorar fontes renováveis de energia para que o desenvolvimento de países, emergentes ou desenvolvidos, ocorra de maneira sustentável no longo prazo.

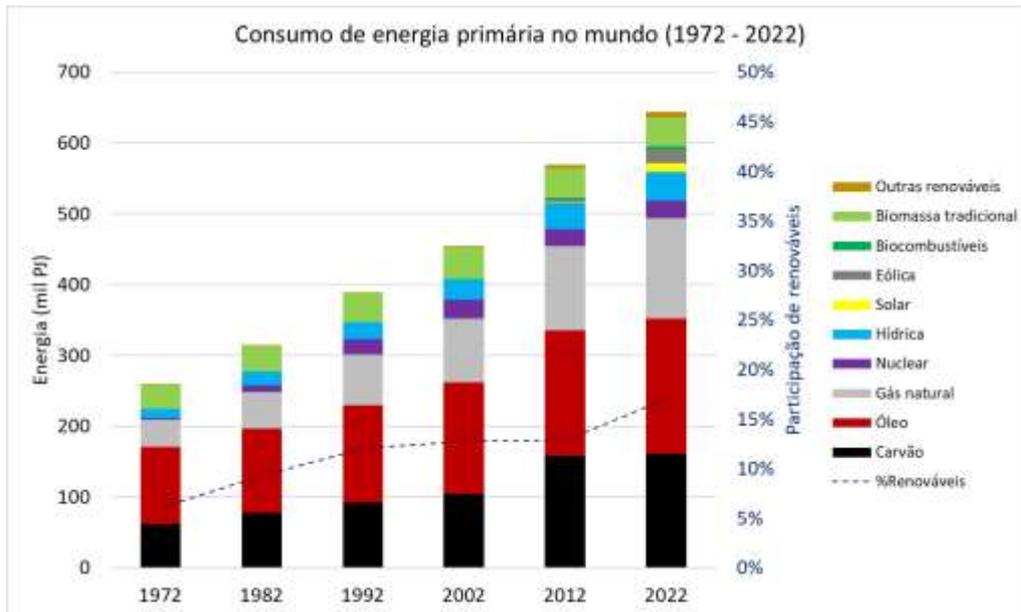


Figura 1 – Consumo de energia primária no mundo entre 1972 e 2022, elaborado a partir de OurWorldInData (2023).

A Figura 2 demonstra os dados de consumo de energia primária no Brasil (OurWorldinData, 2023), produzido a partir da mesma base de dados estabelecida para a Figura 1.

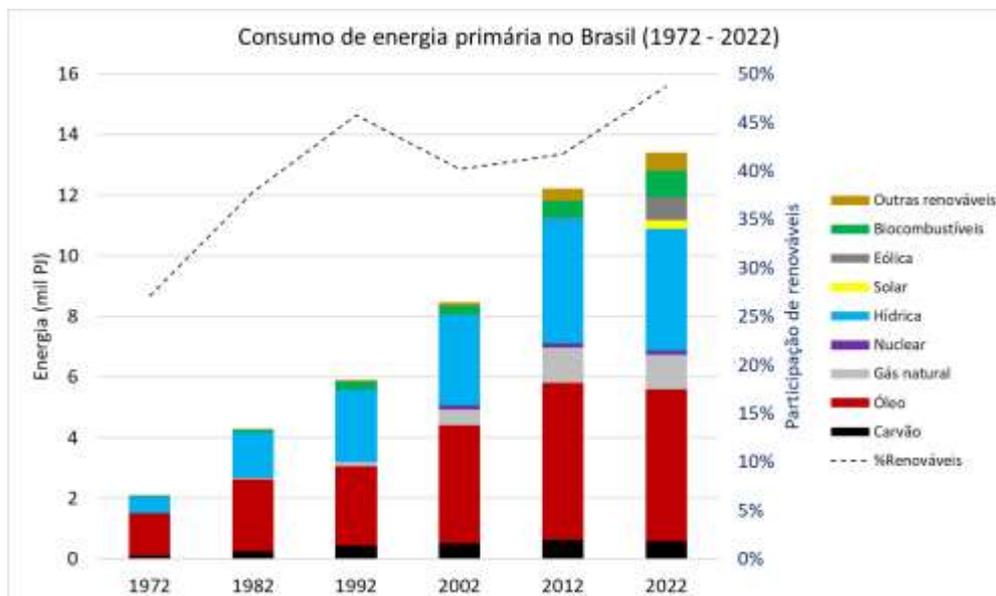


Figura 2 – Consumo de energia primária no Brasil entre 1972 e 2022, elaborado a partir de OurWorldInData (2023).

O consumo de energia no Brasil vem crescendo a uma taxa de 3,80% a.a. nas últimas 5 décadas, mas com um crescimento de consumo de fontes renováveis a uma taxa média de 5,0% a.a. Tais taxas de crescimento nas últimas décadas foram de 0,94 e 2,53% a.a., respectivamente. Portanto, de maneira similar ao restante do mundo, o Brasil apresentou uma elevada incorporação de energia renovável em sua matriz, principalmente devido ao parque hidrelétrico, e mantém um crescimento ainda representativo pela entrada das fontes renováveis emergentes, eólica e solar (BRASIL, 2023; ABSOLAR, 2023).

Todavia, estas fontes emergentes que permitem a transição hoje são de elevada intermitência e baixo fator de capacidade, justamente devido à natureza volátil dos recursos solares e anemométricos, e atendem à demanda por energia elétrica. Pelo lado da demanda industrial e do setor de transportes, as matrizes energéticas vieram incorporando derivados de biomassa em suas aplicações, destacando-se o etanol e o biodiesel. Em casos particulares, a cogeração com resíduos de biomassa também é relevante no estabelecimento do uso de fontes renováveis, como no caso dos setores de papel e celulose (lixívia) e sucroalcooleiro (bagaço de cana) (EPE, 2022). Em outras palavras, embora há perspectivas de eletrificação de alguns nichos, a biomassa possui um papel relevante para a transição energética de setores da economia que requerem densidade energética (transporte por longas distâncias e de altas cargas, transporte marítimo, aviação), ao ser capaz de prover biocombustíveis (etanol, diesel, biometano) com capacidades *drop-in*, ou seja, que podem substituir combustíveis típicos (gasolina, diesel, gás natural) nas tecnologias e cadeia produtivas já consolidadas na sociedade (IEA, 2021). Assim, as tecnologias e novas fontes energéticas deterão papéis complementares nessa transição.

O Brasil destaca-se dentre os maiores produtores de bioenergia no mundo (IEA, 2024). Ainda, em 2022, em torno de 47% da matriz energética brasileira foi compreendida por fontes renováveis, em que 31,4% se relaciona com biomassa. Em especial, a biomassa da cana representa 15,4% da oferta interna de energia (EPE, 2023), conforme introduzido em mais detalhes na seção seguinte.

1.2. Setor sucroalcooleiro

O setor sucroalcooleiro possui de maneira consolidada três utilidades energéticas derivadas da cana-de-açúcar: produção de etanol pela fermentação do suco da cana, que atende o setor de transporte sob forma anidra (mistura regulamentada com gasolina em 27% v/v) e hidratada (uso direto veicular); produção de vapor para atender às demandas de calor de processo na produção do próprio etanol e do açúcar, através da queima do bagaço; e a geração termelétrica através de ciclos de potência aplicados junto à queima do bagaço, que possibilita exportar energia elétrica ao Sistema Interligado Nacional (SIN). Neste ponto da matriz elétrica, o uso de biomassa teve participação de 8,0% (incluindo lenha, bagaço de cana, lixo, dentre outros), enquanto que o setor de transportes contou com uma participação de 16,9% etanol e de 4,6% por parte do biodiesel (EPE, 2023).

A cana-de-açúcar possui uma área plantada de em torno de 9 milhões de hectares, onde 54% se concentra no estado de São Paulo e 31% na região Centro-Sul (Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul e Paraná). Ainda, segundo dados da União da Indústria de Cana-de-Açúcar e Bioenergia (UNICA, 2024) a produtividade em 2022/2023 foi de 73,61 t/(ha.a), com uma concentração de 90,83% de participação da colheita mecanizada. A mecanização da colheita vem evoluindo de maneira significativa, ao considerar que em 2007/2008 a participação da colheita manual era de 75,3%. No total, houve a moagem de 607 milhões t cana, e a produção de 37 milhões t de açúcar e de 31 milhões m³ de etanol (56% hidratado e 44% anidro). O potencial de exportação de eletricidade do bagaço atinge uma potência média de 5 GW, havendo projeções 6,5 GW para 2031. Efetivamente, o histórico aponta uma geração elétrica média de 2,6 GW (EPE, 2022).

A Figura 3 abaixo demonstra a distribuição das usinas produtoras de etanol no Brasil.

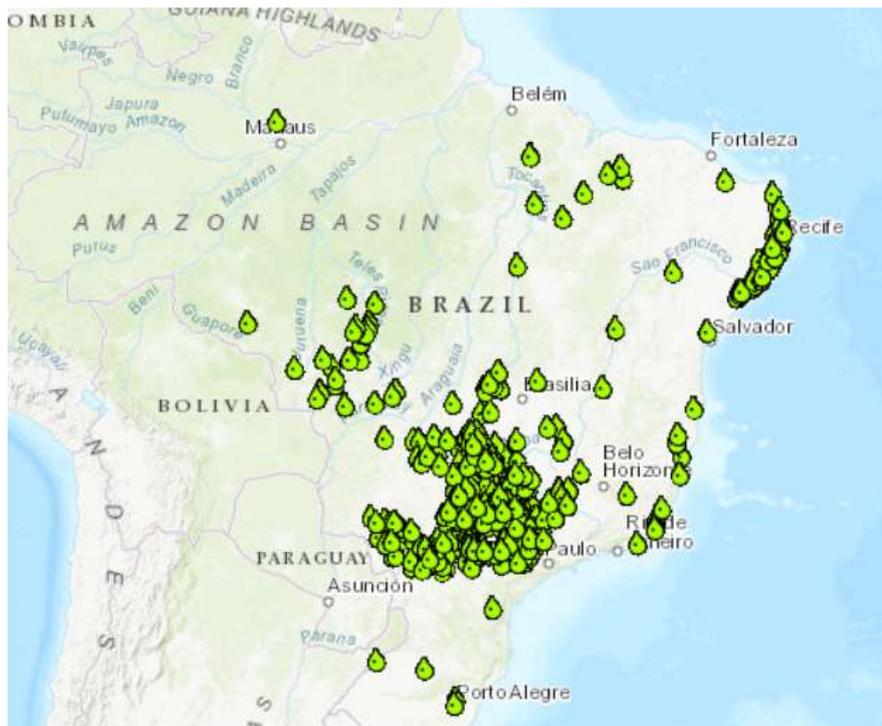


Figura 3 - Distribuição das usinas produtoras de etanol no Brasil em 2023 (EPE, 2024).

Conforme o mapeamento de EPE (2024), as usinas relacionadas à produção de etanol de cana totalizam uma capacidade de produção de 241 milhões m^3/d de etanol, com capacidades anuais de moagem entre 1,5 e 5,5 Mt cana. Das 389 unidades, apenas duas conseguem produzir etanol de 2ª geração (E2G), ou seja, etanol derivado de biomassa lignocelulósica, como o bagaço: Bioflex Agro (São Miguel dos Campos, AL), com capacidade de 228 m^3/d de produção de E2G, e RAIZEN – Costa Pinto (Piracicaba, SP), capaz de produzir 1416 m^3/d de etanol hidratado de ambas as gerações. Em uma perspectiva mundial (ano base de 2022), os dados do Brasil de etanol refletem no posicionamento do país como o 2º maior produtor de etanol (35,6 milhões m^3), ficando atrás dos EUA que produziu 57,5 milhões m^3 etanol, mas o qual deriva principalmente de milho (IEA, 2024). Os dois países juntos respondem por cerca de 85% da produção total de bioetanol. De todo modo, a produção de etanol de cana tende a ser mais eficiente em termos de emissões de gases de efeito estufa, ao se considerar o ciclo de vida agrícola (emprego de diesel e fertilizantes) e industrial (combustíveis industriais) na produção dos biocombustíveis.

Conforme demonstrado pela Figura 4, apenas a cana-de-açúcar (*sugarcane*) possui uma média de emissões por unidade de energia do combustível capaz de atender a regulações mais restritivas, como o RED (*Renewable Energy Directive*) na União Europeia. O etanol de milho, por exemplo, tem um fator de emissão médio de 58 g CO_{2eq}/MJ, impondo dificuldades em produtores ineficientes dentro da regulação que determina que o biocombustível deve possuir um impacto de 50 a 60% inferior do que a referência de uma fonte fóssil (Jeswani et al., 2020). De todo modo, mesmo o setor sucroalcooleiro fica exposto a este risco regulatório e de mercado. Portanto, a busca contínua pela melhoria da eficiência de produção de biocombustíveis é essencial para alcançar menores impactos ambientais relacionados à bioenergia e acessar mercados externos ou mesmo mecanismos de créditos de carbono.

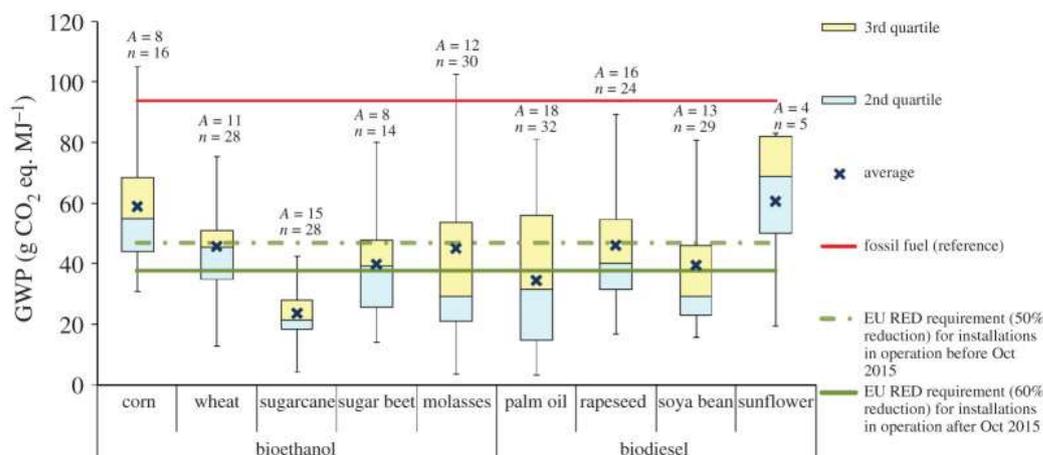


Figura 4 - Impacto de emissões de biocombustíveis derivados de matérias-primas diversas (Jeswani et al., 2020).

1.3. Biodiesel

Dos 7% de participação de outras renováveis na matriz energética brasileira, tem-se que 83,7% deste valor é atribuído a três fontes energéticas: lixo (38,7%), eólica (23,8%) e o biodiesel (21,3%) (EPE, 2023). Da mesma forma como a adição de etanol à gasolina possui sua regulação, o Brasil também regula o percentual de adição de biodiesel no diesel fóssil. Em 2008, o biodiesel compunha 5% v/v da

mistura (B5). A mistura em 2024 foi regulada para conter 14% v/v de biodiesel (B14), havendo metas de se atingir o B25 no longo prazo. Em alguns estados dos EUA, a mistura atualmente é regulada para compor B20 (PODER360, 2023). De fato, há controvérsias acerca do aumento do teor de biodiesel no combustível: embora as propriedades do biodiesel sejam reguladas (Resolução 798/2019) para se assimilar às exigências técnicas gerais dos motores e se aproximar daquelas do diesel tradicional, alguns setores da sociedade recomendam que o limite deveria ser inferior a B10, de modo a evitar problemas operacionais com as máquinas, tais como formação de borra no tanque de combustível e entupimento de bicos de injeção (CULTIVAR, 2023). Todavia, há outros agentes de mercado que endossam e planejam o uso de mistura B100 em frotas dedicadas (GAZETA DIGITAL, 2024).

O Brasil conta com 61 unidades de produção de biodiesel, ilustradas na Figura 5. A localização das fábricas é mais dispersa do que as unidades de produção de etanol, concentrando-se na região Centro-Sul do país.



Figura 5 - Unidades de produção de biodiesel no Brasil em 2023 (EPE, 2024).

O parque possui a capacidade de produção de 35 mil m³/d de biodiesel, sendo a capacidade média das unidades do Brasil igual a 583 m³/d (EPE, 2024). A soja é a principal cultura agrícola utilizada para obtenção do óleo, enquanto o metanol é o principal álcool utilizado na reação de transesterificação. Outras matérias-primas agrícolas utilizadas no país derivam do algodão, milho, sebo bovino, e em algumas fábricas é utilizado o etanol como álcool reagente (Vega et al., 2023).

A produção do Brasil também é representativa mundialmente. Em 2020, o país produziu 6,4 milhões m³, sendo o terceiro maior produtor. Os países com maiores produções são Indonésia (8,0 milhões m³) e EUA (6,8 milhões m³) (EPE, 2022). Portanto, o parque de biodiesel no Brasil tem relevância em termos de volumes de produção de biocombustível, assim como o etanol. A mitigação de emissões do biodiesel se mostra igualmente eficiente. Tomando-se o biodiesel produzido dentro do programa Renovabio (ANP, 2024), a NEEA (nota de eficiência energética e ambiental, ou seja, as emissões evitadas em relação ao diesel tradicional) do biodiesel se encontra em 68,33 g CO_{2eq}/MJ. Por fim, conforme a Figura 4, o biodiesel de soja apresenta uma faixa de emissões em torno de 40 g CO_{2eq}/MJ, sendo favorável até às regulações mais restritivas, como a da Europa (Jeswani et al., 2020).

Assim, de maneira similar ao setor sucroalcooleiro, a produção de biodiesel no Brasil também representa volumes significativos na escala global, além do país deter um programa compulsório de uso de biodiesel na mistura combustível. Em menor escala que o etanol, o biodiesel derivado de diferentes matérias-primas de 1^a geração (soja, palma, algodão, etc.) estão mais suscetíveis a sanções ambientais como demonstrado na Figura 4. Assim, melhorar a eficiência e buscar rotas alternativas de biocombustíveis para descarbonizar máquinas que operam sob ciclo Diesel são bem-vindas para tentar contornar esse problema futuro.

1.4. Microalgas

Uma forma de cultivo de biomassa com elevadas produtividades pode ser realizada através de microalgas. Estima-se que há em torno de 10⁵ espécies de microalgas, destacando-se linhagens de diatomáceas, cianobactérias e algas verdes (Souza *et al.*, 2015). Ao se considerar cultivos autototróficos, as microalgas

possuem uma taxa fotossintética 50 vezes superior aos vegetais terrestres (Suali e Sarbatly, 2012), o que as tornam mais eficientes na conversão de energia luminosa em biomassa (Souza *et al.*, 2015). Além disso, as microalgas apresentam boa adaptabilidade ao meio de cultivo – água fresca, água do mar ou até água de rejeito –, são cultiváveis em terra não-arável, e permitem uma produção de biomassa com maior frequência ao longo do ano (Ahmad *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011; Brasil *et al.*, 2017).

No Brasil, empresas como Embrapa e Petrobras tomaram no passado iniciativas acerca do cultivo e exploração da biomassa de microalgas (Brasil *et al.*, 2017). Por parte das universidades públicas, destaca-se a linha de pesquisa experimentais sobre cultivo e aplicações de microalgas e algas verdes na UFPR, em Curitiba, representando escalas relevantes exploradas atualmente no país (Dias *et al.*, 2023). Dentre as linhagens, destacam-se os gêneros *Chlorella*, *Nannochloropsis* e *Tetrademus* (tipicamente citado como *Scenedesmus*, antes de atualizações taxonômicas) (Costa *et al.*, 2022; Dias *et al.*, 2023).

A Figura 6 demonstra as rotas tecnológicas gerais que são aplicáveis sobre a biomassa de microalgas (Oliveira *et al.*, 2022).



Figura 6 - Conversão de microalgas e produtos finais, adaptado de Oliveira *et al.* (2022).

A exploração das microalgas depende fortemente do escopo do processo que se deseja implementar, o qual deve estar alinhado com a espécie de microalga, sua forma de cultivo (autotrófico, heterotrófico, mixotrófico, associados a reatores apropriados), e também sua composição de macronutrientes (lipídeos, carboidratos e proteínas). Por exemplo, uma cepa apropriada de microalgas, cultivada de modo a maximizar o conteúdo de carboidratos, tende a favorecer o interesse de se produzir bioetanol, enquanto que a otimização das condições de cultivo para maximização de lipídeos possui um escopo mais aderente à produção de biodiesel ou diesel verde. Micronutrientes, tais como carotenóides (luteína, β -caroteno, ...) também podem ser o escopo principal do processo (Oliveira et al., 2022). Ou ainda, a biomassa microalgal pode ter seu escopo voltado para a produção de gás de síntese, criando uma rota focada no provimento de insumos para produção de metanol e amônia, e conseqüentemente abastecer cadeias de produtos químicos de maior valor agregado (Araújo et al., 2015). Assim, o planejamento e concatenação das operações unitárias é essencial para a otimização e aumento da eficiência dos processos (Yin et al., 2020). Todavia, não há ainda a produção de biocombustíveis derivados de microalgas em escala industrial, devido a desafios técnicos e econômicos; as aplicações usuais de microalgas relacionam-se de fato ao tratamento de efluentes (Barros et al., 2022).

A produção de biocombustíveis derivados de microalgas possuem ainda baixo grau de maturidade tecnológico, com um TRL – em inglês, *technology readiness level*, que é uma medida do grau de maturidade tecnológica da tecnologia variável entre 1 (início de investigação científica) e 9 (sistemas comercialmente implementados em escalas razoáveis) – entre 6 e 7 (Rumin et al., 2020). Segundo Rumin et al. (2020), que conduziram análise bibliotécnica sobre as palavras-chaves relacionadas às microalgas, tem-se os termos “lipídeos” e “biodiesel” como sendo tratativas de maior incidência dos trabalhos científicos, ou mesmo a exploração via “digestão anaeróbia” e “biogás”.

Kowalski et al. (2022) resumizam o grau de TRL para diversas tecnologias e formas de produção de biocombustíveis avançados. A Figura 7 demonstra que somente o etanol lignocelulósico encontra-se próximo da escala comercial, enquanto as demais tecnologias concentram-se na fase de protótipo ou demonstração. Em grande parte, essas tecnologias relacionam-se com processos termoquímicos, como a liquefação hidrotérmica, pirólise e a gaseificação.

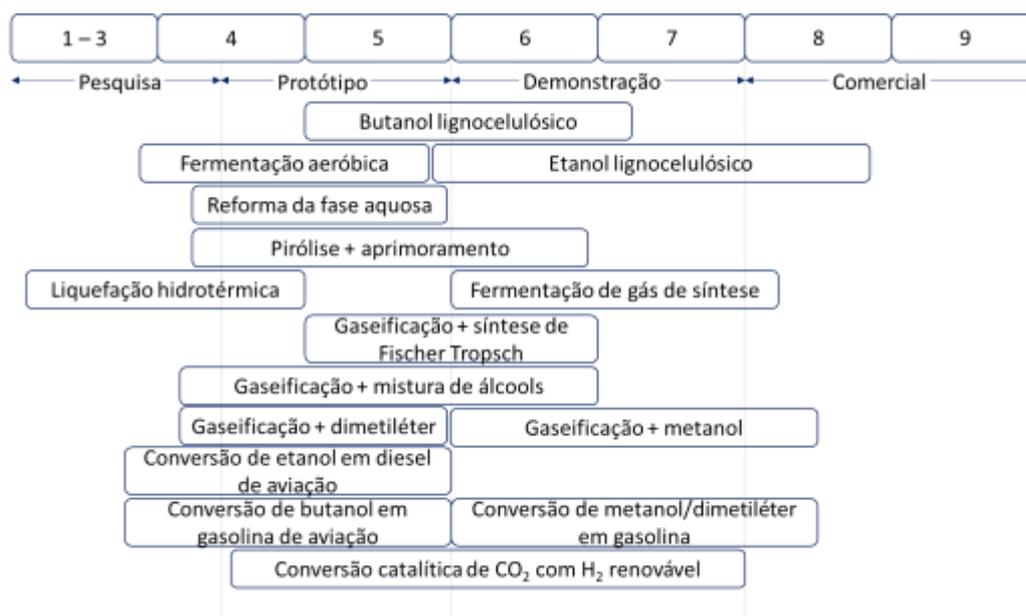


Figura 7 – Grau de maturidade tecnológica de rotas tecnológicas para a exploração de biomassa e produção de biocombustíveis avançados, adaptado de Kowalski et al. (2022).

As rotas classificadas como termoquímicas são comumente empregadas para se produzir biocombustíveis alternativos (alcatrão, óleo, gás sintético) (Xu et al., 2011) ou insumos químicos intermediários (H₂, gás de síntese, frações menores de hidrocarbonetos) (Araújo et al., 2016). As rotas de conversão termoquímica envolvem um controle mais complexo das variáveis de processo (temperatura, pressão, concentração de O₂ no ar, umidade e seus gradientes), sendo necessário um maior ajuste sobre os fenômenos de transporte, cinética reacional, e a termodinâmica, para se produzir biocombustíveis de modo mais padronizado. Assim, um *upgrading* (aprimoramento) ainda deve ser considerado sobre os combustíveis, requerendo novamente uma etapa a ser desenvolvida em termos de pesquisa e desenvolvimento. Não obstante, os processos termoquímicos são válidos de exploração, pois o sucesso em sua maturidade tecnológica é imprescindível para se promover a substituição de fontes fósseis (Brasil et al., 2017; Raheem et al., 2018; Costa et al., 2022).

Em resumo, optar por cultivar microalgas para se produzir biodiesel ou mesmo biogás podem ser estratégias mais favoráveis no curto e médio prazo, visto

que se tratam de biocombustíveis já consolidados no mercado, produzidos via tecnologias de TRL mais elevado.

Tomando-se como referência o cultivo de microalgas ricas em lipídeos, para serem convertidos em biodiesel, a área específica ($m^2.a/kg$ biodiesel) de diversas culturas são comparadas na Figura 8. Tomando-se o caso da soja, que é a cultura típica no Brasil para produção de biodiesel, é necessária uma área 100 vezes maior em relação ao uso de microalgas (Mota et al., 2022).

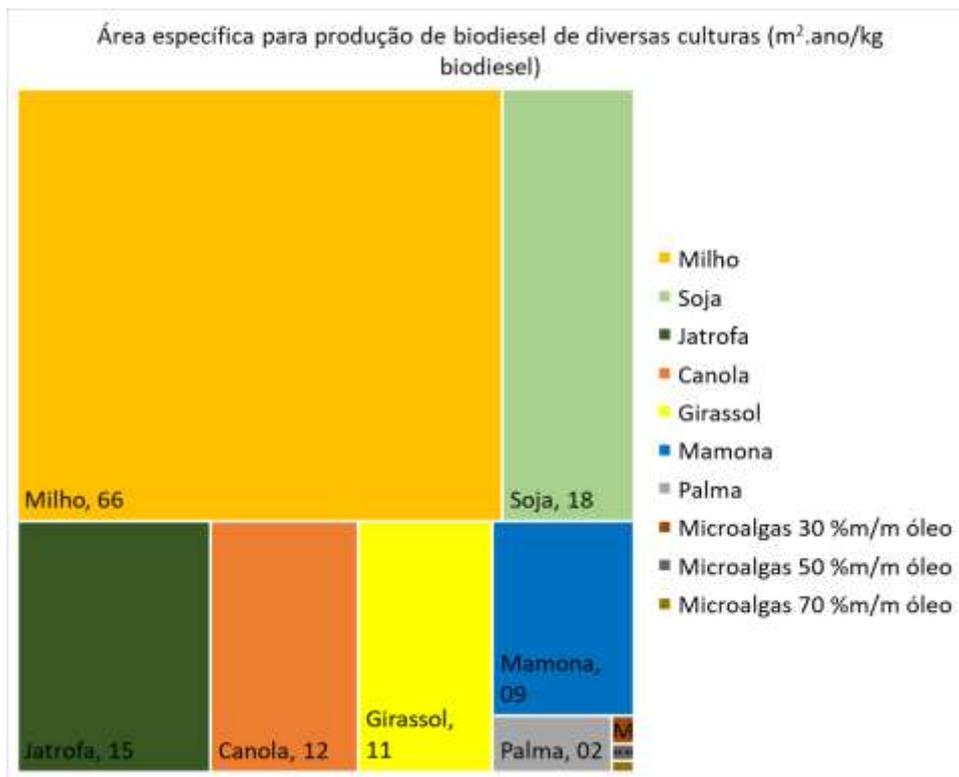


Figura 8 - Área específica para produção de biodiesel de diversas culturas agrícolas e microalgas, elaborado a partir de Mata et al. (2010) e Mota et al. (2022).

Assim, a elevada produtividade das microalgas é extremamente interessante dentro do objetivo de se reduzir a área de cultivo, usando terras não-aráveis, de modo a se evitar impactos relativos à mudança de uso do solo (*land use change*), que tende a ser um dos impactos ambientais mais polêmicos (EC, 2012).

Apesar das vantagens citadas, os principais obstáculos técnicos e econômicos relacionados às microalgas dizem respeito a sua elevada umidade e microestrutura, que exigem elevados dispêndios energéticos na forma de calor e trabalho para se

refinar a biomassa. No caso de cultivos autotróficos, a disponibilidade de CO₂ sob baixo custo também é importante para a viabilidade de uma planta de exploração e processamento de microalgas. A Figura 9 demonstra o resultado de uma estimativa econômica realizada por Slade e Bauen (2013) para o cultivo de microalgas em lagoas de 400 ha, sob diferentes taxas de crescimento (10 e 20 g/(m².d)) e dias de operação do sistema.

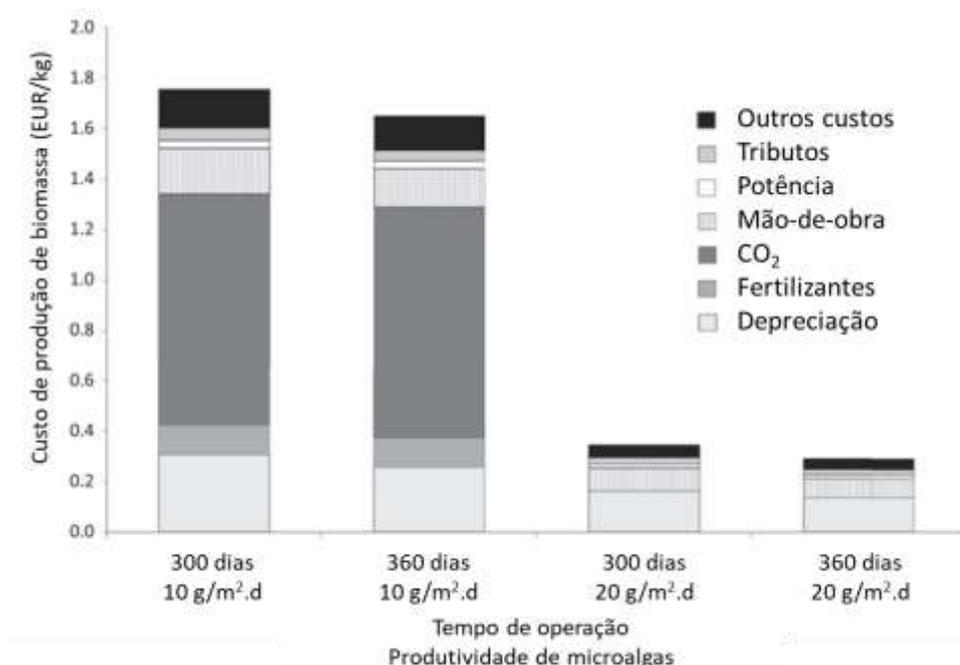


Figura 9 - Custos de produção de microalgas cultivadas em lagoas, adaptado de Slade e Bauen (2013).

Os autores consideram que o CO₂ deveria ser comprado a preço de mercado (157 EUR/t CO₂), e ressaltaram que a mitigação desse custo poderia levar a uma redução de 50% do custo de produção. Nestes cenários em que o custo de compra do CO₂ pode ser evitado, a principal componente de custos diretos acaba sendo a depreciação, que está relacionada ao custo de capital da lagoa.

Um exemplo de mitigação do custo de CO₂ (uso de gás de exaustão de termelétrica) foi abordado por Tercero et al. (2014), que realizaram a modelagem econômica da performance de uma planta dedicada de produção de biodiesel de microalgas, encontrando um preço de competitividade de 5,57 USD/L para uma

taxa anual de desconto de 10%, compreendendo um patamar superior a 1,03 USD/L para o preço do diesel tomado como referência no estudo. Em suma, mesmo mitigando os custos do CO₂, os investimentos em CAPEX (44,68 milhões USD) e OPEX (4,80 milhões USD) do design de cultivo e processamento de microalgas ainda compõem parcelas relevantes para a viabilidade econômica do produto.

Por sua vez, a integração com o setor sucroalcooleiro tem potencial de mitigar esse OPEX, devido aos excedentes energéticos do sistema de cogeração. As propostas de Zewdie e Ali (2020) e Coelho et al. (2021) estabeleceram preços de venda do biodiesel de microalgas em torno de 2,20 e 2,35 USD/L, em um projeto de integração ao setor sucroalcooleiro e aproveitando coprodutos como os restos de microalgas. Assim, mitigando-se o OPEX, custos de utilidades e insumos, e considerando receitas complementares, o CAPEX ainda permanece como um dos principais componentes de custos em biorefinarias de microalgas.

Em outras palavras, a viabilidade técnica, econômica e ambiental depende do aproveitamento de substratos (CO₂, efluentes aquosos) de efluentes industriais, da contemplação de espaços capazes de comportar regimes de cultivo menos complexos, e do uso de rejeitos energéticos derivados de fontes renováveis para se evitar o ônus econômico e ambiental de se recorrer a fontes fósseis. Portanto, embora fazendas de microalgas por si só tendem a ser inviáveis, a sua integração a outros processos, capazes de fornecer os insumos citados, pode alavancar de maneira relevante a eficiência energética e ambiental do sistema como um todo.

1.5. Aplicação do conceito de biorefinaria

Biorefinaria é o conceito associado ao aproveitamento de biomassa, incluindo o reaproveitamento de resíduos para produção de bens de maior valor agregado, como químicos, combustíveis, lubrificantes, polímeros, fertilizantes, eletricidade, alimentos ou nutrientes. Os produtos podem se tratar de inovações sustentáveis para a sociedade, ou ainda, substitutos de produtos vigentes, os quais derivam de cadeias causadoras de impactos negativos ao meio ambiente (Budzianowski e Postawa, 2016; Raheem *et al.*, 2018).

A integração total da cadeia produtiva visa a redução de desperdícios, poluição, custos de capital e operacionais, possibilitando a viabilidade técnico-

econômica e incrementando o viés de sustentabilidade da refinaria. Itália, Brasil e EUA são exemplos de países com aderência ao conceito de biorefinaria, visto que possuem indústrias que reaproveitam, por exemplo, matérias-primas lignocelulósicas, como bagaço e palha, no processo industrial (Brasil *et al.*, 2017).

Conforme apresentado, o biodiesel de microalgas é atualmente pouco viável pela perspectiva econômica, além de demandar elevados dispêndios energéticos que comprometem o balanço energético de um processo produtivo isolado (Dias *et al.*, 2023). Brasil *et al.* (2017) revisou que o custo de produção de biodiesel de microalgas – a depender da tecnologia de cultivo, do processamento da biomassa, e da alocação econômica de coprodutos – varia entre 33 e 330 USD/L, sendo significativamente superior ao valor de 1 USD/L (câmbio de 3,30 BRL/USD), que foi o preço estimado para o diesel em São Paulo (ANP, 2024).

O setor sucroalcooleiro, por exemplo, possui excedentes de bioenergia e CO₂ biogênico sob elevadas concentrações (queima do bagaço, fermentação de açúcares), capazes de fomentar uma planta de cultivo e processamento de microalgas, compondo assim uma biorefinaria (Santana *et al.*, 2017; Raheem *et al.*, 2018). Ainda, essa sinergia permite alavancar o conceito de BECCS (*Bioenergy with Carbon Capture and Storage*), já explorado pelo setor produtivo de etanol e energia elétrica a partir da biomassa da cana (IEA, 2024). Uma perspectiva promissora acerca desta integração é apresentada, segundo a avaliação de ciclo de vida (ACV) de Souza *et al.* (2015). Os autores compararam que a geração de gases de efeito estufa (GEE) na indústria sucroalcooleira tradicional poderia ser reduzida de 23,5 para 21 g CO_{2eq}/MJ de etanol hidratado produzido, quando o processo é integrado à produção de biodiesel 3G, aproveitando-se CO₂ da fermentação e glicerina como substratos, e produzindo-se biodiesel para deslocar o uso de óleo diesel fóssil nas atividades agrícolas.

Por fim, vale salientar que o conceito de biorefinaria, em uma visão mais restrita, envolve a produção de bens de maior valor agregado (bioprodutos) do que biocombustíveis que possuem valores econômicos mais característicos de commodities básicas. Todavia, induzir a produção de microalgas suportado por processos de produção mais simples, de modo a se consolidar a escala industrial, pode ser um pontapé inicial para que, futuramente, a biorefinaria evolua a ponto de se explorar na prática outras formas de se agregar valor sobre a biomassa.

Como visto anteriormente, os biocombustíveis detêm um papel relevante para a transição energética, o Brasil possui um domínio amplo na produção eficiente de etanol de cana, e o cultivo e processamento isolado da biomassa microalgas têm potencial, mas que quando conduzidos através de projetos dedicados, tendem a ser inviáveis. Uma biorefinaria integrando estas duas cadeias produtivas é uma forma promissora de se aumentar a eficiência do setor sucroalcooleiro, segundo já tratado por diversos trabalhos, cujos escopos cobriram aspectos particulares dentro do espectro 4E (energético, exergético, ambiental e econômico) de configurações com arrojados tecnológicos diversos.

1.6. Objetivo

O objetivo deste trabalho é implementar uma metodologia para avaliar o desempenho, sob todo o espectro 4E, de biorefinarias que integram rejeitos (resíduos e energia excedente) do setor sucroalcooleiro ao cultivo e processamento de microalgas por rota seca. De forma original, as configurações simuladas atêm-se a tecnologias de elevada maturidade tecnológica e já sendo adotadas pelo setor do etanol de cana no Brasil (digestão anaeróbia de resíduos, hidrólise enzimática, e emprego da palha na cogeração), e focando em um esquema *Biomass-to-Liquids* (BtM). Ou seja, busca-se maximizar a escala de produção de combustíveis líquidos (biodiesel 3G e etanol 1G2G) de elevada densidade energética e com mercado consolidado no país, através do uso local do biogás na cogeração e reciclagem do CO₂ biogênico para cultivo autotrófico. Para tanto, os seguintes objetivos específicos são destacados:

- Simular, no software Aspen Hysys v 8.8, e caracterizar as escalas de três configurações de biorefinarias – nomeadas como simples, avançada e arrojada –, de modo que as configurações mais simples permitam diagnosticar os fluxos materiais, energéticos e exergéticos que podem ser alvo de avanços na modelagem das configurações mais avançadas;
- Determinar as condições de contorno que mantêm o atributo da autossuficiência energética para as configurações avançadas (biorefinarias avançada e arrojada);

- Quantificar a eficiência exergética do sistema e subsistemas, e identificar os principais fluxos de exergia com potencial de aproveitamento;
- Calcular indicadores 4E para as configurações adotadas, e quantificar estatisticamente os efeitos que variáveis significativas (designação de etanol para a produção de etanol anidro, alocação do bagaço para cogeração ou hidrólise, eficiência de biofixação e teor de lipídeos das microalgas) promovem sobre estas respostas, através de metodologias de Planejamento de Experimentos, além de se reportar superfícies de respostas robustas capazes de prever os indicadores com precisão;
- Conduzir uma otimização sobre as superfícies de respostas de indicadores 4E, de modo a se determinar as coordenadas críticas para a performance da biorefinaria;
- Avaliar a viabilidade econômica de forma probabilística e estocástica de casos relevantes das biorefinarias avançada e arrojada, através de simulações de Monte Carlo, para se determinar suas resiliências econômicas.
- Realizar uma análise multicritério, baseada na desejabilidade global, como forma de se verificar regiões isodesejáveis frente às variáveis avaliadas no Planejamento de Experimentos.

1.7. Estrutura do trabalho

O capítulo 1 compõe a introdução apresentada, em que foram destacados: o avanço da transição energética; o papel da biomassa nesse contexto; o estado da arte dos biocombustíveis no Brasil; uma visão geral da prospecção tecnológica e desafios inerentes à exploração de microalgas; a promoção do conceito de biorefinaria junto às oportunidades no setor sucroalcooleiro; e o estabelecimento dos objetivos deste trabalho após tais motivações.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, que disserta sobre o estado da arte, performance e operações da indústria do etanol de cana no Brasil, bem como as prospecções tecnológicas desenvolvidas sobre a exploração do bagaço, palha, e biogás de resíduos. Em seguida, são apresentadas as tecnologias e rotas de

exploração de microalgas: formas de cultivo, e o processamento da biomassa em biocombustíveis. Ênfase é dada à rota seca (desidratação severa da biomassa antes de seu refino) e na produção de biodiesel e biogás, por se tratarem de soluções de maior TRL.

O capítulo 3 estabelece os fundamentos teóricos, com os conceitos aplicados no desenvolvimento do trabalho, relevantes para a realização da análise 4E. Assim, são apresentados os balanços de grandezas físicas, incluindo o conceito de exergia; aspectos relacionados a avaliações de ciclo de vida; viabilidade econômica de projetos de engenharia, considerando abordagens clássicas e probabilísticas; e a ciência de planejamento de experimentos.

O capítulo 4 descreve os cenários e simulações implementadas em Aspen Hysys, além de definir os indicadores 4E utilizados dentro dos objetivos ressaltados para as biorefinarias simples, avançada e arrojada. Em especial, a metodologia econômica é descrita levando em conta a validação dos valores em relação às referências bibliográficas e da indústria. Define-se também os tipos de planejamentos de experimentos, variáveis analisadas, rotinas de otimização, e análise multicritério.

O capítulo 5 discute os resultados das biorefinarias, levando em consideração a relevância das escalas de produção e diagnósticos técnico-econômicos e ambientais das configurações modeladas. Inclui-se também a avaliação probabilística e estocástica de casos particulares, a relevância de impactos de variáveis sobre os indicadores 4E, bem como a otimização de superfícies de respostas sob uma análise multicritério.

O capítulo 6 conclui o trabalho, indicando-se o atingimento dos objetivos estabelecidos com os principais resultados, recomendações para o setor sucroalcooleiro quanto aos projetos avaliados, e propostas de trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. A indústria do etanol de cana: bioenergia vigente e emergente

2.1.1. Fase agrícola da cana-de-açúcar

O ciclo da cana-de-açúcar usualmente leva 6 anos, visto que a planta consiste de uma cultura semiperene. Isto é, a cana é plantada uma vez (cana planta), para depois ser cortada mais 4 vezes (cana soca) após o 1º corte da cana planta (Macedo, 2008). A cana planta, que pode ser de 12 ou 18 meses, detém um rendimento entre 77 a 113 t/ha, regredindo em produtividade ano a ano nas colheitas da cana soca (ex: 90, 78, 71 e 67 t/ha) (NOVACANA, 2024). Esgotada a quantidade de cortes da cultura, o solo deve ser manejado e preparado para uma nova cana planta. O rendimento médio das culturas de cana no Brasil desde 2007-2023 foi de 74,5 t/ha, acompanhado de um aumento expressivo do grau de mecanização (Figura 10).

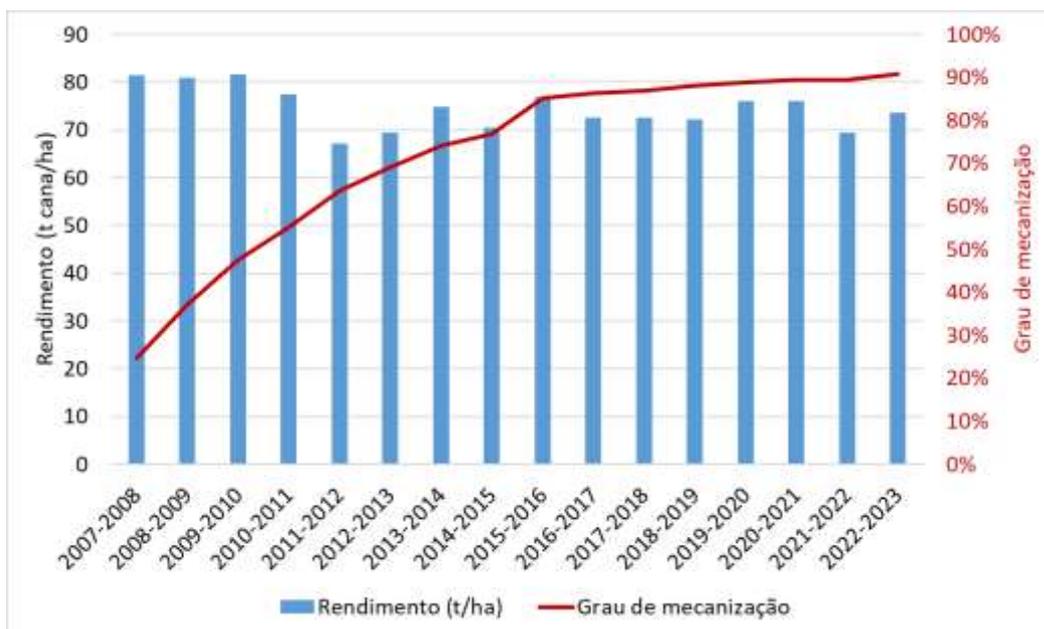


Figura 10 - Rendimento das safras de cana e avanço no grau de mecanização no Brasil, elaborado a partir de UNICA (2024).

Assim como qualquer cultura agrícola, a produtividade da planta depende de diversas variáveis agrônômicas, relacionadas às questões de clima, solo, pluviosidade, sinergia da espécie de cana com as condições locais, forma de cultivo,

compactação do solo, fertilização pré-plantio ou durante plantio, dentre outras (Díaz, 2011). A Resolução 758/2018 da ANP (ANP, 2018), no âmbito do Renovabio, estabeleceu valores típicos de insumos relacionados à cana-de-açúcar, assim como valores extremos que podem ser utilizados no programa, na ausência de dados do produtor agrícola, para fins de se penalizar a nota de eficiência energética e ambiental (Tabela 1).

Tabela 1 - Insumos específicos utilizados nas etapas agrícolas de produção de cana (ANP, 2018).

Parâmetro	Valor Típico	Valor Penalizado
Área queimada	18%	100%
Calcário Calcítico ou Dolomítico	5,79 kg/t cana	12,00 kg/t cana
Gesso Agrícola	2,79 kg/t cana	5,00 kg/t cana
Fertilizantes Sintéticos Nitrogenados	1,11 kg N/t cana	2,00 kg N/t cana
Fertilizantes Sintéticos Fosfatados	0,44 kg P ₂ O ₅ /t cana	1,00kg P ₂ O ₅ /t cana
Fertilizantes Sintéticos Potássicos	1,35 kg K ₂ O/t cana	2,00kg K ₂ O/t cana
Fertilizantes Orgânicos Nitrogenados - Vinhaça	440,2 L/t cana	1000,0L/t cana
Concentração de nitrogênio na vinhaça	0,38 g N/L	0,38 g N/L
Fertilizantes Orgânicos Nitrogenados - Torta de Filtro	30,6 kg /t cana	42,8 kg /t cana
Concentração de nitrogênio na torta de filtro	2,80 g N/kg	2,80 g N/kg
Fertilizantes Orgânicos Nitrogenados - Cinzas	7,2 kg /t cana	10,1 kg /t cana
Combustíveis (Diesel B10)	3,18 L/t cana	6,00 L/t cana

A forma de colheita manual predominou até 2010, em que usualmente se pratica as queimas das folhas da cana. Essa prática permitia uma maior produtividade e economicidade do trabalho manual ao eliminar a biomassa vegetal e facilitar a coleta dos colmos, onde reside o suco rico em açúcares entranhado com o bagaço. Além disso, a queima contribuía para o controle de pragas e estimulava o crescimento da próxima safra. Contudo, a queima não controlada da biomassa contribuía significativamente para geração de poluição atmosférica, devido a emissões de óxidos de nitrogênio e material particulado, perda da qualidade dos açúcares na cana a ser colhida, e danificação das condições do solo (Liu et al., 2023). Assim, o setor veio avançando no caminho da mecanização das atividades agrícolas. A colheita, especificamente, geralmente é conduzida por uma máquina que corta o colmo próximo ao solo e o ponteiro no topo, pica a planta em toletes, e ventila as partículas vegetais (folhas em geral) para o campo. Os caminhões levam a cana-de-açúcar para a usina, enquanto a biomassa residual deixada no campo,

denominada palha, pode contribuir para a fertilização e proteção do solo (Aquino et al., 2017).

Embora a mecanização tenha alcançado os benefícios citados, este modelo proporcionou aumento da necessidade de investimento para compra dos maquinários e veículos, e gerou necessidades de planejamento das operações agrícolas de modo a se reduzir os efeitos do maquinário sobre a compactação do solo. Além do aumento de custos de investimento e novos problemas técnicos e agronômicos, a mecanização sendo movida a óleo diesel (0,83 a 3,45 L diesel/cana) aumenta os custos operacionais da fase agrícola e proporciona os principais focos de emissões de CO₂, seguidos do emprego de fertilizantes sintéticos e agroquímicos relevantes para a alta produtividade do canavial (Macedo et al., 2008; Cardoso et al., 2013; Souza et al., 2015).

2.1.2. Extração do caldo de cana e a produção do etanol 1G

A cana-de-açúcar colhida na fase agrícola chega no complexo industrial transportada por caminhões. Assim, as primeiras etapas no processamento da cana envolvem a limpeza e preparo da biomassa, que consiste não apenas dos colmos, mas também de impurezas vegetais (resíduos agrícolas como folhas, de baixa densidade) e minerais (terra colhida durante a coleta da cana). Após uma limpeza à seco, para se evitar perdas de açúcares por dissolução em água, a moagem da cana é realizada, de modo a uniformizar o material e romper suas fibras. A moagem é feita por uma série de moinhos, com rolos de compressão, havendo assim a extração do caldo e separação das fibras em diversas etapas. Nas fases finais, água morna de embebição é utilizada para aumentar a recuperação de açúcares retidos nas fibras (Dias et al., 2015). Um consumo significativo de energia do complexo industrial ocorre nestas etapas de processamento da biomassa bruta, envolvendo o uso de vapor para produzir uma potência mecânica de 16 kWh/t cana processada (Carpio et al., 2017).

O caldo extraído é rico em partículas de biomassa e deve ser tratado de modo a se ajustar suas propriedades físico-químicas. Algumas etapas no tratamento do caldo são a filtragem, decantação, calagem, adição de polímeros para a coagulação de partículas, e centrifugação (Palacios-Bereche, 2011; Dias et al., 2015). Ao final do tratamento, tem-se o caldo clarificado compondo a corrente de produto principal,

e a torta filtro (de 10 a 60 kg torta/t cana, dependendo da qualidade da cana e do tratamento empregado sobre o caldo), que é um resíduo contendo carga orgânica e minerais, derivados do lodo produzido do tratamento do caldo e de fibras de bagaço (Palacios-Bereche, 2011; Alves et al., 2017).

O caldo tratado passa então por uma etapa de concentração. A concentração usualmente é conduzida por evaporadores (Dias et al., 2015). Como é uma etapa de dispêndio energético relevante na usina, o planejamento do processo de concentração é importante para a eficiência energética e economicidade dos produtos. Em geral, simulações consideram a utilização de evaporadores de múltiplos efeitos (ex: 5 estágios) para realizar a concentração do caldo (Palacios-Bereche et al., 2013; Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020). O caldo concentrado (ex: 22% m/m de açúcares) pode ser esterilizado para fins de se eliminar microorganismos capazes de competir com o processo bioquímico desejado na etapa de fermentação.

A fermentação é conduzida utilizando-se leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*), que são capazes de converter açúcares (sacarose, glicose e frutose) em etanol e CO₂. A temperatura de reação é controlada entre 30 a 34°C, e a concentração final de etanol tende a não ultrapassar a concentração de 10% v/v, de modo a se otimizar o ambiente para a atividade dos microorganismos. O vinho (caldo fermentado) produzido é centrifugado para se obter a fração líquida rica em etanol e se recuperar o levedo, que é tratado e reutilizado em reatores de fermentação. O efluente gasoso (rico em CO₂) pode ser lavado (absorção com água), aumentando-se a recuperação de etanol volatilizado na fase gasosa.

O processo de destilação é aplicado sobre o vinho, recuperando-se o etanol e produzindo-se vinhaça como resíduo colateral. A destilação do etanol envolve torres complexas diante da natureza azeotrópica que a mistura etanol e água formam (Dias et al., 2015; Castiñeiras-Filho, 2020). A vinhaça é produzida sob uma relação variável de 10 – 15 L de vinhaça/L de etanol (Purwanta et al., 2022), sendo utilizada na fertirrigação para fornecer nutrientes ao solo (Christofolletti et al., 2013). Por sua vez, o etanol hidratado produzido (93% m/m) já é um biocombustível apto para o abastecimento de veículos. Para fins de se compor uma mistura combustível entre etanol e gasolina, o etanol hidratado deve passar por processos de desidratação para se produzir etanol anidro (99,3%).

O método típico de produção de etanol anidro envolve o uso de destilação azeotrópica heterogênea com ciclohexano, solvente que substituiu o uso de benzeno nos anos 1990. A partir do ano de 2001, a destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG) passou a ser adotada por determinadas plantas, trazendo benefícios ambientais, de segurança e economias de energia sob a forma de vapor (Dias et al., 2015).

As demandas energéticas (vapor e energia elétrica) da produção de etanol 1G são praticamente atendidas pelo uso da cogeração do bagaço, havendo um excedente de bagaço excedente da ordem de 5 a 10% do bagaço total (Macedo, 2008). Além do consumo de potência mecânica de 16 kWh/t cana previsto na moagem, tipicamente a potência elétrica demandada pela planta é de 12 kWh/t (Carpio et al. 2017; Palacios-Bereche et al., 2013). O excedente de energia elétrica varia entre 0 e 10 kWh/t cana, contudo este valor é típico ao se considerar ciclos de potência de baixa eficiência, operando à baixa pressão (boilers à pressão de 22 bar) (Macedo, 2008; Seabra et al., 2011); a consideração de ciclos de potência modernos e o uso de todo o bagaço disponível podem elevar a produção de bioeletricidade para 60 kWh/t cana (Seabra, 2011).

A Tabela 2 sumariza os resultados encontrados em simulações ou avaliações de plantas de etanol de cana, sendo estes comparados com faixas ou valores médios esperados pela indústria (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020).

Tabela 2 - Expectativa de resultados para plantas de etanol 1G (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020).

Indicador	Castiñeiras-Filho e Pradelle (2020)	Palacios-Bereche (2011)	Dias (2008)	Ortiz (2019)	Carpio e Souza (2017)	Faixas e médias
Etanol (L/t cana)	85,31	87,03	80,68	83,9	-	85 (Leite, 2009)
Vinhaça (L/L etanol)	11,08	9,86	7,96	8,27	-	12-14 (Dias, 2015); 12-15 (Leite, 2009)
Bagaço disponível (kg/t cana)	269,35	276,6	239,15	271,3	250	240-280 (Leite, 2009)
Consumo específico de vapor (kg/t cana)	552,79	500,9	-	739	450	500-580 (Seabra, 2008)
Consumo específico de vapor na destilação (kg/L etanol)	3,33	2,83	2,21	-	-	3,0-3,5 (Leite, 2009)
Excedente de energia elétrica (kWh/t cana)	60,91	42,3	-	168	74,9	60 (Seabra, 2011)

Conforme demonstrado, o rendimento de uma planta de etanol típica corresponde a 85 L etanol/t cana, havendo variabilidade no bagaço disponível (240 – 280 kg bagaço/t cana). A geração de energia elétrica nos diferentes trabalhos é variável, conforme as premissas e condições operacionais adotadas para os ciclos de cogeração, composição e propriedades da biomassa considerada como combustível para cogeração, além da eventual consideração de uso da palha no sistema, prática que é incomum na indústria devido a questões técnicas (Furtado, 2023; Palacios-Bereche, 2011).

2.1.3. O bagaço de cana: uso na cogeração e como matéria-prima para etanol 2G

O bagaço de cana obtido na moagem da cana é um subproduto relevante obtido na usina, pois atualmente é capaz de abastecer o sistema de cogeração, evitando a introdução de fontes fósseis de energia na etapa industrial de processamento da cana em etanol. A cogeração padrão das plantas brasileiras compreendem condições operacionais de pressão e temperatura para o vapor vivo (estado termodinâmico do vapor superaquecido) tais como 22 bar/300°C e 65 bar/480°C (Palacios-Bereche, 2011). Embora a condição típica de 65bar/480°C seja amplamente modelada (Castiñeiras-Filho, 2020; Carpio e Souza, 2017; Palacios-Bereche, 2018), condições operacionais mais arrojadas, tais como 90-100bar/500-530°C (Singh, 2019; Palacios-Bereche et al., 2015), também podem ser consideradas para se incrementar a produção e eficiência de produção de energia elétrica. O poder calorífico do bagaço usualmente compreende-se entre 6-8 MJ/kg, a depender da composição de fibras (celulose, hemicelulose e lignina), sendo uma biomassa com 50% m/m de umidade (Furtado, 2023; Castiñeiras-Filho, 2020; Carpio e Souza, 2017).

Conforme revisado por Osaki e Selegim Jr. (2017) para um estudo de cogeração com bagaço, o teor de fibras do material lignocelulósico pode ser bastante variável, podendo compreender faixas (base seca) de 32-48% m/m para celulose (17,5 MJ/kg em termos de poder calorífico superior, PCS), 27-32% m/m para hemicelulose (17,28 MJ/kg), e 19-24% m/m para lignina (25,26 MJ/kg). Assim, segundo a composição de fibras, umidade, impurezas minerais e cinzas, o poder calorífico é variável e favorecido pelo teor de lignina.

Embora na prática a biomassa é introduzida integralmente na fornalha, algumas das frações de fibras possuem usos químicos e valores econômicos em potencial, se possível o tratamento e fracionamento da biomassa (Menezes, 2015). O exemplo prático e que vem ganhando escala comercial é o tratamento e hidrólise enzimática aplicados sobre o bagaço, de modo converter a celulose em açúcares fermentescíveis, e, posteriormente, em etanol 2G (Bechara et al., 2018).

Existem diversas propostas para se conduzir o pré-tratamento e a hidrólise enzimática das fibras (Canilha et al., 2012). Uma das formas de se processar o bagaço é através da explosão à vapor com ácido, que é capaz de romper a estrutura fibrosa e tornar as moléculas mais acessíveis ao processo de hidrólise enzimática (Carvalho et al., 2020; Palacios-Bereche, 2013). Na hidrólise enzimática os oligossacarídeos, ou seja, celulose e hemicelulose, são convertidos em açúcares menores, obtendo-se hexoses e pentoses, respectivamente (Dias, 2008). A fração de hexoses pode ser fermentada em etanol, através da *Saccharomyces cerevisiae* já utilizada no processo de etanol 1G. Como resíduos colaterais do aproveitamento do bagaço nesta rota tecnológica, tem-se o liquor de pentoses e a torta de lignina.

O liquor de pentoses possui um rendimento e composição bastante variável: Mariano et al. (2013) estimaram a obtenção de 0,95 m³ liquor/t biomassa hidrolisada com 12 kg/m³ de açúcares; Palacios-Bereche et al. (2013) indicam como resultado a formação de 8,5 m³/t bagaço hidrolisado; Dias (2008) infere um rendimento 1,6 m³ liquor/t bagaço com 9kg/m³ de açúcares. A variabilidade na produção e concentração de açúcares depende justamente do tipo de biomassa e processos utilizados (Lima, 2020). O liquor de pentoses não é assimilável pelas leveduras tipicamente utilizadas na indústria do etanol. Assim, embora sejam açúcares fermentescíveis e sejam considerados em simulações de exploração do potencial de produção de etanol no setor sucroalcooleiro (Ortiz et al., 2019), deve-se recorrer a outros processos bioquímicos para se conseguir produzir bioetanol, através de outros microorganismos (ex: *Pichia stipitis*) (Furlan et al., 2012). Considerando menores rigores tecnológicos, a produção de biogás a partir do liquor de pentoses pode ser conduzida (Palacios-Bereche, 2013; Lima, 2020), ao se tratar de um efluente de elevada carga orgânica, com similaridades para se implementar sua biodigestão em condições similares a da vinhaça, resíduo o qual já vem sem explorado pelo setor nesta aplicação.

A fração de lignina por sua vez tende a ter um uso dedicado para a combustão (Osaki e Selegli Jr., 2017), visto que é um material não degradável (Janke et al., 2015). Diante da possibilidade de usos mutuamente exclusivos do bagaço para se produzir etanol ou queimá-lo para fins de cogeração, a energia adicional para realização da hidrólise enzimática e a redução da disponibilidade de biomassa do bagaço para fins combustíveis pode ser mitigada justamente pelo aproveitamento da torta de lignina no sistema de cogeração; todavia, as limitações técnicas e qualificação do uso da torta de lignina em fornalhas ainda deve ser investigado (Palacios-Bereche, 2011). Efetivamente, a quantidade do resíduo depende da fração de lignina na biomassa original e da eficiência dos processos de separação, sendo reportadas em simulações rendimentos de 318 (Carvalho et al., 2020) ou 455 kg torta de lignina/t bagaço destinado para hidrólise, em base úmida (Palacios-Bereche et al., 2017). Ainda, a torta de lignina é produzida com uma umidade de 70% m/m, sendo necessário secar a biomassa para favorecer sua queima. Assim, com um dispêndio de potência elétrica de 56,09 kWh/kg de torta de lignina seca (Palacios-Bereche et al., 2017), obtém-se uma torta de lignina com 50% m/m, sendo o PCI variável entre 6,4 (Carvalho et al., 2017) e 8,3 MJ/kg (Palacios-Bereche et al., 2011). Portanto, o aproveitamento da torta de lignina contribui para o balanço energético da planta, visto que o material preserva de 30 – 50% do PCI do bagaço introduzido na hidrólise enzimática.

Existem outras aplicações mais nobres para o aproveitamento das frações do bagaço em produtos químicos (butanol, xilitol, hidrogênio, xilo-oligômeros) (Furlan et al., 2012; Mariano et al., 2013) ou energéticos (biogás, pirólise, gaseificação) (Furtado, 2023). Contudo buscou-se evidenciar a rota do etanol 2G, diante das promoções de escalas comerciais sendo apresentadas pelas usinas Costa Pinto e Bioflex Agro (EPE, 2022). Assim, o uso do bagaço para produção de etanol 2G permite incrementar a produção do principal biocombustível do setor, sob rendimentos que norteiam 71 L etanol/t bagaço (Castiñeiras-Filho, 2020) quando explorada somente a fração de hexoses, e havendo perspectivas de se atingir rendimentos 167,5 L etanol/t bagaço (Carpio e Souza, 2017) a depender da eficiência da hidrólise enzimática, da contemplação de etanol 2G de pentoses, ou mesmo da viabilidade de aproveitamento de outros materiais lignocelulósicos, tal como a palha da cana (Ortiz et al., 2019).

2.1.4. Aproveitamento da palha da cana-de-açúcar

A palha da cana-de-açúcar é a nomenclatura usualmente designada à matéria orgânica deixada no campo agrícola, composta pelas pontas e folhas da cana-de-açúcar. Na colheita mecanizada, por exemplo, é de interesse a colheita dedicada dos colmos da cana de açúcar. Assim, à medida que a cana é colhida (pontas e folhas são cortadas, e os colmos são picotados em toletes a serem carregados nos caminhões que os transportam até a usina), a biomassa residual é deixada no solo, ressecando no período de dias. Em geral, o rendimento de resíduo equivale a 140kg kg/t cana (Palacios-Bereche et al., 2013; Sampaio et al., 2019). Desta forma, os ativos logísticos são alocados apenas para a maximização da colheita do produto agrícola de interesse. Fora esta justificativa econômica, a palha é benéfica para proteger e preservar a saúde do solo, contribuindo para o desenvolvimento e rendimentos das próximas safras de cana-de-açúcar (Aquino et al., 2017). Visto que o material resseca naturalmente, atingindo umidade de 15-30% m/m, a biomassa passa a deter elevada densidade energética (ex: 14 MJ/kg) (Sampaio et al., 2019), emergindo o interesse de empreendimentos dedicados a coletar o material e utilizá-lo em sistemas de cogeração na usina.

Um exemplo de sistema técnico e logístico investigado nesta linha é a coleta dedicada da palha por enfardamento (*baling*) (Cardoso et al., 2013; Carvalho et al., 2017). Neste modelo, veículos especializados são utilizados para agrupar a palha espalhada no campo (enleiramento), empacotá-la, e transbordá-la para caminhões, os quais seguem para a fábrica (Cardoso et al., 2013), havendo um consumo de diesel em torno de 5 L/t palha (Carvalho et al., 2017).

Em geral, a coleta de 50% da palha apresenta-se operacionalmente viável (Okuno et al., 2019) e favorável ao desenvolvimento agrônômico da safra seguinte (Aquino et al., 2017). Pelo lado econômico, Sampaio et al. (2019) determinou taxas internas de retorno entre 27 a 31% para projetos de cogeração utilizando a palha, para preços de energia elétrica a R\$ 200/MWh, o que justifica a operação de colher a palha e utilizá-la na geração elétrica.

Embora diversos trabalhos considerem o uso da palha para aplicações de cogeração, seja na otimização dos sistemas energéticos (Bechara et al., 2017) ou em aplicações de biorefinarias (Ortiz et al., 2019; Albarelli et al., 2018), as usinas brasileiras ainda não exploram de maneira relevante tal aproveitamento em escala

comercial. Pelo lado técnico-operacional, a palha é uma biomassa rica em cloro e com alto teor de cinzas, o que acaba conferindo problemas de corrosão e incrustação se realizada sua combustão indiscriminada (Furtado, 2023; Palacios-Bereche et al., 2011). Considerando que os sistemas de cogeração do setor são especializados na queima do bagaço, que contribui de forma relevante para o balanço energético da usina, há uma natural aversão ao risco de prejuízo à operação devido ao uso da palha. De qualquer forma, a exploração deste tipo de biomassa deverá ser relevante para a manutenção da sustentabilidade na produção de biocombustíveis, considerando que outras oportunidades proeminentes de aproveitamento de bagaço (ex: etanol de 2G), mutuamente exclusivas em relação a seu uso para cogeração, devem ser preferencialmente contornadas através do uso incremental de recursos renováveis. Neste sentido, a palha representa um recurso prontamente disponível a ser levado em consideração, com o qual o setor já vem construindo uma curva de aprendizado para superar os obstáculos técnicos e econômicos inerentes a sua efetiva exploração.

2.1.5. Digestão anaeróbia de resíduos da cana

A digestão anaeróbia é um processo biológico, aplicável a resíduos orgânicos diversos, em que microorganismos são empregados para se realizar uma decomposição controlada do substrato em biogás e digestato. As etapas envolvidas no processo de biodigestão envolvem hidrólise, acidogênese, acetogênese, e metanogênese – destacando-se as bactérias do gênero *Archea* nesta fase –, com a ocorrência de sulfidogênese (redução de SO_4^{2-} em HS^- e H_2S) por bactérias sulforreductoras. De todo modo, as fases podem decorrer de maneira concomitante, tratando-se de um fenômeno complexo, regido por diversas variáveis, tais como pH, tipo de substrato, disponibilidade de micronutrientes para os microorganismos, e temperatura. Assim, o sucesso de implementação da tecnologia depende de pesquisa e desenvolvimento dedicados à combinação das variáveis e controle das sequências elencadas, tanto para se realizar a degradação da matéria orgânica quanto para se obter uma composição desejada para o biogás (Moraes *et al.*, 2015).

Embora a composição do biogás seja variável, principalmente conforme o tipo de substrato, as faixas de valores típicos são elencadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composições típicas de biogás em comparação ao gás natural, elaborada a partir de Sun *et al.* (2015).

Propriedade/Composição	Gás de aterro	Biogás de resíduos orgânicos	Gás natural
PCI (MJ/Nm ³)	16	23	39
CH ₄ (% mol/mol)	35-65	60 - 70	85-92
CO ₂ (% mol/mol)	15 - 40	30 - 40	0,2 - 1,5
H ₂ (% mol/mol)	0 - 3	0	0
H ₂ O (% mol/mol)	1 - 5	1 - 5	0
N ₂ (% mol/mol)	15	0,2	0,3
O ₂ (% mol/mol)	1	0,2	0
Outros HCs (% mol/mol)	0	0	9
H ₂ S (ppm)	0 - 100	0 - 4000	1,1 - 5,9
NH ₃ (ppm)	5	100	0

Nota: ppm – parte por milhão; % mol – fração molar do componente; PCI – poder calorífico inferior; HCs – hidrocarbonetos.

Em relação ao gás natural, o biogás tende a ter a metade do poder calorífico inferior (cerca de 20 MJ/Nm³), devido ao menor conteúdo molar/volumétrico de metano (principal hidrocarboneto combustível) e à maior presença do CO₂ (molécula a que pode ser atribuída o comportamento de inerte no processo de combustão) (Sun et al., 2015). Em geral, a impureza de destaque na digestão de resíduos orgânicos é o H₂S, que provoca problemas de corrosão nos equipamentos e contribui para a formação de poluentes atmosféricos. Assim, este e os demais contaminantes (H₂O, NH₃, N₂, siloxanos, etc.) devem ser removidos, a depender do grau de refino necessário para a aplicação final. A Figura 11 demonstra os principais setores produtores de biogás e a representatividade de uso final.



Figura 11 - Setores produtores de biogás e classes de uso final no Brasil em 2022, elaborado a partir de dados de CIBiogás (2023).

No panorama atual, os aterros sanitários são as principais fontes de biogás no país, conforme os dados da CIBiogas (2023). A indústria, na qual o setor sucroalcooleiro tem 54% de participação (EPE, 2023), segue com uma produção de 460 milhões m³/ano. Os usos finais para o biogás do setor industrial encontram-se diversificados, contemplando uma maior participação para energia elétrica, seguida da produção de biometano. Ao agregar o custo de se refinar o biogás em biometano, é possível explorar oportunidades de aplicações mais nobres, como a de sua injeção na rede de gás natural, dentro da especificação adequada, ou o de seu consumo localmente no âmbito agroindustrial, em substituição ao diesel nos maquinários e veículos (EPBR, 2023; Raízen, 2024).

De maneira prática, apenas a vinhaça e torta filtro demonstram-se como os substratos utilizados para a produção de biogás em escala comercial, como destacados pelas usinas Costa Pinto (Piracicaba, SP) (Raízen, 2024), e pelas plantas em Nandiba e Paraguaçu Paulista (EPBR, 2023). Em termos de volumes de biometano, a torta filtro rende cerca de 50 a 58 Nm³/t de matéria fresca, enquanto a vinhaça rende em torno de 5 a 11 Nm³/m³ vinhaça (Janke et al., 2015).

Além dessas fontes de substratos tradicionais do setor, o desenvolvimento da tecnologia de hidrólise enzimática e a produção de etanol de 2G também disponibilizará resíduos que podem ser utilizados na digestão anaeróbia, como a vinhaça de 2ª geração (EPE, 2023). Em especial, o liquor de pentoses (efluente da hidrólise rica em açúcares C5) seria outro resíduo que pode ser utilizado como substrato para a biodigestão (Lima, 2020), caso outras perspectivas mais nobres (butanol, etanol) referentes a seu uso tenham dificuldades de se consolidar economicamente (Mariano et al., 2013; Furlan et al., 2012). Mariano et al. (2023) considerou um rendimento de 27,5 Nm³ biometano/m³ liquor de pentoses. Em trabalho experimental, Lima et al. (2020) apontou o rendimento real de 496 L CH₄/kg sólidos voláteis (SV) no liquor de pentoses. Em geral, como um efluente líquido com elevada carga orgânica, os resultados da produção de biogás deste resíduo mostraram-se similares aos da biodigestão de vinhaça.

Por fim, vale ressaltar que além do biogás, tem-se como coproduto o digestato. O digestato carrega uma quantidade significativa de micronutrientes e de carga orgânica residual, podendo ser implementado como biofertilizante e corretivo de solo. De todo modo, em analogia à utilização da vinhaça para fertirrigação, é importante o uso adequado deste resíduo, para se evitar problemas ambientais no

solo ou contaminação de corpos hídricos. De todo modo, o digestato pode ter usos em processos mais avançados, destinados à produção de químicos de maior valor agregado, os quais devem ainda ser desenvolvidos para a efetiva exploração deste resíduo (Agarwal et al., 2022).

2.1.6. Aspectos energéticos e ambientais de usinas de etanol de cana

A fase agrícola da cana-de-açúcar é comumente o principal ponto de emissões de gases de efeito estufa, bem como o foco de uso de insumos fósseis da cadeia produtiva. Assim, esta seção sumariza resultados de ACVs aplicadas sobre o etanol de cana, seja por análise de dados do Renovabio, de plantas reais e de simulações.

Conforme um estudo de ciclo de vida de etanol de cana do Brasil para o abastecimento do mercado nos EUA, analisou 67 usinas que tiveram seus dados relativos a safra de 2020/2021 submetidos ao Renovabio (Liu et al., 2023). Destaca-se uma pluralidade de insumos utilizados, tais como o predomínio de ureia e nitrato de amônio como fontes de nitrogênio, e MAP e superfosfato simples como principais fontes de fósforo, além do uso de corretivos de solo como gesso (predomínio da estrutura química CaSO_4) e calcário (dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e calcita – CaCO_3). Os insumos sintéticos são fontes relevantes de impactos, visto que suas cadeias produtivas envolvem uso intensivo de recursos fósseis – ex: herbicidas detêm um consumo energético específico de 356,6 MJ/kg e um fator de emissão de 25 kg $\text{CO}_{2\text{eq}}$ /kg; potássio (K_2O) 7 MK/kg e emite 0,71 kg CO_2 /kg (Macedo, 2008) – em suas rotas de produção química ou na extração dos recursos minerais. Além disso, os alguns insumos provocam emissões diretas, oriundas do solo, devido ao carbono e nitrogênio em sua composição química. Para fins de exemplificação, o calcário possui um fator de emissão direta de 0,22g $\text{CO}_{2\text{eq}}$ (Liu et al., 2023); a ureia, cuja fórmula química condensada é $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, promove a emissão de N_2O , devido à conversão de 1,325% do elemento nitrogênio neste gás de efeito estufa, e de CO_2 devido ao carbono, contribuindo essas fontes de emissões com 6,163 kg $\text{CO}_{2\text{eq}}$ /kg N aplicado devido ao N_2O e 1,594 kg CO_2 /kg N aplicado devido ao CO_2 (Macedo, 2008).

A Figura 12 demonstra os principais resultados na avaliação de ciclo de vida do etanol produzido no Brasil e utilizando o biocombustível nos EUA (Liu et al., 2023), consistindo-se assim de uma análise do poço à roda.

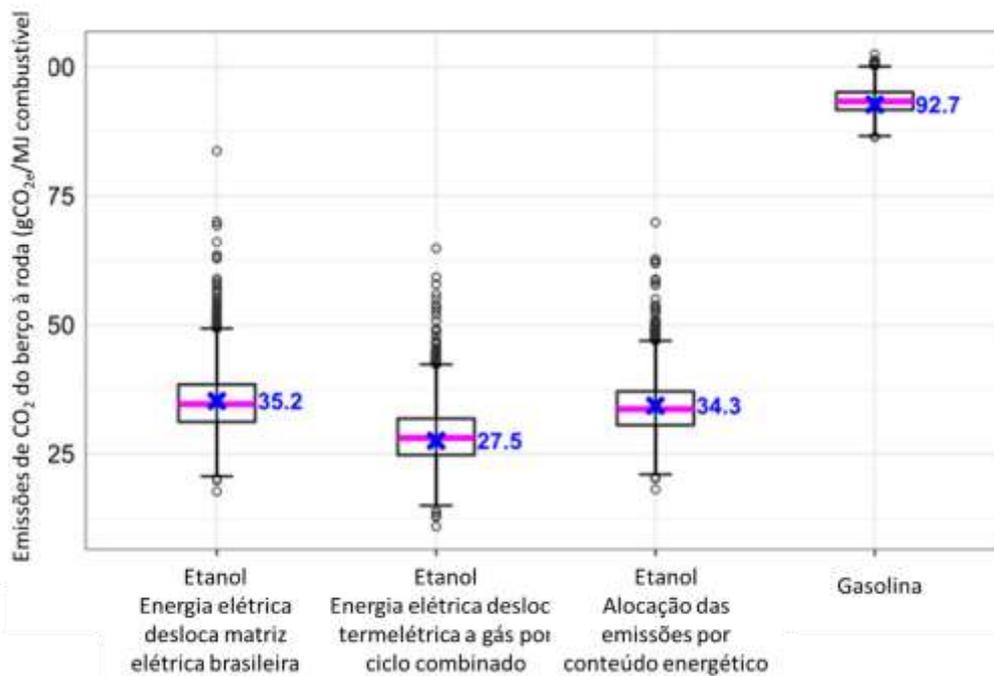


Figura 12 - Emissões de CO₂ do etanol brasileiro levado a uso no EUA, adaptado de Liu et al. (2023).

A metodologia utilizou-se de dados de usinas no Brasil e premissas complementares do software GREET. Três cenários foram avaliados: etanol com atribuição da bioeletricidade produzida sendo capaz de deslocar a matriz elétrica brasileira; etanol com atribuição da bioeletricidade sendo capaz de deslocar a geração elétrica a gás natural sob ciclo combinado, em uma analogia similar apresentada por Seabra et al. (2011); e a alocação das emissões entre produtos e coprodutos, conforme seu conteúdo energético. A Figura 13 discretiza como as emissões de gases de efeito estufa encontram-se distribuídas nas usinas brasileira, e considerando os aspectos de se transportar o etanol para os EUA.

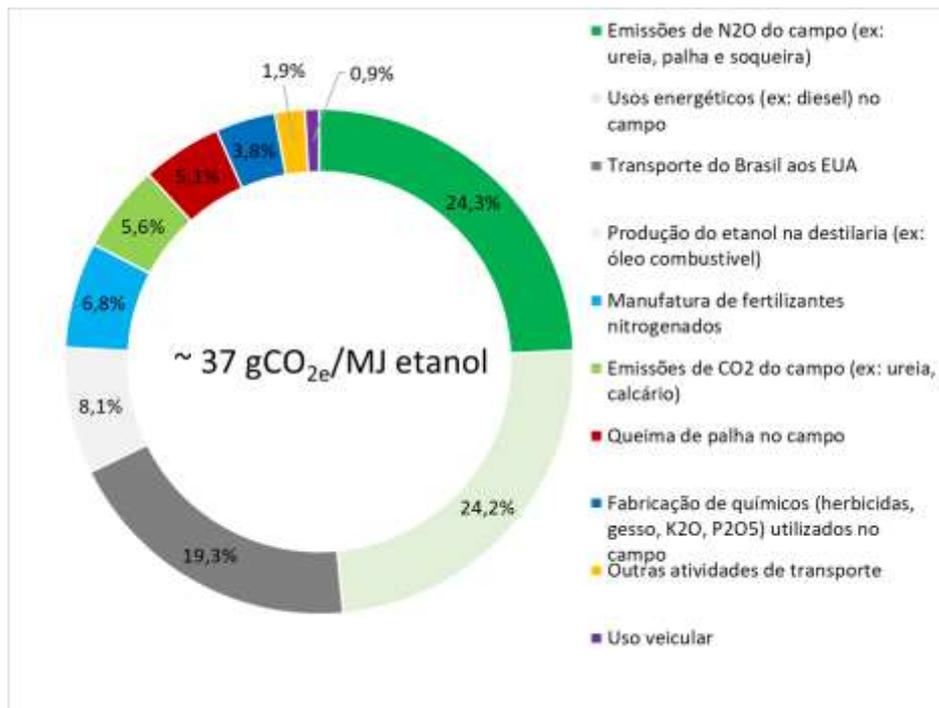


Figura 13 - Distribuição de emissões no ciclo de vida do etanol do Brasil e utilizado nos EUA, adaptado de Liu et al. (2023).

O fator de emissão do etanol (considerando as emissões fósseis de diferentes escopos apresentadas anteriormente), a depender da metodologia de ACV, indica que o etanol brasileiro tende a ser produzido com um fator de emissão 29,5 g CO_{2eq}/MJ, valor sobre o qual deve-se agregar 7,5 g CO_{2eq}/MJ relativo ao transporte (modais rodoviários e marítimos) das usinas até os EUA. A bioeletricidade possui uma capacidade de reduzir de 1,8 a 9,5 g CO_{2eq}/MJ o fator de emissão, a depender da capacidade de atribuir um deslocamento sobre a matriz brasileira (altamente renovável) ou sobre a geração termelétrica a gás (mais representativo de um deslocamento de geração elétrica na margem de operação do sistema). No caso mais favorável, as emissões em torno de 27,5 g CO_{2eq}/MJ etanol (com alocação da bioeletricidade à geração termelétrica com gás natural) encontrada por Liu et al. (2023) se assemelham à intensidade de carbono do estudo de Seabra et al. (2011), de 21,3 g CO_{2eq}/MJ; em ambas as análises foi considerada a capacidade da bioeletricidade de deslocar gás natural, diferenciando-se pelos mercados atendidos, e, conseqüentemente, as intensidades de emissões relativas ao transporte do etanol.

Conforme uma ACV realizada por Macedo et al. (2008), ao se alocar as emissões oriundas do campo à produção de etanol, tem-se o fator de emissão de

19,57 g CO_{2eq}/MJ para o etanol, sem considerar alocações a coprodutos. Por sua vez, Díaz (2011) inventariou um fator de emissão equivalente a 19,46 g CO_{2eq}/MJ. Embora estas duas análises sejam similares, e os valores absolutos se assemelham aos outros dois estudos apresentados anteriormente, ressalta-se que os cenários construídos por Macedo et al. (2008) e Diaz (2011) consideram diferentes estimativas nas intensidades de aplicação de insumos, além de incorporarem emissões imbuídas em maquinários e equipamentos (ex: aço e cimento na fabricação de equipamentos e etapas de construção civil).

No que tange à sustentabilidade das práticas agrícolas para se produzir biocombustíveis, a intensidade de uso de energia fóssil, mensurada sobre métricas similares ao *Fossil Energy Ratio* (FER) – razão entre a energia de produtos de um sistema e a energia fóssil nos insumos –, foi estimada também por outros trabalhos. Macedo et al. (2008) indica que a razão entre a energia provida pelo etanol (em termos de poder calorífico inferior) e aquela relativa às atividades necessárias para produzir o biocombustível é igual a 8,23, podendo atingir 9,34 se forem considerados os excedentes de bagaço e a bioeletricidade exportada. Com perspectivas de aumento da produtividade da cana, da recuperação de açúcares, da efficientização de sua conversão em etanol e da cogeração do bagaço, além do aproveitamento da palha, as perspectivas projetadas pelos autores seriam de uma razão igual a 11,57. Díaz (2011) reporta resultados que tendem a atingir uma razão de 8,0, considerando apenas o etanol como produto principal. Simulações que consideram ciclos termodinâmicos mais avançados para cogeração, sem considerar o aproveitamento da palha (que implicaria também em dispêndios energéticos para coletar e processar a biomassa), indicam que tal valor pode atingir 12 (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020).

De todo modo, embora as diversas avaliações deste parâmetro estejam sujeitas a arbitrariedades previstas em ACVs (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020; Mayer et al., 2020), a eficiência no uso de recursos energéticos fósseis para a produção de bioenergia da cana no Brasil tende a ser competitiva. A título de exemplo, as razões energéticas da produção de etanol derivado de outras matérias-primas, em outros países, situam-se bem abaixo do patamar entre 8 e 12 encontrado para o etanol de cana: etanol de milho dos EUA (FER de 1,3), o etanol de beterraba (Alemanha), o de trigo (Europa) (FER de 2,0), ou mesmo o etanol de sorgo sacarino (África) (FER de 4,0) (Macedo, 2007).

2.2. Microalgas: cultivo, processamento e produção de biocombustíveis

O esquema geral de cultivo e processamento das microalgas é apresentado na Figura 14.

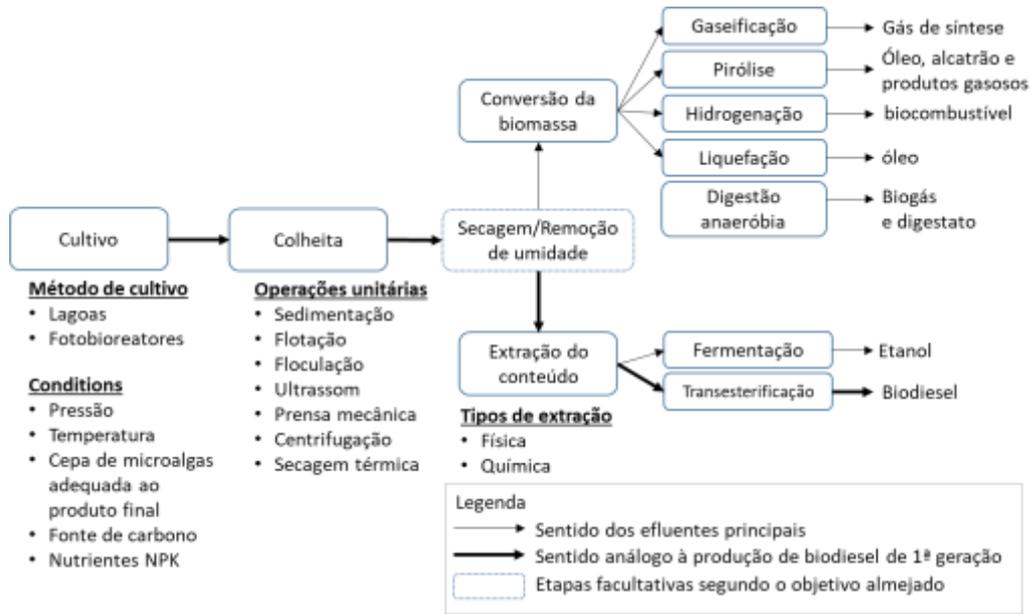


Figura 14 - Rotas tecnológicas para a exploração da biomassa de microalgas (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2022).

Preferencialmente, uma planta de biocombustíveis derivados de microalgas deve definir qual o produto final desejado, visto que a composição de macronutrientes da cepa adotada deve definir a rota tecnológica a ser implementada para se realizar seu processamento. Além do produto final, os recursos disponíveis (condições climáticas locais, efluentes a serem usados como substratos, demandas setoriais) também são relevantes para definir a espécie de microalga e a forma de cultivo da biomassa.

O cultivo em larga escala implementado produzirá tipicamente um efluente com a biomassa em baixas concentrações (ex: $0,05 \text{ kg/m}^3$) (Oliveira et al., 2022), que deve ser concentrada em prol da exploração dos macronutrientes de interesse. O grau de concentração preliminar irá depender se a cadeia tecnológica posterior seguirá uma rota seca ou úmida de processamento (Nodooshan et al., 2018; Rios et al., 2013). A rota seca reduz drasticamente a umidade da biomassa, recorrendo a processamentos mecânicos e térmicos para se obter os macronutrientes de interesse,

previamente à sua conversão em produtos finais. Assim, esta rota implica elevados dispêndios energéticos (calor e trabalho) para remover a umidade. A rota úmida reduz a umidade em parte, geralmente evitando a etapa térmica de remoção da água. Embora o dispêndio energético seja inferior, as rotas tecnológicas posteriores geralmente envolvem a conversão termoquímica da biomassa, compreendendo tecnologias e produtos finais de menor TRL.

A título de exemplo, Xu et al. (2011) exploraram o aproveitamento de microalgas, propondo uma rota seca e uma rota úmida: a rota seca teve como produto principal biodiesel (esterificação de lipídeos), glicerina como coproduto, e a pirólise de resíduos de microalgas para se produzir gás sintético e óleo de pirólise; a rota úmida alternativa contemplou a produção de diesel verde (hidrotratamento dos lipídeos, usando H₂ da gaseificação supercrítica dos resíduos das microalgas) e outros produtos gasosos. Destacou-se que a rota seca se mostrou mais sustentável e implementável no curto prazo, mas que a rota úmida poderia trazer produtos de maior valor agregado no longo prazo.

Todavia, a viabilidade econômica, grau de TRL das tecnologias utilizadas, e a conformidade técnico-regulatória dos produtos encontravam-se fora do escopo do estudo, sendo aspectos relevantes de serem avaliados em trabalhos futuros. As seções a seguir apontam a revisão bibliográfica realizada na literatura sobre as etapas e tecnologias empregáveis no cultivo e processamento de biocombustíveis de microalgas, com ênfase na rota seca e na produção de biodiesel (reação de transesterificação entre triacilglicerídeos e um álcool reagente).

2.2.1. Cultivo de microalgas

Atualmente, o interesse em se cultivar microalgas, por partes de agentes industriais, pode decorrer principalmente pela necessidade de tratamento de efluentes hídricos e demanda por métodos eficientes de biorremediação, além do desenvolvimento de cadeias de manufatura. Fora isso, as aplicações vigentes de biomassa de microalgas são para a aquicultura (alimentação para moluscos, peixes, plânctons, etc.), em que se destaca a presença de ácidos graxos poli-insaturados em sua composição, ou para a produção de carotenoides (astaxantina, luteína, β-caroteno) (Mota et al., 2022).

Mota et al. (2022) elencaram algumas espécies de espécies de microalga, com ênfase em sua capacidade de acumulação de lipídeos (Tabela 4). Conforme observado, há uma ampla dispersão no conteúdo lipídico obtido das microalgas, mesmo para uma mesma espécie.

Tabela 4 - Conteúdo lipídico de espécies de microalgas.

Microalga	Conteúdo de óleo (base de massa seca)	Microalga	Conteúdo de óleo (base de massa seca)
<i>Botryococcus sp.</i>	25–90%	<i>Monallanthus salina</i>	>20%
<i>Chlorella protothecoides</i>	23–55%	<i>Nannochloris sp.</i>	20–35%
<i>Chlorella sp.</i>	28–32%	<i>Nannochloropsis sp.</i>	21–68%
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19–22%	<i>Neochloris oleoabundans</i>	35–54%
<i>Chlorella vulgaris</i>	5–58%	<i>Nitzschia sp.</i>	45–47%
<i>Cylindrotheca closterium</i>	20%	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20–30%
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16–37%	<i>Porphyridium cruentum</i>	9–18,8%
<i>Dunaliella primolecta</i>	23%	<i>Scenedesmus</i> (ou <i>Tetradesmus</i>) <i>obliquus</i>	11–55%
<i>Dunaliella salina</i>	14–20%	<i>Scenedesmus sp.</i>	16–40%
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16–71%	<i>Schizochytrium sp.</i>	50–77%
<i>Euglena gracilis</i>	14–20%	<i>Spirulina maxima</i>	4–9%
<i>Isochrysis sp.</i>	25–33%	<i>Spirulina platensis</i>	4–16,6%

Fonte: Mota et al. (2022)

Diante de tal variabilidade, estudos de simulação adotam teores lipídicos diversos para a execução de estudos de viabilidade técnico-econômica, referentes a exploração da biomassa de microalgas (Tabela 5). Essa arbitragem de valor para a simulação é relevante para a confecção do cenário determinístico, ou mesmo para se definir uma análise de sensibilidade quanto ao teor de lipídeos. Em geral, a ordem de grandeza de 20% m/m de lipídeos foi adotada, conforme a experiência observada em maiores escalas de produção de microalgas. Em escala laboratorial, patamares de 40% m/m de lipídeos são produzidos, principalmente através da restrição de nitrogênio como nutriente para as microalgas (Jain et al., 2019; Xu et al., 2011; Souza et al., 2015). Em casos mais prospectivos, esta técnica permite o cultivo de microalgas com conteúdo lipídico de até 63% m/m (Illman et al., 2020).

Em especial, as espécies usualmente consideradas em simulações para o setor sucroalcooleiro são do gênero *Chlorella* ou *Nannochloropsis*, devido a sua capacidade de se adaptar a diferentes condições de cultivo (Suali e Sarbatly, 2012). Maranduba et al. (2016) indicou o uso da *Chlorella vulgaris* para produzir microalgas com teor de lipídeos de 46% m/m (massa seca), espécie para as quais já foram reportadas cepas com produtividade de lipídeos na ordem de 200 g/m³.d

(Brasil et al., 2017). A espécie *Nannochloropsis salina* foi considerada em uma modelagem por Souza et al. (2015), devido a sua alta produtividade associada a teores de lipídeos entre 33 e 61% m/m, segundo o respaldo de dados experimentais (Suen et al., 1987).

Tabela 5 – Teores de lipídeos adotados em trabalhos de simulação da exploração da biomassa de microalgas

Referência	Escopo do Trabalho	Espécie	Teor de lipídeos % m/m	Fonte/Comentário
Barros et al. (2022)	Experimental (biogás de microalgas)	Microalgas genéricas de tratamento de efluentes	8-14 ^a	Análise do efeito da sazonalidade sobre o rendimento de biogás
Sialve et al. (2009)	Revisão (biogás e biodiesel de microalgas)	<i>Chlorella vulgaris</i> e <i>Scenedesmus obliquus</i>	6-22 ^a	<i>Chlorella</i> pode atingir 63% sob restrição de N (Illman, 2000)
Tercero et al. (2014)	Simulação (biodiesel)	<i>Scenedesmus obliquus</i>	40	Dados experimentais de Sforza (2014)
Xu et al. (2011)	Simulação (biocombustíveis)	<i>Chlorella vulgaris</i>	20 e 43	Maior teor sob restrição de N (Illman, 2000)
Brownbridge et al. (2014)	Simulação (biodiesel)	Não especificada	30	Variando de 20 a 40%, conforme Chisti (2007)
Rios et al. (2013)	Simulação (biodiesel)	Não especificada	50	Teor pode estar superestimado, conforme revisões
Zewdie e Ali (2022)	Simulação (biodiesel)	<i>Scenedesmus obliquus</i> e <i>Chlorella vulgaris</i>	20-30-40 ^b	Biorefinaria
Klein et al. (2019)	Simulação (biodiesel)	Não especificada	20-30-40 ^b	Respalhada em Chisti (2007); Biorefinaria
Albarelli et al. (2018)	Simulação (macronutrientes)	<i>Chlorella vulgaris</i>	22	Sem respaldo específico; Biorefinaria
Maranduba et al. (2015)	Simulação (biocombustíveis)	Não especificada	46	Conforme revisão de Scott (2010) e premissas de Xu (2011); Biorefinaria
Souza et al. (2015)	Simulação (biodiesel)	<i>Nannochloropsis salina</i>	33-50-61 ^b	Sugere dados de Suen (1987) e da empresa SAT Company; Biorefinaria
Jain et al. (2019)	Experimental (cultivo de microalgas)	<i>Chlorella vulgaris</i>	40	Dado experimental sob restrições de N
Araujo et al. (2016)	Simulação (bioprodutos)	<i>Chlorella vulgaris</i>	18	Simulação dos lipídeos como ácidos graxos
Piemonte et al. (2016)	Simulação (biodiesel)	Não especificada	23,5	Foco na extração do óleo
Song et al. (2016)	Simulação (biodiesel)	<i>Chlorella vulgaris</i>	14-22 ^a	Foco na secagem e extração do óleo

Nota: a - faixa considerada ou utilizada como referência pelos autores; b - fração de lipídeos avaliadas pelos autores, em que o valor no centro foi o caso médio adotado.

O cultivo de microalgas pode ser conduzido em sistemas abertos ou fechados. A Tabela 6 sumariza resultados de cultivos de microalgas *Chlorella*, bem como algumas o tipo de reator e condições operacionais.

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

Fonte: Castiñeiras-Filho (2020)

Em geral, os sistemas abertos compreendem o uso de lagoas, enquanto os fotobiorreatores ou fermentadores representam os sistemas fechados. Cada método possui suas vantagens e desvantagens em termos de produtividade, complexidade tecnológica e custos. Embora a escolha do reator ideal dependa das necessidades específicas de cada processo e das condições ambientais locais (Chisti, 2007; Brasil et al., 2017), as variantes de lagoas – lagoas abertas, lagoas cobertas por filmes poliméricos, lagoas agitadas, lagoas com pistas – envolvem baixo dispêndio energético e baixos custos (Albarelli et al., 2018). As lagoas do tipo aberta, especificamente, podem ser apropriadas para o cultivo autotrófico de microalgas, ao impedir a elevação da concentração do O₂ produzido pela fotossíntese, que provoca um efeito inibitório no crescimento das microalgas. Todavia, o meio de cultivo fica suscetível à contaminação por espécies exógenas, às variações climáticas, além da perda de água por evaporação (ex: 0,63 cm/d) (Azeredo, 2012). As lagoas cobertas são capazes de mitigar os efeitos exógenos sobre o sistema. Contudo, nos cultivos autotróficos, a cobertura deve ser translúcida para possibilitar a permeação da luminosidade solar. Por fim, os sistemas de lagoas trabalham com baixa concentração de biomassa, o que favorece o processo de fotossíntese à medida que há menor turbidez e opacidade do meio, em relação a sistemas em que a biomassa é cultivada sob maiores concentrações (Chen et al., 2018).

Os fotobiorreatores são propostas mais efetivas para se garantir maior controle sobre as condições de cultivo (temperatura, pH, concentração de nutrientes) e evitar a ação de agentes externos (clima, microorganismos selvagens). Entretanto, essa forma de cultivo tende a consumir o dobro de energia do que os sistemas de lagoas, para entregar a mesma quantidade energética de biomassa; além disso, envolvem maiores custos devido à sua maior complexidade (Chen et al., 2018). De todo modo, na Tabela 6, observa-se que este tipo de cultivo acarreta maiores produtividades, geralmente potencializado por condições mixotróficas. Na prática, este atributo dos sistemas fechados, em relação a lagoas, permite reduzir de maneira relevante o espaço e área ocupados (Coelho et al., 2021; Dias et al., 2023). Não obstante, podem ser soluções interessantes para realizar a inoculação da cepa de microalgas desejada, antes de se introduzi-las em sistemas de lagoas para se configurar maiores escalas sob menores custos (Klein et al., 2019).

Com relação à temperatura de cultivo, em geral, as condições tropicais tais como no Brasil são favoráveis, devido à estabilidade na temperatura e a sua

manutenção em valores superiores a 20°C. Suali e Sarbatly (2012) revisaram que a espécie *Chlorella* é uma boa escolha para produção de lipídeos, atingindo um conteúdo lipídico de 57,8% m/m dentro da faixa entre 28 e 30°C. Em regiões com temperaturas mais elevadas, de 30 a 50°C, há menos espécies capazes de se adaptar, mas ainda as microalgas *Chlorella* desenvolvem-se bem. A espécie *Tetradismus almeriensis*, por exemplo, já foi cultivada a 48°C. De todo modo, visto que o território brasileiro se encontra na área tropical, com taxas de insolação entre 8 a 22 MJ/(m².d), o cultivo de microalgas torna-se favorável no quesito de temperatura e de luminosidade para fins da fotossíntese (Souza et al., 2015; Brasil et al., 2017).

Outra forma de classificação do cultivo seria segundo o tipo de substrato utilizado, caracterizando o cultivo como autotrófico, heterotrófico ou mixotrófico (Suali e Sabartly, 2012). O cultivo autotrófico (ou fototrófico) baseia-se no uso de CO₂ e conta com a fotossíntese das microalgas para proporcionar sua proliferação e crescimento celular. Essa forma de cultivo é relevante dentro do escopo de se aproveitar correntes ricas em CO₂, como o gás de exaustão de termelétricas, conferindo baixo custo sobre o carbono. Xu et al. (2011), Tercero et al. (2014), e Slade e Bauen (2013) conduziram avaliações de cultivo de microalgas e seu processamento, considerando o gás de exaustão do uso de fontes fósseis (ex: carvão e gás natural) como a fonte de carbono. Um fator potencializador do objetivo de descarbonizar se dá ao considerar fontes biogênicas de CO₂ para se promover tal cultivo, tal como já destacado para o setor sucroalcooleiro (gás de exaustão da queima do bagaço e gás de fermentação). Além dos recursos tradicionalmente considerados, pode-se citar o conceito de uso de microalgas para fins de refino do biogás, com o intuito de sua purificação em biometano, junto ao propósito de produzir e processar biomassa microalgal (Klein et al., 2019).

O CO₂ deve ser dosado em concentrações adequadas, de modo a aumentar a eficiência de sua captura e maximizar a produtividade da biomassa. Conforme a revisão bibliográfica feita por Suali e Sarbatly (2012), a produtividade das microalgas (Tabela 7) pode ser variável conforme sua tolerância à concentração de CO₂ no influente gasoso de alimentação. A exposição de microalgas a concentrações de CO₂ entre 6 e 8% v/v (no influente gasoso) pode promover um rendimento de biomassa de 376 g/(m³.d). No entanto, quando as concentrações de CO₂ aumentam para a faixa de 9 a 10% v/v, o rendimento reduz para 150 g/(m³.d).

Assim, o ponto ótimo de alimentação com CO₂ pode variar entre 2 e 15% v/v, tratando-se da microalga *Chlorella* (Suali e Sarbatly, 2012).

Tabela 7 - Produtividade de microalgas em cultivo autotrófico.

Microalga	Concentração de CO ₂ (%) e matriz de alimentação	Produtividade de biomassa (g/m ³ .d)
<i>Botryococcus braunii</i>	5% (ar atmosférico)	4960
	15% (gás de combustão)	77
	10% (ar puro)	20
<i>Chlorella sp.</i>	5% (ar atmosférico)	2520
	6-8% (ar atmosférico)	231-238
	5-8% (ar atmosférico)	318-376
<i>Chlorococcum littorale</i>	10-20% (ar atmosférico)	190
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	5-15% (ar atmosférico)	175
<i>Scenedesmus sp.</i>	5,5% (gás de combustão)	277
	10% (ar atmosférico)	100
<i>Spirulina platensis</i>	5% (ar atmosférico)	3120
	15% (ar atmosférico)	3180
<i>Synechocystis aquatilis</i>	6% (ar atmosférico)	550
<i>Monoraphidium minutum</i>	2% (ar atmosférico)	480

Fonte: adaptado de Suali e Sarbatly (2012).

Também para a *Chlorella*, Araujo (2016) revisou uma ampla faixa para a alimentação de CO₂, indicando produtividade de microalgas na ordem de 2500 g/(m³.d) com concentrações de CO₂ entre 11 e 13% v/v. Jain et al. (2019), em um estudo experimental, encontrou melhores produtividades utilizando concentração de CO₂ em 10% v/v. De todo modo, a concentração típica (da ordem de 10% v/v) de efluentes gasosos originados da combustão de misturas pobre em combustível (uso de ar comburente em excesso) já tende a ser apropriada para o cultivo autotrófico (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2023; Singh, 2019).

Com relação à eficiência de biofixação, os valores adotados pela literatura são variáveis. Souza et al. (2015) considerou uma eficiência de 58% por parte das microalgas em converter o CO₂ em biomassa, implicando um consumo específico de 2,92 kg CO₂/kg microalga (base seca). Tercero et al. (2014) considerou uma eficiência de 66,7%, implicando um consumo específico de 2,98 kg CO₂/kg microalgas, considerando um efluente gasoso com 10% m/m de CO₂. Por sua vez, no setor sucroalcooleiro, Albarelli et al. (2018) e Klein et al. (2019) trabalharam com rendimentos mais conservadores e otimistas, respectivamente, equivalentes a

3,3 e 1,83 kg CO₂/kg microalgas. Além disso, comumente se projeta uma perda de 10% da corrente de alimentação com CO₂ antes de se conseguir introduzi-lo ao cultivo de microalgas (Hoffman et al., 2017; Souza et al., 2015).

O cultivo heterotrófico decorre ao se utilizar fontes de carbono orgânico como substrato principal para o cultivo de microalgas (Amaro et al., 2011). De certa forma, este tipo de cultivo possui sinergia com o escopo de tratamento da carga orgânica de efluentes, consistindo em uma das formas atuais de utilização de microalgas em estações de tratamento (Barros et al., 2022). As fontes com potencial de serem exploradas pelo setor sucroalcooleiro, poderia ser a própria utilização de caldo rico em açúcares, sob concentrações apropriadas para o cultivo heterotrófico das microalgas. Em analogia, pode-se reportar a produção de microalgas com 52,5-73,4% m/m de lipídeos utilizando sorgo doce em concentrações de 25 a 50 g/L, ou mesmo soluções de glicose com concentrações entre 5 e 80 g/L (Suali e Sarbatly, 2012). Por parte dos resíduos da cana, a vinhaça já foi contemplada em escala laboratorial para o cultivo de microalgas. Marques et al. (2013) reportou a produtividade de *Chlorella* em vinhaça igual a 70 g/m³.d, enquanto Santana et al. (2017) obtiveram 222 g/m³.d para a espécie *Chlamydomonas convexa*, em experimentos envolvendo diferentes tratamentos da vinhaça. Por parte do setor de biodiesel, o glicerol também pode ser utilizado como um agente estimulante no cultivo heterotrófico de microalgas. A espécie *Chlorella vulgaris* teve um aumento de cem vezes em sua produtividade ao ser cultivado em um efluente com a concentração de 100 mmol/L de glicerol (Brasil et al., 2017). Além disso, soluções de cultivo com concentrações de 1 a 2% de glicerol podem estimular o conteúdo lipídico das microalgas (Suali e Sarbatly, 2012). Assim, a produção de microalgas ricas em lipídeos, dentro da rota tecnológica clássica do biodiesel, em que se tem glicerol como coproduto, pode se aproveitar de um efeito sinérgico com o cultivo de microalgas através do uso de glicerol.

O terceiro tipo de cultivo pode ser classificado como mixotrófico, contemplando o uso de fontes de carbono inorgânico e orgânico, conforme explorado em uma modelagem de Souza et al. (2015). Este tipo de cultivo permite o aproveitamento de resíduos variados, sendo possível o preparo do meio de cultivo com cargas orgânicas, e o uso de CO₂ para estimular o processo fototrófico das microalgas. Uma questão a ser levada em consideração é a permeabilidade do meio de cultivo à luz, sendo importante que a concentração da carga orgânica seja

otimizada com o processo de fotossíntese. Assim, o pré-tratamento dos efluentes pode ser realizado, como o clareamento da vinhaça estudado experimentalmente por Santana et al. (2017).

Além da fonte de carbono, o metabolismo, produtividade e composição de macronutrientes das microalgas são afetados pela dosagem de outros nutrientes. Em especial, o nitrogênio é um elemento relevante, pois rege significativamente a capacidade das microalgas em acumular lipídeos, quando o nutriente se encontra em déficit no meio de cultivo (Amaro et al., 2011), estando os elevados teores de lipídeos revisados na Tabela 5 sempre respaldados na capacidade de se controlar a restrição deste nutriente. Mais especificamente, o déficit de nitrogênio tende a reduzir a multiplicação celular, favorecendo em contrapartida o crescimento de células ricas em lipídeos (Nayak et al., 2019). Em especial, cultivos heterotróficos, em que se utilizam resíduos de elevada carga orgânica, embora tendam a estimular a produtividade das microalgas, devem ser controlados, visto que a demasiada presença de nitrogênio no meio de cultivo pode desvirtuar o foco de se acumular de lipídeos nas microalgas. Chu et al. (2019), em um estudo experimental, demonstraram o aumento da produtividade de lipídeos em 2,2 vezes, envolvendo o cultivo autotrófico de microalgas *Chlorella*. Nayak et al. (2019) reproduziu resultados experimentais similares com *Chlorella vulgaris*, obtendo produtividades de lipídeos de 200 g/(m³.d) quando as microalgas foram cultivadas sob déficit de nitrogênio.

De todo modo, a vantagem do cultivo de microalgas com ênfase na produção de lipídeos é a de se recorrer ao uso de quantidades menores de fertilizantes sintéticos, cuja origem deriva de fontes fósseis. Ainda assim, destaca-se que a contabilização destes recursos deve ser realizada em avaliações de ciclo de vida, pois acabam compondo os principais focos de emissões, principalmente quando se tem uma biorefinaria operando com energia renovável para suprir as demandas energéticas (Souza et al., 2015; Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2023)

2.2.2. Colheita e concentração da biomassa microalgal

Após a etapa de cultivo, as microalgas devem ser colhidas e concentradas, para se explorar efetivamente a biomassa produzida. A depender da definição da

rota de processamento da biorefinaria (ex: seca ou úmida), as operações unitárias são diversas, e podem compreender em torno de 25 a 30% do custo de produção, em termos de dispêndios de energia elétrica, térmica, insumos e manutenção de equipamentos. De todo modo, as primeiras etapas de colheita envolvem o uso de processos mecânicos para concentrar a biomassa (Suali e Sarbatly, 2012; Brasil *et al.*, 2017).

De maneira inicial a etapa de sedimentação, floculação ou flotação tendem a ser os processos priorizados, devido a seu baixo custo. A floculação baseia-se no uso de um agente floculante, capaz de realizar a aglomeração da biomassa e favorecer o processo de precipitação. Os agentes floculantes são dosados conforme o pH do meio, e aplicados sob baixas concentrações, entre 10 a 700 mg/L (Uduman *et al.*, 2010). Exemplos destes agentes são hidróxidos de magnésio e cálcio, ou coagulantes a base de alumínio e ferro (Chen *et al.*, 2011; Brasil *et al.*, 2017). Preferencialmente, os coagulantes catiônicos são favoráveis para a coleta de microalgas, pois elas tendem a acumular carga negativa em suas superfícies externas (Chen *et al.*, 2011). O uso de FeCl_3 a 143 mg/L foi capaz de prover uma eficiência de praticamente 100% na colheita de *Chlorella vulgaris* (Sanyano *et al.*, 2013). Outros métodos aplicáveis para as primeiras fases de concentração é a flotação, através da aderência de partículas de diâmetro menor que 500 μm às bolhas de ar ascendentes (Chen *et al.*, 2011). Ainda, pode-se citar a eletrocoagulação, que é capaz de concentrar as partículas inicial a uma concentração da ordem de 0,1 para 6% v/v, utilizando 25% da energia elétrica tipicamente consumida pela operação de centrifugação, e apresentando uma eficiência de 95% (Brasil *et al.*, 2017).

Não obstante, as modelagens de plantas de produção e processamento de microalgas consideram o uso de um tanque de sedimentação, no qual o efluente do cultivo com uma biomassa a 0,05% m/m é concentrado para entre 1 e 2% m/m, seguido da centrifugação como a última etapa de obtenção da biomassa espessa, com uma concentração entre 16 e 20% m/m (Collet *et al.*, 2011; Tercero *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2011). Assim, a potência e eficiência dos sistemas de centrífugas acabam por determinar o conteúdo de umidade final para a biomassa, segundo as especificidades de rotas secas e úmidas seguintes na cadeia produtiva. Por exemplo, Collet *et al.* (2011) considerou uma concentração da biomassa de 1% para somente 5% m/m, visto que a biomassa seria implementada como substrato para digestão

anaeróbia. Xu et al. (2011) definiu a centrifugação da biomassa até a concentração de 16% m/m, e mais uma etapa de desidratação mecânica para concentrá-la a 30% m/m, para uso posterior em uma rota termoquímica, e a 50% m/m dentro da rota seca, antes de se recorrer a uma desidratação térmica. Por fim, a depender da avaliação econômica integrada e da viabilidade técnica, outros processos de colheita podem ser integrados dentro do escopo de colheita, tais como separação por membranas, prensas termomecânicas e filtrações diversas (Uduman et al., 2010; Suali e Sabatly, 2012; Chen et al., 2011).

Finalmente, a concentração da biomassa para níveis de 85% m/m pode ser feita através de secagem térmica, dentro de um escopo de rota seca tradicional, em analogia à exploração de óleo de vegetais terrestres. Essa tecnologia é bastante difundida e permite a secagem rápida da biomassa, embora apresente um ônus econômico relevante devido ao gasto energético (Chen et al., 2018), mas que seria contornável mediante a disponibilidade de energia renovável sob baixo custo, em conceitos de biorefinaria, ou pelo aproveitamento de frações da biomassa microalgal para mitigar o déficit energético (Xu et al., 2011; Tercero et al., 2014).

2.2.3. Extração de lipídeos

Os métodos mecânicos e térmicos apresentados, embora sejam responsáveis por coletar e concentrar a biomassa, são insuficientes para explorar o conteúdo celular das microalgas. Assim, a extração química (ex: solventes) ou outras operações destinadas a romper as células, e separar os macronutrientes com uma seletividade aceitável, devem ser implementados (Kim et al., 2013; Amaro et al., 2011). Um exemplo inovador seria a extração dos lipídeos por moinhos com grânulos (em inglês, *bead mills*), em que a biomassa é agitada junto com partes mecânicas, capazes de moê-la, contribuindo para a ruptura da estrutura celular, e permitindo a separação de fases entre o óleo e os resíduos mais densos, por ação gravitacional. Essa abordagem, todavia, ainda precisa ser testada para se verificar sua eficiência técnica e econômica. (Chen et al., 2018).

De forma mais tradicional, a extração por solvente, em analogia à cadeia produtiva envolvendo matérias-primas do biodiesel 1G, tende a ser a operação unitária vislumbrada para o processamento da biomassa. Assim, um solvente

seletivo ao óleo das microalgas é utilizado para extrair os lipídeos, para então ser separado por métodos térmicos, a fim de se recuperar o solvente e refinar o óleo extraído (Mohammady et al., 2015; Peralta-Ruiz et al., 2013). Tradicionalmente, o n-hexano costuma ser utilizado, devido a seu baixo custo e à experiência do setor em sua utilização. Não obstante, pesquisas são realizadas a fim de utilizar outros solventes (clorofórmio, dimetiléter, isopropanol, etanol), visando conciliar redução de custos, melhor seletividade ao óleo, e menores impactos ambientais (Peralta-Ruiz et al., 2013; Song et al., 2016). Souza et al. (2015), por exemplo, propuseram o uso de dimetiléter para realizar uma extração com 95% de eficiência do óleo de microalgas. O etanol pode ser considerado para uso como solvente para promover essa extração (Zewdie e Ali, 2022; Albarelli et al., 2018), ou mesmo em mistura com o hexano (Costa et al., 2022). Entretanto, seu comportamento anfótero dissolve pigmentos, aminoácidos e açúcares presentes nas microalgas, tornando-se um solvente desfavorecido pelo lado da seletividade (Peralta-Ruiz et al., 2013).

Por fim, fora as aplicações mais tradicionais de extração química para a extração do óleo, vale mencionar pesquisas e simulações deste processo utilizando-se CO₂ supercrítico (Albarelli et al., 2018; Klein et al., 2019), e líquidos iônicos seletivos junto a sistemas de filtragem e separadores trifásicos (Piemonte et al., 2016).

2.2.4. Produção de biodiesel por 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 consiste na conversão de triacilglicerídeos (TAG) e um álcool reagente (metanol ou etanol) em ésteres (biodiesel) e glicerina. O processo ocorre por catálise, podendo esta ser em geral alcalina ou ácida, ou, de forma mais prospectiva, enzimática (Mata et al., 2010).

Embora a estequiometria corresponda a 3:1 entre o álcool:TAG, o processo típico utilizando metanol sob catálise alcalina (com KOH ou NaOH, por exemplo) em meio homogêneo é conduzido sob a razão molar de 6:1 para favorecer a formação do produto, visto que a reação é reversível (Amaro et al., 2011; Giakoumis, 2013). A catálise ácida também é possível, contudo tende a produzir uma cinética mais lenta. De todo modo, conforme o ajuste apropriado das condições

de reação (álcool reagente, proporção molar, e condição de catálise), a taxa de conversão da reação de transesterificação situa-se geralmente entre 94 e 98%. (Raheem et al., 2018).

Com respeito ao álcool reagente, o uso de etanol pode trazer diferentes condições e resultados ao processo. Em especial, o uso deste álcool pode ser interessante dada a disponibilidade de bioetanol nas próprias usinas sucroalcooleiras, conferindo mais sustentabilidade em relação ao uso do metanol, que tem sua manufatura à base de carvão e gás natural (Methanol Institute, 2022).

Em um trabalho de simulação voltado para a avaliação de uma planta piloto de biodiesel derivado de óleo vegetal, para reações em batelada sob catálise homogênea, verificou-se que são necessárias proporções molares de 10:1 entre etanol:óleo a temperaturas acima de 80°C, enquanto que, para o processo com metanol, a relação estequiométrica é de 6:1, com temperaturas entre 40 e 60°C (Souza, 2011). Assim, uma desvantagem do uso de etanol como álcool reagente decorre da necessidade de temperaturas mais altas para a reação, de uma carga maior para cumprir a estequiometria da reação, e da menor volatilidade do etanol, em relação ao metanol, implicando maiores custos relacionados à recuperação posterior do álcool.

De maneira mais prospectiva, a transesterificação pode decorrer sob catálise biológica (ou enzimática), através de lipases. A vantagem desta rota tecnológica seria a de menor impactos ambientais, decorrentes do uso de recursos renováveis para a produção dos catalisadores. No entanto, ainda é necessário desenvolver co-solventes e lipases que operem a temperaturas mais baixas, de modo a prolongar sua atividade catalítica (Raheem et al., 2018; Mota et al., 2022).

Ainda, antes mesmo da extração de óleo, há a possibilidade de se produzir biodiesel pela transesterificação *in situ*. Basicamente, o processo pode decorrer com a biomassa ainda relativamente úmida, utilizando-se um álcool em estado supercrítico, como o etanol ou metanol. O álcool possui o papel de extrair os lipídeos, sendo realizada também a reação de transesterificação (Amaro *et al.*, 2011; Raheem *et al.*, 2018).

Por fim, ressalta-se que o óleo bruto das microalgas tem composição variável, contendo tanto uma fração lipídica saponificável para a produção de biodiesel, ou mesmo gorduras com cadeias saturadas propensas ao uso direto como *green diesel*, ou seja, com uma composição e propriedades similares ao óleo diesel convencional.

Do ponto de vista prático, o óleo de microalgas pode conferir um portfólio mais amplo de produtos, mas que também acompanha maiores necessidades de fracionamento e refino do macronutrientes (Costa et al., 2022).

2.2.5. Compatibilidade técnica do biodiesel de 3ª geração e sua performance em motores

Um aspecto relevante a ser considerado na produção de biocombustíveis diz respeito às suas propriedades físico-químicas e sua compatibilidade técnica com a aplicação final (ex: diesel em motores de ignição por compressão). Assim, o biodiesel 3G deve deter propriedades similares ao diesel fóssil (ex: densidade, viscosidade, ponto de fusão, dentre outros), de modo a lhe conferir características *drop in*, ou seja, ser capaz de substituir parcial ou totalmente o óleo diesel sem a necessidade de modificações relevantes no motor. O biodiesel, de maneira geral, tende a apresentar um número de cetano maior do que o óleo diesel fóssil, favorecendo a autoignição (menor tempo de ignição do combustível) ao ser injetado em motores. Em contrapartida, a maior viscosidade do biodiesel dificulta sua injeção, pulverização e evaporação, resultando em maior tempo de duração da combustão (Al-lwayzy e Yusaf, 2017). Naturalmente, essas vantagens e adversidades são variáveis conforme as matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel. Uma forma de controle sobre as especificações do biodiesel é a orientação definida pelas normas definidas pela ASTM e ou a EN14214. Além da compatibilidade técnica, os parâmetros de performance do motor, ao ser operado pela mistura diesel, devem ser mensurados a fim de se avaliar a eficiência do biocombustível nos aspectos técnicos, operacionais, econômicos e ambientais (Ahmad e tal, 2011; Souza et al., 2015).

A qualidade do biodiesel é favorecida ao se utilizar TAGs com cadeias de carbono entre C15-C17 e com baixo nível de insaturação. Embora as microalgas tenham propensão para acumulação de TAGs com essas quantidades de carbono, os TAGs possuem alto nível de insaturação, o que tende a reduzir o número de cetano, calor de combustão e a estabilidade oxidativa do biodiesel derivado. Outro ponto de adversidade seria que as microalgas detêm maiores concentrações de nitrogênio, fósforo, magnésio e outros minerais, que podem afetar a qualidade do biodiesel com respeito a questões técnicas e ambientais no uso final do combustível (Raheem et al., 2018). Todavia, experimentos com biodiesel de microalgas,

produzido em laboratório, demonstraram redução na emissão de poluentes, conforme apresentado a seguir.

A literatura acadêmica apresenta diversos trabalhos experimentais envolvendo testes do biodiesel de microalgas em motores. O biodiesel derivado do óleo de microalgas *Spirulina* e *Chlorella* demonstrou, puramente ou em mistura com óleo diesel (ex: B20), tendência de aumento da eficiência dos motores, bem como redução das emissões de poluentes atmosféricos (Al-Lwayzy e Yusaf, 2017; Islam et al., 2017; Rajak et al., 2019). Não obstante, um ônus sobre a potência tende a ser observado nos testes. Rajak e Verma (2018) observaram menor eficiência no motor e maior ruído ao se utilizar B20 de *Spirulina*. Efeitos benéficos foram observado em relação a emissão de poluentes, como a redução de 10% de material particulado e de 6% na emissão de óxidos de nitrogênio. Al-lwayzy e Yusaf (2017) fizeram testes com biodiesel puro (B100) de *Chlorella prototecoides*. De maneira similar, a eficiência e potência do motor reduziu em torno de 5%, ao passo que se destacou a redução em 28% das emissões de CO e de 7,4% nas emissões de NO_x, em relação ao uso de óleo diesel fóssil. Por fim, para a diferentes misturas de diesel com biodiesel de *Spirulina*, Rajak et al. (2019) indicou resultados ótimos para uma mistura B20. Embora observou-se uma redução de 1% na eficiência (*brake thermal efficiency*) do motor, observou-se reduções nas emissões de NO_x, hidrocarbonetos, fumaça e CO. A Tabela 8 sumariza o poder calorífico do biodiesel de microalgas, assim como referências experimentais ou revisões acadêmicas que elencam a aplicabilidade deste biocombustível, com ênfase a cepas de *Chlorella*.

Assim, o biodiesel 3G demonstra-se funcional em motores e promove redução nas emissões de poluentes (NO_x, CO, material particulado, etc.), embora incorra na queda de performance no uso final. Portanto, pautar a biorefinaria no conceito de se cultivar microalgas para a produção de biodiesel é justificável visto que: a indústria brasileira de biocombustíveis já possui experiência com a rota tecnológica tradicional, pautada na reação de transesterificação; as propriedades do biodiesel 3G demonstram-se favoráveis experimentalmente, trazendo benefícios na redução de poluentes no uso final e de gases de efeito estufa em sua cadeia produtiva; e, no Brasil, há um mercado interno de biocombustíveis maduro. Desta maneira, todos estes fatores contribuem para a redução do risco tecnológico e econômico de se conduzir um projeto de biorefinaria pautada na produção de biodiesel de microalgas.

Tabela 8 – Estudos envolvendo o uso de biodiesel de microalgas.

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

Fonte: Castiñeiras-Filho (2020)

2.2.6. Aproveitamento dos resíduos de microalgas

Dentro da rota de processamento da biomassa com ênfase na obtenção dos lipídeos, a etapa de extração de óleo proporciona também um resíduo microalgal. Assim, rotas tecnológicas podem ser desenvolvidas para explorar estes restos, que contém ainda grande parte da biomassa seca cultivada, principalmente quando o conteúdo lipídico raramente ultrapassa os 50% m/m, implicando ainda em metade da matéria orgânica seca para ser explorada (Nodooshan et al., 2018). Embora a valoração deste resíduo possa ser negligenciada (Castiñeiras-Filho et al., 2023; Piemonte et al., 2016), a depender dos escopos dos estudos anteriores, o resíduo é relevante para cumprir questões energéticas e ambientais acerca da biorefinaria e viabilizar economicamente o conceito do projeto.

A designação de uso típico destes resíduos seria pela valorização dos macronutrientes (ex: proteína a 150 USD/t) (Albarelli et al., 2018) ou como ração animal, em analogia ao farelo de soja (530 USD/t) (Klein et al., 2019).

Uma exploração energética direta deste resíduo foi proposta por Tercero et al. (2014), em que a biomassa residual seria empregada em combustão direta, em prol do balanço energético de uma planta dedicada ao cultivo e processamento de microalgas. Todavia, vale ressaltar que esta forma de exploração dos restos de microalgas pode ser tecnicamente desfavorável, a depender da composição da biomassa residual. Em analogia aos problemas ilustrados para a palha de cana-de-açúcar, os restos de microalgas podem apresentar impurezas que propiciam problemas de corrosão, incrustações e emissão de poluentes.

Xu et al. (2011) consideraram o uso dos resíduos para processos termoquímicos, designando-os para produção de óleo e gás sintético, ou matéria-prima de H₂ para hidrotatamento do óleo. Brownbridge et al. (2014) respaldaram uma análise técnico-econômico para uma rota produtiva de produção de metil éster de microalgas, explorando o resíduo através de gaseificação associada ao processo de Fisher Tropsch (diesel sintético e nafta). Assim, embora os trabalhos considerem o processamento do resíduo em combustíveis ou matérias-primas refinados, eles se respaldam na baixa maturidade tecnológica de processos termoquímicos.

O uso dos resíduos para a produção de biogás, seria uma maneira com maior maturidade tecnológica (Desbowski et al., 2023), que provê um combustível refinado, capaz de atender a demandas energéticas internas ou ser utilizado para comercialização. Em uma planta dedicada somente ao cultivo e processamento de microalgas, Collet et al. (2011) consideraram a biodegradabilidade de *Chlorella vulgaris* de 56% para a produção de biogás. Barros et al. (2022), em um trabalho experimental, encontraram um patamar similar para a biodigestão as microalgas. Dias et al. (2023) avaliaram experimentalmente o uso de *Tetradismus obliquus* para produção de biogás, com ênfase na obtenção de H₂.

Embora estes estudos foram focados na exploração integral da biomassa de microalgas, a aplicação da digestão anaeróbia sobre os resíduos provenientes de fases de processamento pode ser favorável para a extensão da reação global de biodigestão, visto que a matéria orgânica se encontra mais suscetível a este processo (Lage et al., 2018; Sialve et al., 2009). Nesse sentido Xiao et al. (2019) apresentaram perspectivas de se incrementar em 75% o rendimento global de biometano, a depender do processo de pré-tratamento da microalga. No setor sucroalcooleiro, pode-se destacar a consideração dos restos de microalgas em si para este fim, em codigestão com vinhaça, glicerol e outros efluentes aquosos, na

simulação de integração proposta por Zewdie e Ali (2022). Apesar da digestão anaeróbia poder ser diretamente empregada sobre a biomassa de microalgas como um todo, em vez de se desenvolver a extração do óleo e sua conversão em biodiesel, Sialve et al. (2009) recomendaram que, a depender da produtividade da cepa de microalgas, um conteúdo lipídico acima de 40% m/m (base seca) seria favorável para a produção dedicada do biodiesel e uso dos resíduos em digestão anaeróbica (Tabela 9).

Tabela 9 - Perspectivas de aplicação de digestão anaeróbia sobre microalgas ou sobre seus restos após a extração do conteúdo lipídico.

Espécie	Condições de cultivo	Metano com DA das microalgas (MJ/kg SV)	Metano com DA dos restos de microalgas (MJ/kg SV)	Lipídeos (MJ/kg SV)	Energia total (MJ/kg SV)	ΔEnergia (MJ/kg SV)
<i>C. vulgaris</i>	Padrão	23,0	20,1	6,6	26,7	3,7
<i>C. vulgaris</i>	Baixo N	24,9	17,2	14,7	32,0	7,1
<i>C. emersonii</i>	Padrão	26,4	22,4	10,7	33,1	6,6
<i>C. emersonii</i>	Baixo N	33,1	27,6	23,2	50,8	17,7
<i>C. protothecoides</i>	Padrão	23,4	21,8	4,1	25,8	2,4
<i>C. protothecoides</i>	Baixo N	25,5	22,2	8,5	30,7	5,2

Nota: SV = sólidos voláteis, DA = digestão anaeróbia.

Fonte: adaptado de Sialve et al. (2009)

Assim, além de ambos processos apresentarem uma sinergia tecnológica e energética, ambos consistem de tecnologias com grau de TRL favorável em relação aos processos termoquímicos elencados.

2.3. Análises de biorefinarias que incorporam cultivo de microalgas

Um nicho de conceito de biorefinaria que incorpora microalgas em suas operações, geralmente levam em conta termelétricas a gás natural, dentro do intuito de se realizar a captura e uso do carbono (CCU) do gás de exaustão, e produzir uma biomassa capaz de prover biodiesel, diesel verde, gás de síntese, amônia, metanol, dentro outros combustíveis ou químicos básicos (Araújo et al., 2015; Xu et al., 2011). Considerando que as perspectivas de integração de microalgas com termelétricas a gás natural permitem resultados promissores, conceituar uma biorefinaria pautada em emissões de CO₂ biogênico seria uma estratégia de economia circular aderente ao caso do setor sucroalcooleiro. Assim, Tabela 10

demonstra estudos de caso de biorefinarias envolvendo a indústria da cana-de-açúcar e a promoção do cultivo de microalgas.

Conforme a revisão realizada, a quantidade de designs propostos envolvendo a integração da produção de microalgas com o setor sucroalcooleiro é numerosa, diferenciando-se cada análise por seus escopos e estratégias de biorefinaria. Uma das formas que as análises se diferenciam é quanto ao nível de detalhamento dos inventários das correntes materiais e energéticas dos sistemas, sendo estes construídos através de base de dados de softwares dedicados à avaliação de ciclos de vida (ACV), tais como GaBi e Ecoinvent, ou pela modelagem das operações unitárias através de software de simulação de processos, tais como Superpro Designer, Aspen Plus e Aspen Hysys. Abaixo são descritas as concepções de biorefinarias de diferentes autores, bem alguns de seus objetivos, contextos e produtos almejados a partir da biomassa de microalgas.

Souza et al. (2015) modelaram um sistema de cultivo de microalgas com CO₂ do gás de fermentação e com glicerina, para fins de uma ACV. Etanol, biodiesel e os restos de microalgas (biomassa residual após extração do conteúdo lipídico) foram os produtos da biorefinaria, cujas necessidades energéticas eram supridas por meio da cogeração do bagaço. O trabalho negligenciou o uso de gases de combustão da cogeração para o cultivo de microalgas, uma vez que o gás de fermentação poderia fornecer volumes apropriados de fontes de carbono.

Menezes (2015) considerou o CO₂ da fermentação e de gases de exaustão de combustão. O trabalho avaliou a possibilidade de se processar o bagaço, refinando suas fibras para aproveitá-las dedicadamente em aplicações energéticas (lignina) ou produção de químicos (celulose e hemicelulose). O trabalho traz uma avaliação exergética de subsistemas, e conduz a análise até a obtenção dos lipídeos das microalgas.

Maranduba et al. (2015) avaliaram cenários aproveitando o CO₂ de fermentação e da queima de bagaço. Foi considerado o cultivo de microalgas ricas em lipídeos, sendo seu óleo extraído com hexano, e reagido com metanol para formar o biodiesel do tipo metil éster. O estudo considerou a utilização da torta residual de algas para produção de biogás por digestão anaeróbia ou para obtenção de bio-óleo por pirólise dessa biomassa. Coprodutos da pirólise (fase gasosa e sólidas) foram reintegrados para abastecer demandas energéticas. Como resultados, indicou-se uma planta dedicada de biodiesel de microalgas emitindo 130 g

CO_{2eq}/MJ de biodiesel, o que é desfavorável frente ao biodiesel derivado de óleo de palma que apresenta um fator de 30 g CO₂/MJ. A integração analisada pelos autores foi capaz de reduzir as emissões para níveis estatisticamente semelhantes aos do biodiesel de óleo de palma. Outra pesquisa realizou uma avaliação energética da integração proposta, por ACV, considerando critérios de alocação energética dentre os coprodutos. As biorefinarias foram capazes de aumentar o FER de 1,0 para 1,5. Esses resultados foram reportados como valores médios, dentro de uma distribuição estatística construído por uma simulação de Monte Carlo (Maranduba et al., 2016). Vale ressaltar que os resultados foram elaborados considerando os restos de microalgas (considerado análogo ao farelo de soja, tipicamente utilizado como ração animal) e a glicerina para a alocação energética, os quais apresentam uso final usualmente não-energético, ou seja, como matéria-primas de cadeias químicas ou outras finalidades.

Coelho et al. (2020) avaliaram esta sinergia do ponto de vista técnico-econômico, modelando a produção de ésteres etílicos derivados de microalgas, cultivadas de modo heterotrófico (*Auxenochlorella protothecoides*). No modelo, foi considerada a corrente de melaço para cultivar microalgas ricas em lipídios em biorreatores tipo *air-lift*, sendo o óleo extraído com n-hexano e reagido com etanol para produzir biodiesel. O excedente de calor e eletricidade produzido pela cogeração com bagaço é utilizado para atender a planta de microalgas-biodiesel. A escala de produção de éster etílico foi idealizada para abastecer as atividades agrícolas e de transporte no canavial, onde está localizado o maior insumo de diesel fóssil. O trabalho concluiu que a biorrefinaria – comercializando o açúcar, etanol, energia elétrica e os restos das algas – apresentou uma redução de 4,6% da receita bruta, em comparação com uma usina de cana-de-açúcar independente. Todavia, o modelo integrado trouxe a vantagem de reduzir as emissões de CO₂ e aumentar a sustentabilidade do sistema. A rentabilidade poderia aumentar, dependendo da capacidade de exploração de subprodutos de valor agregado (β -caroteno, ácidos graxos poliinsaturados e bioplásticos), da avaliação de potenciais coprodutos (biogás, fertilizantes), e da precificação dos créditos de carbono. Além disso, o trabalho apresenta uma análise de sensibilidade econômica, variando-se custos de CAPEX e preços de etanol e biodiesel. Assim, além do cenário determinístico de referência, os autores avançam na análise econômica ao mensurar as eventuais variabilidades na performance no projeto.

Tabela 10 - Estudos sobre biorefinarias envolvendo a cana-de-açúcar e microalgas.

Referência	Objetivo	Software auxiliar	Cultivo e substratos	Produtos derivados de microalgas	Observações
Maranduba et al. (2015)	Análise de emissões	Ecoinvent	autotrófico c/ CO ₂ de fermentação e gás de exaustão da cogeração	biogás derivado de restos de microalgas; bio-óleo derivado de pirólise dos restos de microalga (autoconsumo de biochar e gás de síntese); biodiesel do tipo metil éster	biogás de vinhaça; codigestão com dejetos de animais
Menezes (2015)	Análise exergética e ambiental	GaBi	Autotrófico; CO ₂ da fermentação e de queima de bagaço/lignina	lipídeos de microalgas	biogás de vinhaça para autoconsumo; conversão de celulose e hemicelulose em químicos
Souza et al. (2015)	Análise energética e de emissões	Ecoinvent	mixotrófico c/ glicerina e CO ₂ de fermentação	biodiesel; restos de microalgas tratados como ração	uso de palha da cana na cogeração; alocações energéticas para o etanol e em base mássica para biodiesel e restos de microalgas
Maranduba et al. (2016)	Análise energética	Ecoinvent	autotrófico c/ CO ₂ de fermentação e queima do bagaço	biogás derivado de restos de microalgas; bio-óleo derivado de pirólise dos restos de microalga (autoconsumo de biochar e gás de síntese); biodiesel do tipo metil éster	biogás de vinhaça; codigestão com dejetos de animais

Albarelli et al. (2018)	Análise técnica e econômica	Aspen Plus	autotrófico c/ CO ₂ fermentação e gás de exaustão	rota úmida para produção de proteínas, lipídeos e gás sintético	etanol 2G; uso de palha de cana, biogás e bagaço na cogeração; uso de CO ₂ supercrítico em processo de extração
Klein et al. (2019)	Análise técnica e econômico	Aspen Plus	autotrófico c/ CO ₂ de fermentação e de biogás pré-combustão; heterotrófico c/ vinhaça	biodiesel tipo etil éster; restos de microalgas é coproduto como ração	biodigestão da vinhaça; uso de CO ₂ supercrítico; produção de biodiesel e biometano para deslocar consumo de diesel agrícola
Coelho et al. (2020)	Análise técnica e econômica	Superpro Designer	heterotrófico com melação e glicerina	restos de microalgas valorado como ração animal; biodiesel tipo etil éster	Açúcar dentro do portfolio
Zwedie et al. (2022)	Análise técnica e econômica	Não explicitado	autotrófico c/ CO ₂ de gases de exaustão do processamento de açúcar e etanol	restos de microalgas valorados como ração animal	biogás de glicerina, vinhaça, água residual de microalgas; contexto de produção de etanol de cana na África
Castiñeiras-Filho e Pradelle (2023)	Análise energética, exergética e de emissões	Aspen Hysys	autotrófico c/ CO ₂ de fermentação e gás de exaustão da cogeração	biodiesel do tipo etil éster	etanol 2G; uso de gás natural para suprir déficits energéticos; maximização da biofixação; quantificação de potenciais coprodutos segundo a simulação

Klein et al. (2019) realizaram uma avaliação técnico-econômica considerando a precificação de carbono e tecnologias inovadoras para o processamento da biomassa microalgal. As fontes de carbono consideradas no modelo foram o CO₂ no gás de fermentação e na carga orgânica da vinhaça. O biogás é purificado em biometano por PSA (*pressure swing adsorption*), sendo o fluxo rico em CO₂ reciclado para o cultivo de microalgas. O óleo de microalgas foi obtido considerando uma extração com CO₂ supercrítico. O bagaço e a palha da cana foram considerados para fins de cogeração, enquanto o éster etílico (biodiesel) e o biometano cobririam o consumo de diesel fóssil nas operações agrícolas da cana-de-açúcar. As receitas foram consideradas provenientes da venda de etanol anidro, energia elétrica, dos restos de algas após extração de seu óleo, e da glicerina. O trabalho compreendeu a precificação de carbono de 3 ou 39 USD/t CO_{2eq}, de acordo com o Renovabio. Entre os resultados, uma simulação de Monte Carlo levou a taxas internas de retorno (TIR) superiores a 12% (> 98% de probabilidade) para uma planta integrada que abrange a produção de biogás.

Albarelli et al. (2018) modelaram a integração, incluindo em especial a hidrólise do bagaço. Microalgas (*Chlorella vulgaris*) seriam alimentadas em uma lagoa aberta com o gás de fermentação. Os produtos principais derivados de microalgas foram seus macronutrientes, ou seja, os lipídios – valorados como petróleo bruto na análise econômica – e as proteínas. O conteúdo de microalgas seria extraído com CO₂ supercrítico ou etanol. O resíduo de microalga após a extração desses compostos passou por gaseificação com água supercrítica para produzir gás de síntese. Bagaço, palha de cana, torta de lignina (resíduo da hidrólise enzimática) e biogás derivado da vinhaça são utilizados para cogeração. Além dos produtos de microalgas, o fluxo de etanol (compreendendo etanol 1G e 2G) e o excedente de eletricidade são fontes de receita na análise. O trabalho apontou que produtos de valor agregado (carotenoides) podem aumentar a rentabilidade do sistema como um todo.

Zewdie e Ali (2022) propuseram uma integração conceitual da produção de microalgas a ser integrada a uma usina de açúcar de Metahara, sendo um trabalho encontrado no contexto da Etiópia, na África. As fontes de receitas consideradas foram o biodiesel do tipo metil éster, biogás derivado de fontes diversas (vinhaça, glicerina, e tratamento de carga orgânica de água), e o restos das microalgas considerados como fertilizantes. Os autores ressaltaram a importância de ser ter

microalgas com elevada produtividade lipídica e a necessidade de se desenvolver processos energeticamente eficientes para melhorar a performance econômica do sistema, visto que a viabilidade para tal, no processo simulado, seria possível para preços de biodiesel equivalentes ao dobro do preço do diesel derivado de petróleo. Ainda, como uma forma de se cobrir incertezas econômicas, Zewdie e Ali (2020) fizeram análises de sensibilidade, variando o preço de venda do biodiesel, o conteúdo lipídico das microalgas e a eficiência de operações unitárias.

Conforme exposto, os diversos trabalhos avaliaram aspectos da ACV por meio de dados inventariados, enquanto outros compreendem análises técnico-econômicas derivadas de modelagem de processos. Embora as biorefinarias apresentadas apresentem escopos diferentes e adotem caminhos tecnológicos diversos, os modelos implicitamente compartilham a hipótese de buscar a autossuficiência energética, ou manter uma escala de cultivo de microalgas no patamar necessário para se substituir encargos locais, como a substituição de diesel por biodiesel. Ainda, exceto por Albarelli et al. (2018), a hidrólise enzimática raramente é considerada nas avaliações, o que é pertinente ao *status quo* atual da indústria sucroalcooleira, que tem dificuldades de aproveitamento de matérias-primas lignocelulósicas. Além disso, os trabalhos contemplam sumariamente o uso de palha da cana na cogeração, embora o setor não explore ainda este recurso de forma difundida. Em outras palavras, as biorefinarias já partem de uma premissa arrojada para caracterizar o design, todavia sem ressaltar essa limitação.

Diante desta revisão da literatura, este trabalho tem como originalidade cobrir as consequências de se designar o bagaço para a cogeração ou para a hidrólise enzimática, caracterizando em paralelo as implicações desta alocação sobre o balanço energético da biorefinaria, considerando os recursos energéticos atualmente empregados pelo setor e demonstrando como a exploração da palha na cogeração é uma das formas de se mitigar déficits energéticos. Essa discussão, para o caso de uma “biorefinaria simples” (definida na metodologia deste trabalho), foi realizada em uma publicação (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2023), a qual compõe o acervo de integrações envolvendo a exploração de microalgas junto ao setor sucroalcooleiro.

3. Fundamentação teórica

3.1. Balanço de massa, energia e exergia

As leis de conservação e a Termodinâmica estabelecem fundamentos gerais e relevantes na análise técnica de processos industriais. O balanço de massa permite identificar pontos no processo em que há uma elevada formação de resíduos ou emissão de poluentes, ou mesmo identificar a eficiência de transformação das matérias-primas em produtos finais. O balanço de energia é essencial para avaliar as demandas por calor e trabalho necessários para se configurar o processo produtivo, e avaliar as ineficiências no aproveitamento da energia. Por fim, o balanço de exergia – métrica que concilia a 1ª e 2ª Lei da Termodinâmica, ao valorar o potencial de trabalho disponível de fluxos materiais e energéticos, caso sobre tais sistemas sejam conduzidos processos reversíveis – permite identificar pontos em que há a maior geração de entropia (e degradação da qualidade na energia), diagnosticando quantitativamente as etapas em que valem esforços para se melhorar a tecnologia implementada ou a forma de condução do processo.

Os balanços de massa, energia e entropia são apresentados pelas equações 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (1)$$

$$\frac{dE}{dt} = \sum \dot{m}_e (Pv + e)_e - \sum \dot{m}_s (Pv + e)_s + \dot{W} + \dot{Q} \quad (2)$$

$$e = u + \frac{v^2}{2} + gh \quad (3)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b} + \dot{S}_g \quad (4)$$

em que, $\frac{dm}{dt}$ é a taxa de variação de massa dentro do volume de controle [kg/s]; $\sum \dot{m}_e$ representa o somatório das vazões mássicas que entram no volume de controle [kg/s]; $\sum \dot{m}_s$ representa o somatório das vazões mássicas que saem do

volume de controle [kg/s]; $\frac{dE}{dt}$ é a taxa de variação de energia dentro do volume de controle [kW]; $\sum \dot{m}_e(Pv + e)_e$ representa o somatório da energia associada às vazões mássicas de entrada e seus trabalhos de fluxo [kW]; $\sum \dot{m}_s(Pv + e)_s$ representa o somatório da energia associada às vazões mássicas de saída e seus trabalhos de fluxo [kW]; \dot{W} representa a potência líquida fornecida ao volume de controle [kW]; \dot{Q} representa a taxa de transferência de calor líquida fornecida ao volume de controle [kW]; $\frac{dS}{dt}$ é a taxa de variação de entropia dentro do volume de controle [kW/K]; $\int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b}$ representa a entropia associada à taxa de transferência de calor líquida 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 entropia associada às vazões mássicas que entram no volume de controle [kW/K]; $\sum \dot{m}_s s_s$ representa o somatório da entropia associada às vazões mássicas que saem no volume de controle [kW/K]; \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]; $\frac{v^2}{2}$ representa a energia cinética específica do fluxo material [kJ/kg]; gh representa a energia potencial gravitacional específica do fluxo material [kJ/kg].

Adotando-se uma análise em regime permanente, e negligenciando-se as magnitudes de variações de energias cinética e potenciais dos fluxos materiais perante suas energias internas, os balanços tomam a forma das equações 5, 6 e 7, respectivamente, nas quais a definição de entalpia ($h = u + pv$) foi empregada para se associar os trabalhos de fluxos das correntes materiais às suas respectivas energias internas.

$$0 = \sum (\dot{m}_e - \dot{m}_s) \quad (5)$$

$$0 = \sum (\dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s) + \dot{W} + \dot{Q} \quad (6)$$

$$0 = \sum (\dot{m}_e s_e - \dot{m}_s s_s) + \int \frac{\delta \dot{Q}}{T_b} + \dot{S}_g \quad (7)$$

O balanço de energia, todavia, não distingue a qualidade da energia, ou seja, não diferencia o fluxo de energia ordenada (ex: trabalho mecânico, que pode ser utilizado para mover pesos ou ser convertido totalmente em energia térmica) da energia desordenada (ex: calor, que pode ser utilizado para aquecer/resfriar objetos, mas não pode ser transformado integralmente em trabalho mecânico). Ainda, dado um sistema com determinada pressão, temperatura e composição química (estado termodinâmico definido), em vez de deixá-lo entrar em equilíbrio com a vizinhança (ambiente de referência) espontaneamente, é possível conduzi-lo por processo reversíveis, até que este atinja o mesmo equilíbrio, mas convertendo a sua energia em trabalho útil, ou seja, exergia.

Desta forma, a análise exergética permite uma quantificação da energia, levando em conta a sua qualidade, ou melhor, a avaliação de quanto de trabalho útil é possível extrair por meio de processos reversíveis, e mensurar a magnitude das irreversibilidades (diferença finita de temperatura e pressão, atrito por escoamento viscoso, reações químicas irreversíveis, etc.) e a degradação da energia no interior de um sistema (Ibrahim et al., 2018; Arshad et al., 2019).

A equação 8 demonstra o balanço de exergia para um volume de controle, em regime permanente.

$$0 = \sum (\dot{m}_e ex_e - \dot{m}_s ex_s) + \sum \dot{W} + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \dot{Q} - T_0 \dot{S}_g \quad (8)$$

em que ex_e e ex_s são as exergias específicas (kJ/kg) dos fluxos materiais com vazões mássicas \dot{m}_e e \dot{m}_s , respectivamente; $\sum \dot{W}$ é a soma das taxas de transferência de exergia pelos fluxos relacionados a trabalho, sendo uma forma de exergia numericamente igual à energia do fluxo; $\sum \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \dot{Q}$ refere-se ao fluxo de exergia relacionados a taxas de transferências de calor, cada uma sob sua respectiva temperatura de fronteira (T_b), e em relação ao estado de referência ($T_0 = 298$ K); $T_0 \dot{S}_g$ é a destruição de exergia, proporcionada por irreversibilidades internas no volume de controle, sendo um termo estritamente positivo dado que, pela 2ª Lei da Termodinâmica, $\dot{S}_g \geq 0$.

A exergia associada aos fluxos materiais ($E\dot{x}_M = \dot{m} ex$) possui as parcelas cinética, potencial, física e química. As parcelas relacionadas às energias cinética e potencial comumente são negligenciadas na análise, devido a seus pequenos valores

em relação à exergia física, que se destaca em ciclos de potência e processos sem mudança de composição química, e à exergia química (Kotas, 2012; Ibrahim *et al.*, 2018), relevante em qualquer etapa que envolva mistura, separação ou reações de espécies químicas. As equações 9, 10, 11 e 12 demonstram a contabilização do fluxo de exergia, associado a uma corrente material, conforme suas componentes de exergia física e química.

$$E\dot{x}_M = E\dot{x}_{fis} + E\dot{x}_{qui} \quad (9)$$

$$E\dot{x}_{fis} = \dot{m} [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad (10)$$

$$E\dot{x}_{qui} = \dot{m} \left[\frac{1}{MM} \sum x_i ex_{qui,i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) \right] \quad (11)$$

$$ex_{qui,i}^0 = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{i,0}} \quad (12)$$

em que: $E\dot{x}_M$ é o fluxo de exergia total associado a um fluxo material [kW]; $E\dot{x}_{fis}$ é fluxo de exergia física associada a um fluxo material [kW]; $E\dot{x}_{qui}$ é taxa de exergia química associada a um fluxo material [kW]; $ex_{qui,i}^0$ é a exergia química padrão molar de um componente i [kJ/kmol]; 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]; 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 física de correntes materiais (equação 10) pode ser calculado conhecendo-se seu estado termodinâmico, ou seja, sua entalpia (h) e entropia (s) vigentes, e tais valores quando o fluxo material alcança o equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente de referência (h_0 e s_0).

A exergia química (equação 11) representa o trabalho extraído de uma corrente material, quando esta tem seu potencial químico igual ao do ambiente de referência. A equação 12 demonstra o trabalho para uma substância pura expandida reversivelmente para essa condição, considerando que o sistema analisado compreende um gás ideal puro. Fluxos materiais com espécies químicas ausentes no estado de referência podem ter sua exergia calculada, assumindo-se uma reação química de modo que ela passe a ser composta por espécies presentes no estado de referência, sendo assim realizadas expansões reversíveis para se mensurar o

trabalho disponível (ex: compostos orgânicos entram em combustão formando CO₂ e H₂O, espécies presentes no ar atmosférico). A equação 13 demonstra, portanto, a relação entre a exergia química específica de uma espécie pura como a variação da energia livre de Gibbs da reação (Kotas, 2012). Em geral, os valores da exergia química padrão de espécies químicas encontram-se reportados diretamente na literatura (Ofori-Boateng et al., 2012).

$$ex_{qui,i}^0 = -(\Delta G^0)_i + \sum v_k ex_{qui,k}^0 \quad (13)$$

em que: $(\Delta G^0)_i$ é variação da energia livre de Gibbs da reação de combustão do componente i [kJ/kmol]; $\sum v_k ex_{qui,k}$ é o saldo da conversão entre os demais componentes k (coeficiente estequiométrico v) participantes da reação.

Na prática, combustíveis industriais, ou mesmo combustíveis complexos formados por muitos componentes (gás natural, óleo combustível, madeira, etc.), podem ter sua exergia química calculada por correlações empíricas propostas na literatura (Kotas, 2012). Outras correlações também existem para o cálculo da exergia química de compostos orgânicos com estrutura molecular mais complexa (Hepbasli et al., 2008; Xiao et al., 2019), ou mesmo metodologias que estimam a exergia com base em grupos funcionais orgânicos (Dincer, 2013; Szargut, 2005)

As correntes materiais geralmente são compostas por vários componentes. Assim, a exergia do fluxo material multicomponente apresenta uma destruição de exergia, dada pelo termo $RT_0 \sum x_i \ln(\gamma_i x_i)$ na Equação 11. Essa destruição se dá pelo processo espontâneo de mistura, o qual é considerado para uma solução real genérica na equação apresentada. Esse termo geralmente é pequeno em relação às contribuições ponderadas de $ex_{qui,i}^0$, mas pode ser facilmente considerada para misturas ideais. Embora a equação 11 exprima o termo na forma mais genérica, válida para soluções reais, o coeficiente de atividade química γ_i é aproximado a 1 nas análises, reduzindo custo computacional e sendo uma aproximação adequada para a quantificação da exergia química (Peralta-Ruiz et al., 2013; Palacios-Bereche et al., 2013; Ofori-Boateng et al., 2012).

Por fim, outros fluxos de exergia podem ser consideradas no balanço. No caso de microalgas, a equação de Petela (2003) permite calcular a exergia solar (Equação 14), sendo utilizada para a análise exérgica de simulações envolvendo

a exploração de biomassa ou mesmo microalgas (Xiao et al., 2019; Hepbasli et al., 2008).

$$\frac{Ex_{solar}}{Q_{solar}} = 1 - \frac{4}{3} \frac{T_0}{T_{sun}} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_0}{T_{sun}} \right)^4 \quad (14)$$

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.

Após a contabilização de todos os termos exergéticos, o balanço de exergia permite o cálculo da exergia destruída pelo sistema. A Figura 15 esquematiza os fluxos exergéticos que podem decorrer em sistemas arbitrários ou sistemas de cogeração.

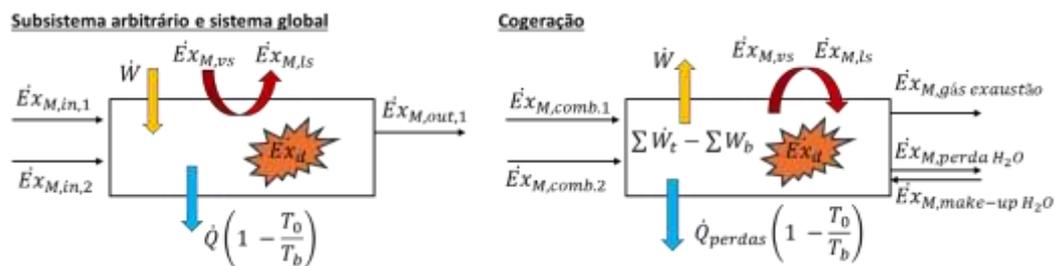


Figura 15 – Ilustração do balanço de exergia para subsistemas em geral e para um subsistema da cogeração.

Uma das funções da análise exergética é a determinação da eficiência exergética (ψ), seja de um sistema global, ou mesmo de subsistemas internos. A definição de eficiência exergética pode ser variável conforme o escopo do sistema sob análise (Dincer, 2013). Uma forma racional de se calcular é através da equação 15. Nesta definição, mede-se a razão entre a exergia que sai (Ex_s) e a exergia que entra (Ex_e) no volume de controle sob análise (Peralta-Ruiz et al., 2013; Kotas, 2012). Desta maneira, é possível mensurar a magnitude da exergia que foi destruída devido a irreversibilidades internas (\dot{E}_d).

$$\psi = \frac{\dot{Ex}_s}{\dot{Ex}_e} = 1 - \frac{\dot{E}_d}{\dot{Ex}_e} \quad (15)$$

A definição da eficiência ψ todavia pode ser limitada, por focar somente na destruição da exergia, ou seja, irreversibilidades inerentes de um sistema (Kotas, 2012). Outra definição propõe a classificação dos fluxos exergéticos como a razão entre produtos (objetivo do sistema) e combustíveis (força motriz utilizado pelo sistema) (Lozano e Valero, 2011; Palacios-Bereche et al., 2013), o que leva a particularização da definição da eficiência exergética, conforme o objetivo do sistema. De todo modo, quando se tem um subsistema não-terminal, em que se decorre produtos principais (ex: caldo da cana-de-açúcar) e subprodutos úteis (bagaço), geralmente tem-se a geração de entropia como o principal foco de ineficiência, levando tais subsistemas a uma eficiência exergética próxima a 1,0, principalmente quando há a relevância de exergia química no balanço exergético (Palacios-Bereche et al., 2013; Ortiz et al., 2020). No caso de processos em que há rejeitos de processo (subsistemas terminais), que são despejados no estado morto de referência, a exergia do resíduo não é aproveitada, e assim a eficiência exergética tende a apresenta uma performance inferior.

Neste sentido, este trabalho adotou a definição mais geral de ψ (equação 15) para padronizar a metodologia de cálculo para vários subsistemas existentes em uma biorefinaria. A fim de se verificar uma sensibilidade aos fluxos exergéticos não-aproveitados (\dot{E}_w), adotou-se também a definição da eficiência η (equação 16).

$$\eta = 1 - \frac{\dot{E}_d + \dot{E}_w}{Ex_e} \quad (16)$$

3.2. Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)

A avaliação de ciclo de vida – *Life cycle assessment* (LCA), em inglês – é uma metodologia utilizada para avaliar os impactos de processos e produtos, em um determinado perímetro definido desde seu “berço” ou “poço” (*cradle* ou *well*, em inglês, respectivamente) até, tipicamente, o portão (ex: saída da etapa industrial), tanque (abrange etapas logísticas de transporte, distribuição e disponibilização do produto, antes do uso final), ou túmulo/roda (*grave/wheel*, considerando o uso final). A forma de condução de uma ACV é definida por normas internacionais, como a ISO 14040 e ISO 14044, servindo para a harmonização de regulamentações e políticas públicas voltadas à certificação de sustentabilidade de

produtos (Carneiro et al., 2017). A ACV pode ser dividida em quatro etapas: determinação do escopo e objetivos, construção do inventário no ciclo de vida, quantificação dos impactos dentro do escopo, e interpretação dos resultados.

O inventário consiste na contabilização das matérias-primas, insumos, fluxos de massa e de energia pertinentes ao perímetro. Associados aos insumos que adentram o perímetro do sistema analisado, decorrem impactos ambientais que devem ser estimados para compor a fase de cálculo dos indicadores. Um exemplo, dentro do escopo de cálculo de gases de efeito estufa, são as emissões associadas à 1 tonelada de cana-de-açúcar que adentra o perímetro da área industrial (à montante deste perímetro, emissões decorrem das atividades agrícolas), além de combustíveis (ex: gasolina, diesel, óleo combustível) que eventualmente são utilizados diretamente pelo sistema. Assim, aos insumos são atribuídos encargos. No caso de sistemas multiprodutos, a ACV pode ser conservadora e se eximir de se considerar as externalidades dos coprodutos, atribuindo os impactos do sistema somente ao produto principal. Alternativamente, pode-se utilizar a técnica de deslocamento, considerando a capacidade de os coprodutos mitigarem impactos à jusante do perímetro do sistema. Por exemplo, a glicerina de uma fábrica de biodiesel pode ser vendida, deslocando a produção de glicerina pela via tradicional, que se utiliza de recursos fósseis; ou ainda, a energia elétrica da biomassa pode aliviar a participação de fontes fósseis na matriz elétrica (Liu et al., 2023).

Para o escopo deste trabalho, a partir das simulações e de dados complementares da literatura (ex: ônus relativos à fase agrícola da cana ou no cultivo de microalgas), é possível calcular indicadores relativos à performance energética e ambiental da biorefinaria. Para o cálculo de indicadores energéticos, foram utilizadas as seguintes definições gerais (Mayer et al., 2020). As equações 17 e 18 indicam o NER e o FER, respectivamente.

$$NER = \frac{\sum \dot{E}_{produto}}{\sum \dot{E}_{insumo}} \quad (17)$$

$$FER = \frac{\sum \dot{E}_{produto}}{\sum \dot{E}_{fossil,insumo}} \quad (18)$$

Basicamente, o NER pode ser interpretado como uma eficiência energética, que mensura a energia imbuída nos produtos ($\dot{E}_{produto}$), em relação aos insumos energéticos (\dot{E}_{insumo}) utilizados pela biorefinaria. Este indicador tem a

característica de ser adimensional, independente de uma unidade funcional. Por sua vez, o FER representa esta mesma eficiência, mas considerando apenas ônus energéticos fósseis ($\dot{E}_{fóssil,insumo}$) no denominador da razão. Assim, sua formulação relaciona-se à sustentabilidade e eficiência de uso de recursos fósseis.

O NEB (equação 19) e o FEB (equação 20) mensuram a diferença entre os recursos definidos nos numeradores e denominadores do NER e FER, respectivamente, representado grandezas dimensionais. Como as biorefinarias desenvolvidas neste trabalho tratam-se de sistemas multiprodutos, utilizou-se a vazão mássica de cana-de-açúcar (\dot{m}_{cana}) como denominador na razão, sendo possível observar as performances para uma tonelada de cana processada.

$$NEB = \frac{\sum(\dot{E}_{produto} - \dot{E}_{insumo})}{\dot{m}_{cana}} \quad (19)$$

$$FEB = \frac{\sum(\dot{E}_{produto} - \dot{E}_{fóssil,insumo})}{\dot{m}_{cana}} \quad (20)$$

Outra classe de indicadores relevantes são aqueles referentes às emissões de gases de efeito estufa, como forma de mensurar os impactos ambientais proporcionados pela biorefinaria. Para tanto, calculou-se a intensidade de carbono (IC) dos produtos, através da forma geral apresentada na equação 21, em que as emissões de CO_{2eq} (emissões diretas e indiretas) são alocadas proporcionalmente às energias dos produtos. Ainda, considerando os efeitos que os produtos têm de deslocar outros tradicionalmente utilizados pela sociedade (ex: o etanol deslocar gasolina, $Em_{deslocada,produto}$), o abatimento de emissões (AbtCO₂) também pode ser calculado, segundo a forma geral dada pela equação 22. Em especial, este indicador foi definido para se verificar o efeito por tonelada de cana processada.

$$IC = \frac{\dot{E}_{produto} \cdot (\sum GEE)}{\sum \dot{E}_{produto}} \quad (21)$$

$$AbtCO_2 = \frac{(\sum GEE) - (\sum Desloc_i)}{\dot{m}_{cana}} \quad (22)$$

Embora as definições gerais foram estabelecidas, algumas fontes de arbitrariedades acabam sendo naturais em trabalhos de ACV. De fato, sistemas envolvendo a produção de biocombustíveis optam comumente pela alocação energética, mas ainda assim podem diferir pela propriedade energética definida para o combustível, ou seja, pelo uso do PCI (Mayer et al., 2015; Maranduba et al., 2016; Kamahara et al., 2010) ou PCS (Xu et al., 2011) dos produtos. Ainda assim, haveria a possibilidade de considerar propriedades exergéticas para se conduzir a análise (Mayer et al., 2020). Pelo lado de valoração da energia elétrica, Souza et al. (2015), Castiñeiras-Filho e Pradelle (2020) e Furtado (2023) apresentam estudos que consideraram o fluxo energético da eletricidade no portão do sistema nas análises de indicadores, enquanto que Macedo et al. (2008) optou por associar uma energia primária para este coproduto.

Por fim, a ACV é uma metodologia estabelecida em normas internacionais e utilizada em regulações, mas com margem para subjetividade. Essa subjetividade inerente é mitigada estabelecendo-se claramente as formas de alocações definidas, explicitando-se os indicadores utilizados na metodologia de cálculo, reportando-se o inventário levantado, suas incertezas, hipóteses e dados negligenciados (Mayer et al., 2020). Embora essa margem de subjetividade seja inevitável, se há esclarecimento por parte das métricas utilizadas, o objetivo final da ACV é cumprido com sucesso na sua etapa de final, referente à interpretação dos resultados e diagnóstico de ações que podem ser tomadas para mitigar os impactos do sistema.

3.3. Abordagem clássica de estimativas econômicas

A determinação de fluxos físicos de processos produtivos, além de permitir a avaliação das eficiências técnicas e ambientais da proposta, viabiliza a sua avaliação econômica. No caso de biorefinarias, a proposta original de se criar produtos que sejam sustentáveis e gerem menos impactos em relação aos processos tradicionais estabelecidos via o uso de fontes fósseis, deve ser igualmente acompanhada de uma eficiência econômica. Tal viabilidade deve decorrer de um balanço adequado entre os investimentos de capital (CAPEX), as receitas obtidas por produtos e coprodutos, os custos operacionais (matérias-primas, operação e manutenção, utilidades industriais, dentre outros) e o custo de oportunidade de capital que desperte o

interesse dos stakeholders do setor perante suas percepções de risco. A estimativa dos fluxos financeiros de um projeto permite a construção de um fluxo de caixa incremental. A quantificação da viabilidade econômica deste fluxo de caixa pode ser avaliada através de indicadores clássicos, como o valor presente líquido (VPL, equação 23), taxa interna de retorno (TIR, equação 24) do projeto, ou o valor presente líquido anualizado do fluxo de caixa (VPLA, equação 25) – métrica proposta para se avaliar o VPL ao ser distribuído uniformemente no horizonte temporal, considerando a taxa de desconto, em analogia ao custo anual equivalente (Samanez, 2009).

$$VPL = \sum \frac{C_t}{(1+i)^t} \quad (23)$$

$$0 = \sum \frac{C_t}{(1+TIR)^t} \quad (24)$$

$$VPLA = VPL \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (25)$$

em que C_t é um fluxo financeiro incidente no instante t , o qual se estende por n anos; e i é a taxa de desconto.

Uma das formas diretas de se atingir CAPEX competitivos se dá por economia de escala, nas quais equipamentos ou plantas industriais com maiores capacidades tendem a apresentar menores custos unitários, conforme proposto pela equação 26 (Turton et al., 2018).

$$\frac{I}{I_0} = \frac{CEPCI}{CEPCI_0} \left(\frac{C}{C_0} \right)^\alpha \quad (26)$$

em que I corresponde ao custo de capital para um equipamento com capacidade C ; I_0 ao custo para a escala base de capacidade C_0 ; α é o expoente de escala da tecnologia, que costuma variar entre 0,6 e 1,0; $\frac{CEPCI}{CEPCI_0}$ corresponde à atualização temporal do custo, sendo sugerido sua correlação com o *Chemical Engineering Plant Cost Index*.

Em geral, softwares de simulação possuem módulos de estimativa de custos, permitindo um reporte direto dos resultados a partir dos fluxos físicos modelados (Klein et al., 2019; Tercero et al., 2014; Heo et al., 2019). Todavia a base de dados pode ser complexa ou obscura ao usuário. Assim, pode-se citar trabalhos que optam por tratar os dados simulados com ferramentas próprias (ex: *Virtual Sugarcane Biorefinery*), permitindo maior entendimento sobre os custos considerados (Klein

et al., 2019). Neste sentido, destacam-se os trabalhos de Palacios-Bereche et al. (2021) e Furtado (2023), que aplicaram a metodologia de estimativa de CAPEX em sistemas macros (ex: sistema de cogeração e de biodigestão), podendo validar os dados junto a fornecedores, customizando assim os resultados à realidade da indústria local.

Finalizada a estimativa do custo total de investimento (CAPEX de módulos e outros custos de infraestruturas adicionais), o cálculo de custos variáveis é geralmente trivial. Despesas genéricas de OPEX são estimadas em proporção ao CAPEX, enquanto que os fluxos físicos de entrada e saída constituem as demais incidências de montantes financeiros ao longo do horizonte temporal estabelecido para o projeto. No caso de preços de insumos básicos e commodities, patamares de preço podem ser estabelecidos para uma análise determinística, a partir de dados históricos (Turton et al., 2018).

3.4. Incorporação de incertezas por simulação de Monte Carlo

Uma forma de se considerar incertezas, além de uma análise de sensibilidade sobre o cenário determinístico, pode se dar pelo uso de um método econômico probabilístico, como a simulação de Monte Carlo. Resumidamente, a simulação de Monte Carlo baseia-se na atribuição de funções de densidade de probabilidade (uniforme, triangular, normal, dentre outras) às variáveis de entrada (CAPEX, preços, eficiência de processos), seguido da geração de milhares de cenários (ex: cerca de 10.000), em que cada um corresponde à combinação das variáveis de entrada produzidas de maneira aleatória. Assim, os resultados da performance econômica, tais como VPL e TIR, podem ser reportados na forma de histogramas e interpretados de forma probabilística (Turton et al., 2018).

Uma métrica econômica objetiva para avaliação econômica do projeto pode ser feita pelo cálculo do *Value at Risk* (VaR), ou ainda, o *Conditional Value at Risk* (CVaR) (Figura 16). O VaR é o valor para o qual se tem os $\alpha\%$ piores casos ($VaR_{\alpha\%}$), enquanto que o CVaR representa o valor esperado para o resultado dado que os $\alpha\%$ piores casos aconteçam. Exemplificando, a partir do histograma do VPL, seu $CVaR_{5\%}$ indica o valor médio que o VPL pode assumir caso os 5% piores cenários econômicos aconteçam (Coelho et al., 2021; Leite et al., 2022).

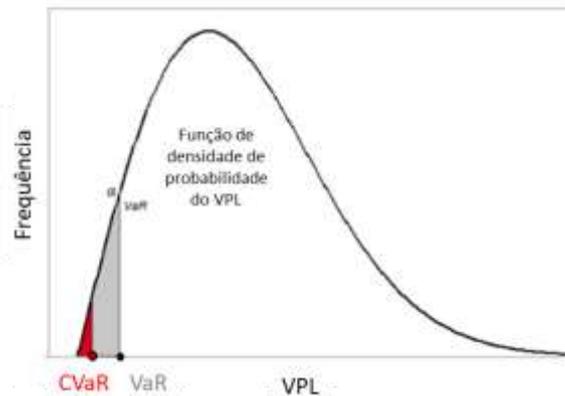


Figura 16 - Ilustração das métricas VaR e CVaR para uma resposta avaliada por uma função de densidade de probabilidade, adaptado de Coelho et al. (2021).

Assim, a observação de um $CVaR_{5\%}$ maior que zero para o VPL indica uma elevada probabilidade de sucesso econômico do projeto, como também uma elevada resiliência econômica em qualquer cenário que venha a decorrer (Leite et al., 2022).

Além da incerteza probabilística de variáveis, é possível considerar processos estocásticos. Processos estocásticos podem ser representados pela construção de uma série temporal, utilizando-se funções de densidade de probabilidade, ou fórmulas de recorrência entre o termo futuro e o termo atual (Leite et al., 2022). Um processo estocástico pode ser inferido para o comportamento de preços, utilizando-se uma fórmula de recorrência, tal como a do movimento browniano geométrico (equação 27).

$$P_{t+1} = P_t \exp \left(\left(\mu - \frac{\sigma^2}{2} \right) \Delta t + \sigma \sqrt{\Delta t} N(0,1) \right) \quad (27)$$

em que o P_{t+1} é o preço futuro, P_t é o preço presente, μ é a média dos valores de $\ln \left(\frac{P_{t+1}}{P_t} \right)$ considerando os dados históricos, σ é o desvio padrão deste conjunto de valores, e $N(0,1)$ é um valor gerado seguindo a distribuição normal (0,1), e Δt é o intervalo de tempo decorrente entre os preços (ex: 1 mês).

Implementando-se o processo estocástico para os preços, é possível avaliar um cenário probabilístico que considera a incerteza na geração de receita no horizonte futuro de um empreendimento. Desta forma, é possível avaliar a viabilidade e resiliência econômica, dado que o projeto se encontra à deriva de tal série temporal, além das outras variáveis probabilísticas pontuais (ex: CAPEX). Por fim, a partir dos resultados, o empreendedor pode tomar uma decisão dado um conhecimento maior sobre o risco, e, caso opte por assumi-lo, realizar um planejamento consciente da operação, considerando opções reais ou ferramentas de proteção de preços e custos (hedge), empregáveis durante a dinâmica do projeto, de modo a se evitar os piores cenários.

3.5. Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos (DOE - *Design of Experiments*) é uma metodologia utilizada para determinar a relação entre os fatores que afetam um processo e o resultado desse processo (Goupy e Creighton, 2007). Para processos que possuem uma elevada complexidade para serem descritos com precisão por modelos físicos, devido à alta não linearidade entre respostas e os fatores que as influenciam, pode ser mais interessante uma abordagem experimental e simplificada, mas embasada por um tratamento estatístico. Nesse contexto, a ciência do planejamento de experimentos permite a elaboração de modelos entre as respostas e os fatores, determinados pelo experimentalista, dentro do objetivo de se reduzir o número de experimentos (Pradelle et al., 2019a; b).

Dentre os diversos métodos, pode-se citar o planejamento composto central e o planejamento de Doehlert. A partir da seleção de um tipo de planejamento, o experimentalista define previamente quantos ensaios serão executados (fator importante para se estimar os custos e tempo necessário para concluir a análise), com respeito as variáveis dependentes que pretende avaliar, e quais respostas se deseja mensurar. O planejamento composto central, por exemplo, exige a combinação fatorial entre n variáveis e k níveis; assim um problema com 2 variáveis, cada uma com 3 níveis, exigirá 9 experimentos (além de repetições no centro), cobrindo o domínio de um cubo. Um caso com 3 variáveis e 3 níveis, o número de experimentos cresce significativamente para 27. Alternativamente, o planejamento de Doehlert para 3 variáveis exige 13 ensaios, reduzindo

significativamente o custo e tempo; contudo, o domínio experimental fica restrito à uma esfera de raio 1, o que deve ser considerado para se analisar a robustez estatística dos modelos gerados (Goupy e Creighton, 2007).

A partir dos ensaios realizados, superfícies de respostas são construídas de modo a se ter um modelo matemático que relacione as respostas aos fatores avaliados experimentalmente. A equação 28 exemplifica uma superfície de resposta para um modelo com três fatores x_i e onze parâmetros b_i . Em especial, os fatores x_i são normalizados e reduzidos em coordenadas X_i , através da relação $X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i}$, em que x_i^0 é o centro do experimento (valor para o qual $X_i = 0$) e $\Delta x_i = \frac{x_i^{máx} - x_i^{mín}}{2}$. Através da organização dos dados experimentais na forma matricial apresentada pela equação 29, é possível calcular os coeficientes b_i do modelo através do método dos mínimos quadrados (equação 30) (Bezerra et al., 2008).

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (28)$$

$$bX = Y \rightarrow \begin{bmatrix} \vdots & \cdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \vdots \end{bmatrix}_{n \times p} \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}_{p \times 1} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (29)$$

$$\hat{b} = (X'X)^{-1}X'Y \quad (30)$$

Após a obtenção dos modelos matemáticos, uma análise de relevância e consistência é realizada por testes estatísticos, a fim de se averiguar a robustez e precisão na predição da resposta, bem como avaliar a relevância dos efeitos/coeficientes sobre a resposta. Em outras palavras, pode-se elencar o impacto linear e quadrático das variáveis dependentes, bem como a verificação de interações relevantes entre elas sobre a resposta. Os testes estatísticos que permitem a análise dos desvios experimentais e de modelo (equações 31 e 32) são a ANOVA (equação 33) e t-Student (equações 34 e 35). Em geral, adota-se o nível de significância de 5% como critério de corte de relevância estatística. Por fim, o coeficiente de correlação (equação 36) e coeficiente de correlação ajustado aos graus de liberdade (equação 37) são outras métricas que contribuem para avaliar a precisão do modelo.

$$SS_{modelo} = \sum (y_{modelo,i} - \overline{y_{real}})^2 \quad (31)$$

$$SS_{resíduos} = \sum (y_{modelo,i} - y_{real,i})^2 \quad (32)$$

$$F_{ratio} = \frac{SS_{modelo}/(p-1)}{SS_{resíduos}/(N-p)} \quad (33)$$

$$s_i^2 = k_i \frac{SS_{resíduos}}{(N-1)} \quad (34)$$

$$t_{ratio} = \frac{b_i}{\sqrt{s_i^2}} \quad (35)$$

$$R^2 = \frac{SS_{modelo}}{SS_{resíduos}} \quad (36)$$

$$R_a^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{(N-1)}{(N-p+1)} \quad (37)$$

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.

Além dos testes estatísticos, recomenda-se ainda realizar novos ensaios para comparação dos valores preditos com os valores observados. Enfim, validando-se a superfície de resposta e reconhecendo-se sua robustez e precisão, tem-se como resultado um modelo capaz de prever a resposta do experimento, além de se determinar quais variáveis mais impactam a impactam.

Uma extensão aplicável sobre as superfícies de respostas e a realização de um processo de otimização acerca da resposta teórica, o que minimiza os custos de se

sondar as coordenadas ótimas por via de tentativas e erros. Assim, uma otimização restringida ao domínio experimental pode ser conduzida, de modo a se obter as coordenadas críticas. Preferencialmente, as coordenadas encontradas devem ser testadas experimentalmente, a fim de se averiguar se a otimização foi atingida.

Tipicamente, deseja-se avaliar a forma como diversas respostas comportam-se frente às variáveis dependentes elencadas como significativas. A otimização individual de respostas pode resultar em múltiplas coordenadas ótimas, uma para cada resposta, havendo assim um conflito sobre o cenário a ser conduzido.

Dentro da ciência de planejamento de experimentos, uma análise multicritério estabelecida é a da função desejabilidade, apresentando vantagens em relação a outras análises (fronteira eficiente de Pareto), ao permitir conduzir simultaneamente a análise da resposta. Uma função desejabilidade pode ser utilizada para enquadrar uma resposta entre os valores de 0 a 1 (em que 0 corresponde aos valores da resposta menos desejados, e 1 corresponde aos valores de respostas desejados), conforme um perfil (linear, parabólica, booleano, dentre outros) arbitrado pelo experimentalista (Goupy e Creighton, 2007). Definidas as funções desejabilidades, pode-se definir a função desejabilidade global D (equação 38), que é a média geométrica das desejabilidades singulares (d_i), criando-se assim um função $D(\vec{x}_j)$. Tipicamente, os pesos w_i são iguais a 1, representando uma uniformidade de valor para as respostas avaliadas; não obstante, uma distinção dos pesos pode ser realizada a fim de se produzir um gradiente de relevância (Moreira et al., 2015).

$$D = \left(\prod d_i^{w_i} \right)^{\frac{1}{\sum w_i}} \quad (38)$$

De todo modo, a função pode ser maximizada por técnicas de otimização com restrições, de modo a se encontrar seu valor e coordenadas ótimas $D^*(\vec{x}_j^*)$. Assim, é possível estabelecer \vec{x}_j^* , e mensurar quais os valores de y_i esperados para esta coordenada otimizada, conforme a análise multicritério adotada.

4. Cenários investigados e Metodologia

4.1. Simulador numérico, definição dos componentes e principais hipóteses

O software Aspen Hysys[®] v8.8 foi utilizado para simular os processos envolvidos em uma planta padrão de cana de açúcar, seu sistema de cogeração, a hidrólise enzimática do bagaço, sistemas de digestão anaeróbica, e o cultivo de microalgas e seu processamento em biodiesel 3G, dentro do conceito de rotas tecnológicas secas, embasadas na exploração dos lipídeos como produto principal.

Acerca de validações da simulação, os resultados técnicos da planta padrão de etanol, seu sistema de cogeração, e a hidrólise enzimática foram discutidos em Castiñeiras-Filho e Pradelle (2020). Os resultados técnicos da planta de biodiesel de microalgas foram discutidos em Castiñeiras-Filho (2020), bem como em Castiñeiras-Filho e Pradelle (2023), no qual é aprofundada a análise exergética da biorefinaria simples. As validações sobre a digestão anaeróbia e a aderência da estimativa de custos são discutidas nas seções metodológicas pertinentes. Por fim, os panoramas dos diagramas modelados no ambiente do software encontram-se no Apêndice A.

Primeiramente, foi relevante a definição dos componentes químicos representativos para a simulação, assim como os pacotes termodinâmicos apropriados para se avaliar os equilíbrios termoquímicos, propriedades termodinâmicas, e taxas de transferência de calor e trabalho resultantes das operações unitárias. Os componentes químicos empregados encontram-se na Tabela 11, bem como suas exergias químicas padrões, propriedade que não se encontra explícita no inventário do *software*, diferentemente da exergia física específica. Para os fins da simulação, os compostos químicos representativos das fibras (celulose, hemicelulose e lignina) dos materiais lignocelulósicos (ex: bagaço e palha de cana) e a xilose (representativa de monossacarídeos C5 da quebra de hemicelulose) tiveram suas propriedades obtidas de Wooley e Putsche (1996).

Tabela 11 – Componentes químicos utilizados na simulação e suas respectivas exergias químicas padrões.

Componente	ex_{qui}^0 (kJ/kmol)	Massa molar (kg/kmol)	Componente	ex_{qui}^0 (kJ/kmol)	Massa molar (kg/kmol)
Acético ^a	907.140	60,05	KCl ^{b**}	19.600	116,00
Aconítico ^a	2.159.760	174,10	Lignina ^{b*}	3.449.500	122,49
Ca(OH) ₂ ^{b**}	53.700	74,10	Metanol ^d	719.020	32,04
Metano ^c	836.510	16,04	Oleato de metila ^d	10.614.700	296,50
Celulose ^{b*}	3.404.400	162,14	MEG ^c	1.214.210	62,07
CO ₂ ^c	20.140	44,01	N ₂ ^b	720	28,01
Dextrose ^b	2.928.800	180,16	NH ₃ ^b	337.900	17,03
Etanol ^c	1.370.800	46,07	N-hexane ^c	4.130.570	86,18
Furfural ^b	2.338.700	96,09	O ₂ ^b	3.970	32,00
Glicerina ^b	1.705.600	92,10	Oleico ^e	11.882.723	282,47
H ₂ ^c	238.490	2,02	Fenilalanina ^f	4.618.413	165,19
H ₂ O ^b	900	18,02	SiO ₂ ^{b**}	3.545	60,06
H ₂ SO ₄ ^b	163.400	98,08	Succínico ^a	1.613.140	118,09
Hemicelulose ^{b*}	2.826.640	132,12	Sacarose ^b	6.007.800	342,30
Álcool isoamílico ^a	2.104.180	88,15	Trioleína ^e	40.606.002	885,43
K ₂ O ^{b**}	413.100	94,20	Xilose ^b	2.361.900	150,13
			Levedura ^{b*}	513.560	30,23

Notas: a - Szargut (2005); b - Ortiz et al. (2019); c - Kotas (2012); d - Ofori-Boateng et al. (2012); e - Xiao et al. (2019); f - Hepbasli (2008); * - componente criado utilizando propriedades reportadas por (Wooley e Pustche, 1986); ** - componente criado utilizando propriedades reportadas por (Dias, 2008)

Dias (2008) sumariza as propriedades dos demais componentes criados, compreendendo o ácido aconítico (representativo de ácidos orgânicos na cana-de-açúcar), hidróxido de cálcio e ácido fosfórico (utilizados no tratamento do caldo), cloreto de potássio (representativo de sais inorgânicos na cana), óxido de potássio (representativo de minerais na cana), dióxido de silício (representativo do solo que acompanha a cana como impureza, e do teor de cinzas), e a levedura (crescimento celular no processo de fermentação). Destaca-se ainda que a dextrose (composto presente no software) foi utilizada como molécula representativa da glicose, produzida pela hidrólise da sacarose presente no caldo da cana. Demais compostos orgânicos (ex: furfural, ácido acético) foram considerados conforme as reações em série ou em paralelo, pertinentes às reações de fermentação ou de hidrólise enzimática. A simulação do ar atmosférico, que possui papel de comburente ou na diluição de influentes, foi realizada com os componentes N₂ (79% mol/mol) e O₂ (21% mol/mol).

A simulação das microalgas foi realizada considerando sua composição de macronutrientes em base seca. Assim, trioleína foi selecionada para representar o conteúdo de lipídeos, o ácido oleico para representar os ácidos graxos livres no óleo, a sacarose para representar os carboidratos, e a fenilalanina para modelar o conteúdo proteico. A seleção desses componentes representativos foi realizada conforme seu uso em trabalhos anteriores conduzidos em Aspen Hysys (Ríos et al., 2013; Araujo, 2016; Piemonte et al., 2016). A molécula selecionada para representar o biodiesel foi o metil oleato, que é o éster correspondente da reação de transesterificação da trioleína. Por fim, o metano encaixa-se na simulação para se produzir o hidrocarboneto combustível representativo na composição do biogás.

Os principais pacotes termodinâmicos utilizados na simulação foi a combinação do modelo *Non-Random Two-Liquid Model* e da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (NRTL – SRK) para a fase gasosa. Os coeficientes de interação binária para equilíbrios vapor-líquido e líquido-líquido foram estimados pelo modelo UNIFAC, quando ausentes dados *default* de tais na biblioteca do software. Ressalta-se que estes modelos já foram implementados por diversos trabalhos anteriores, em processos de produção de etanol (Dias, 2008), cultivo de microalgas (Mohammady et al., 2015 Araujo, 2016, Araújo et al., 2015; Piemonte et al., 2016; Ihoegian e Usman, 2018), e produção de biodiesel (Lobato Gonçalves et al., 2016; Ziyai et al., 2019), reforçando assim sua capacidade em modelar adequadamente os equilíbrios termoquímicos e propriedades das correntes materiais.

Como exceções, ressalta-se o uso do modelo UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) com SRK, por apresentar resultados mais precisos para processos envolvendo água, etanol e MEG (monoetilenoglicol) (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011; Ravagnani, 2011). Além disso, foi utilizado a equação de estado de Peng-Robinson na cogeração, a fim de se atingir resultados consistentes em reações de combustão que atingem altas temperaturas (maior que 800°C).

Por fim, ressalta-se que quedas de pressão foram negligenciadas, vasos e tanques foram considerados adiabáticos, e uma eficiência isentrópica de 75% foi atribuída às bombas (Borgnakke e Sonntag, 2009). As ferramentas do *software* “*Spreadsheet*” e “*Set*” foram utilizadas para se realizar de cálculos intermediários e implementar correlações lineares entre correntes, e as ferramentas “*Recycle*” e “*Adjust*” foram empregadas para se atingir convergências numéricas.

4.2. Designs das biorefinarias investigadas

Considerando que um dos escopos é a identificação e quantificação de correntes materiais e energéticas relevantes na lógica de engenharia de processos, três designs principais de biorefinarias foram analisados, denominados biorefinaria simples, biorefinaria avançada, e biorefinaria arrojada.

A biorefinaria simples (Figura 17) diz respeito a uma acoplagem preliminar e simplificada entre o sistema de produção de etanol 1G2G (e seu sistema de cogeração) e o sistema de produção de biodiesel 3G.

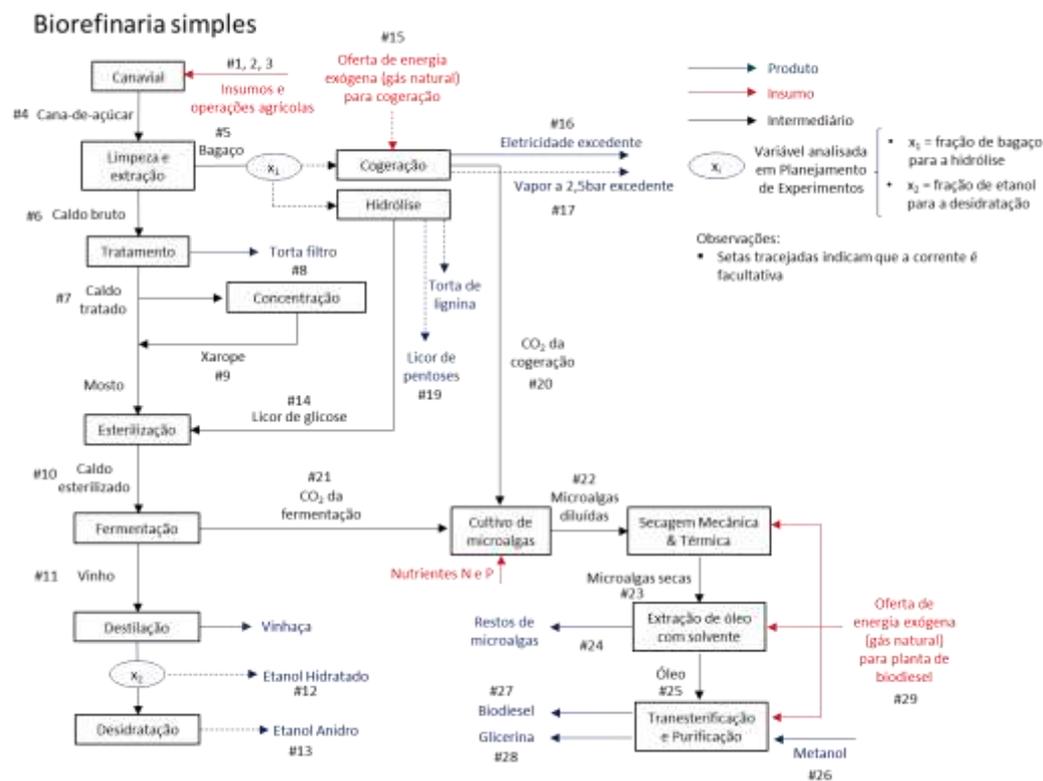


Figura 17 – Diagrama simplificado da biorefinaria simples.

Assim, neste cenário, as correntes materiais residuais (vinhaça, torta filtro, licor de pentoses, torta de lignina, restos de microalgas) não são exploradas, sendo desperdiçadas do ponto de vista exergético. Segundo a forma de operação desta biorefinaria, uma fonte externa de energia primária deve ser utilizada para abastecer as demandas energéticas do sistema de cogeração (quando bagaço é enviado para a hidrólise enzimática) e das etapas de cultivo e processamento de microalgas.

Finalmente, diante das limitações resultantes por parte da biorefinaria avançada em utilizar todo o bagaço para hidrólise enzimática, mesmo havendo biogás à disposição para suprir o déficit energético, foi considerada uma biorefinaria arrojada (Figura 19), na qual 50% da palha da cana (do total de 140 kg/t cana, 70kg/t cana é transportada ao âmbito industrial) seria utilizada na cogeração. A nomenclatura arrojada é designada, em especial, visto que em cenários extremos (100% do bagaço ser enviado para hidrólise enzimática), tem-se o sistema de cogeração operando com palha e torta de lignina, o que na prática significa a superação do obstáculo tecnológico de exploração destas formas de biomassa em processos de combustão.

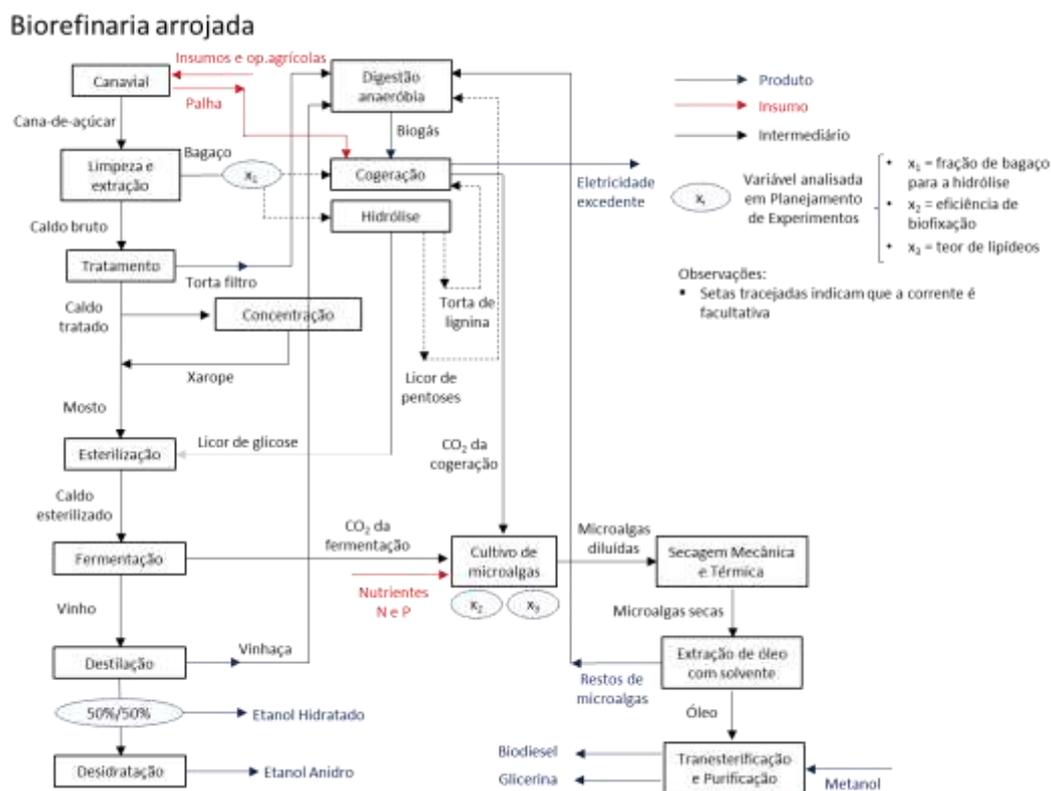


Figura 19 – Diagrama simplificado da biorefinaria arrojada.

4.2.1. Simulação da planta padrão de etanol de cana

A simulação foi construída tendo como base o processamento de 500 t/h de cana-de-açúcar (composição apresentada na Tabela 12), sendo equivalente a uma capacidade de médio ou grande porte de 2 Mt cana, operando 4,000 h por ano

(Palacios-Bereche *et al.*, 2013). O consumo geral de energia elétrica da planta é igual a 12 kWh/t cana, provida pelo sistema de cogeração.

Tabela 12 - Composição em base mássica da cana-de-açúcar.

Componente	Fórmula química	Cana-de-açúcar (% m/m)	Bagaço (% m/m)
Celulose	$C_6H_{10}O_5$	5,26	18,40
Minerais	K_2O	0,20	0,03
Sais inorgânicos	KCl	1,17	0,2
Impurezas orgânicas (Aconítico)	$C_6H_6O_6$	0,61	0,11
Sacarose	$C_6H_{12}O_6$	13,85	2,4
Glicose (Dextrose)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,59	0,1
Hemicelulose	$C_5H_8O_4$	5,00	17,50
Lignina	$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$	2,89	10,13
Solo/Cinzas	SiO_2	1,08	1,12
Água	H_2O	69,35	50,00

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

A Figura 20 demonstra a simulação implementada para limpeza e moagem da cana-de-açúcar. A cana passa por um separador, com o intuito de se remover a terra presente junto a ela, oriunda de sua colheita. A extração do caldo é realizada utilizando água para embeber a cana, proporcionando melhor eficiência na extração. O caldo passa por filtros para remoção de partículas grosseiras, antes de ser designado para o tratamento.

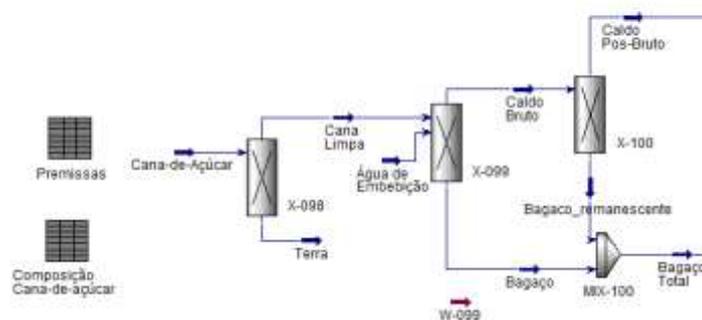


Figura 20 - Fluxograma da Limpeza e Moagem da cana-de-açúcar.

Este subsistema tem como produtos principais o caldo de cana, que segue para tratamento, e o bagaço, cujo destino típico é o sistema de cogeração, ou potencialmente pode ser enviado para a hidrólise enzimática.

O consumo geral de potência mecânica foi de 16 kWh/t de cana-de-açúcar, energia que é proporcionada via turbinas de acionamento direto, presentes no sistema de cogeração (Palacios-Bereche, 2011).

A Tabela 13 sumariza as operações do subsistema de moagem.

Tabela 13 – Dados de entrada da simulação da moagem.

Splitter X-098 (Dias, 2008) (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de remoção de SiO ₂	70,0%
Eficiência de recuperação dos outros componentes	99,5%
Splitter X-099 (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de recuperação de açúcares e impurezas solúveis	96,2%
Alimentação de água de embebição (temperatura)	300 kg H ₂ O /t cana (50°C)
Splitter X-100 (Palacios-Bereche, 2011)	
Eficiência de remoção de sólidos	82,10%
Fração mássica de água na fase sólida recuperada	50,00%
Recuperação dos demais componentes	100%

4.2.1.2. Tratamento do Caldo

A etapa de tratamento (Figura 21) visa remover partículas finas e ajustar a propriedades do caldo antes de seu uso na fermentação ou concentração. O caldo bruto oriundo da moagem passa por um *flash* a 105°C (queda de pressão de 250 para 97 kPa), de modo a desaerá-lo, evitando flotação indesejada de partículas. Uma etapa de floculação e sedimentação é conduzida com água de polímeros (um componente representativo do floculante foi negligenciado devido a sua pequena dosagem de 340 mg/s), da qual o efluente clarificado segue para o próximo subsistema. Em seguida, processos de tratamento como calagem (uso de Ca(OH)₂) e lavagem são realizados sobre o caldo, a partir dos quais se obtém a torta filtro como um resíduo. O caldo finalmente passa por filtragem a vácuo, com um condensador barométrico, retornando então para o início do processo de tratamento, antes do *flash* (Palacios-Bereche, 2011).

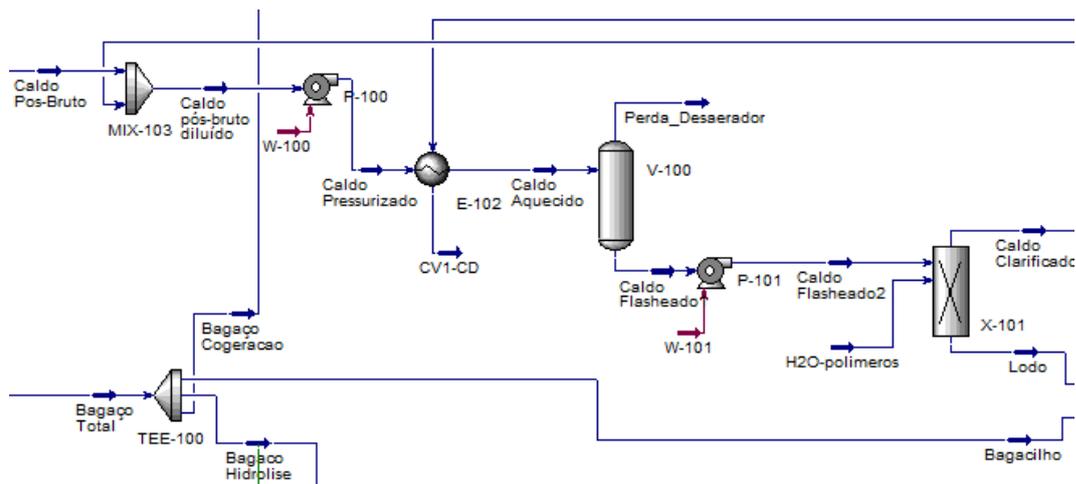


Figura 21 - Fluxograma do Tratamento do Caldo.

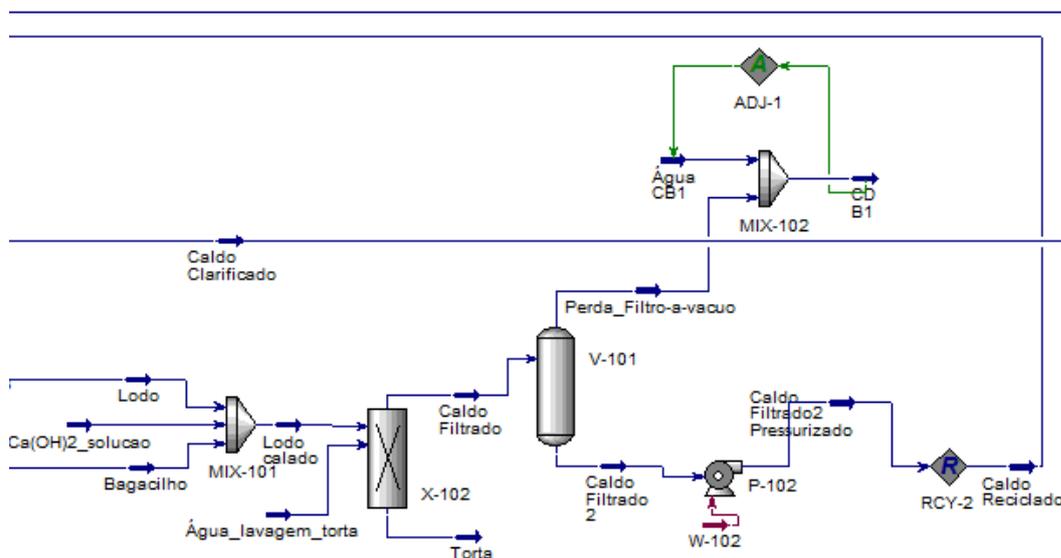


Figura 21 - Fluxograma do Tratamento do Caldo (Continuação).

A Tabela 14 sumariza as especificações e operações unitárias implementados para o tratamento do caldo. Conforme elaborado por Palacios-Bereche et al. (2013), a etapa de tratamento tem sua demanda de calor (para o *flash*) realizada por uma integração energética da corrente de vapor produzida da etapa de concentração. Não obstante, ressalta-se que a fonte primária desta energia provém da biomassa queimada no sistema de cogeração, do qual se extrai vapor para atender as demandas térmicas da planta padrão de etanol.

Tabela 14 - 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 da concentração (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)	
Alimentação de água com floculante	15 L/t cana
Eficiência de remoção de impurezas solúveis	17%
Fração mássica de água	83%
Remoção de sólidos suspensos	100%
X-102 (Dias, 2008; Palacios-Bereche, 2011)	
CaO para calagem	500 kg/t cana
Alimentação de água para calagem	15,7 kg H ₂ O/kg CaO
Utilização de bagacilhos	50 kg bagacilho/t bagaço
Água de lavagem da torta	30 L/t cana
Fração mássica de H ₂ O na torta	70,0%
Perda de açúcares para a torta	69,4%
Remoção 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 do condensado	50°C
Temperatura da água alimentada	30°C
P-102	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência Isentrópica	75%

O caldo concentrado é pressurizado e misturado ao caldo tratado que não foi enviado para concentração, produzindo o mosto (22% m/m açúcares) com uma concentração otimizada a fermentação (Dias, 2008). A Tabela 15 indica as especificações da simulação deste subsistema.

Tabela 15 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de concentração do caldo.

TEE-101 (Dias, 2008)	
Caldo designado à concentração	64,32%
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 da água de entrada	30°C
Temperatura do condensado	50°C
P-104	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência Isentrópica	75%

4.2.1.4. Esterilização do caldo para fermentação

Um processo de esterilização HTST (*high temperature short time*) é realizado sobre o caldo com o objetivo de se eliminar microorganismos, e evitar sua competição com as leveduras pelos açúcares, visando a maximização da produção de etanol. Assim, o caldo é pressurizado a 6 bar, aquecido a 130°C com vapor saturado a 600 kPa, e resfriado a 32°C, tornando-se apropriado para a inserção de leveduras e ser introduzido no processo fermentativo (Palacios-Bereche, 2011).

A Figura 23 ilustra o processo implementado, e a Tabela 16 demonstra as especificações das operações unitárias.

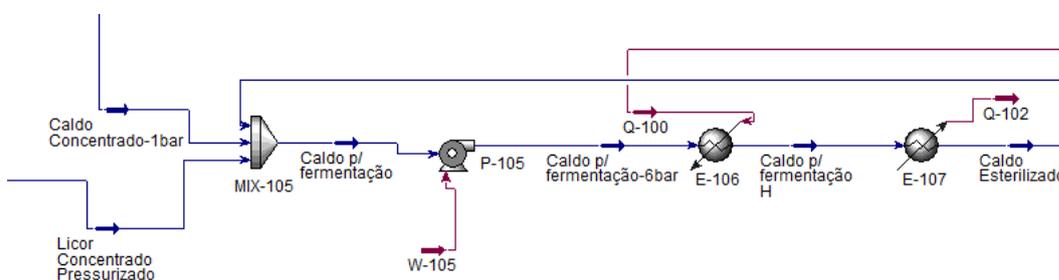


Figura 23 - Fluxograma da Esterilização do Caldo.

Tabela 16 - 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

4.2.1.5. Fermentação do caldo

O caldo esterilizado é misturado ao pé-de-cuba, que basicamente é uma suspensão com as leveduras recicladas e tratadas. A reação de fermentação foi

implementada em um reator de conversão, sendo consideradas diversas reações em série e paralelo. A reação global, sendo exotérmica, produz uma perda de calor (ou resfriamento) pelas paredes do reator, visto que a temperatura do meio reacional é definida em 28°C (Dias, 2008). A fermentação dos açúcares da cana-de-açúcar é conduzida em reatores batelada. Para efeitos de simulação (Figura 24), o processo foi configurado sob regime permanente.

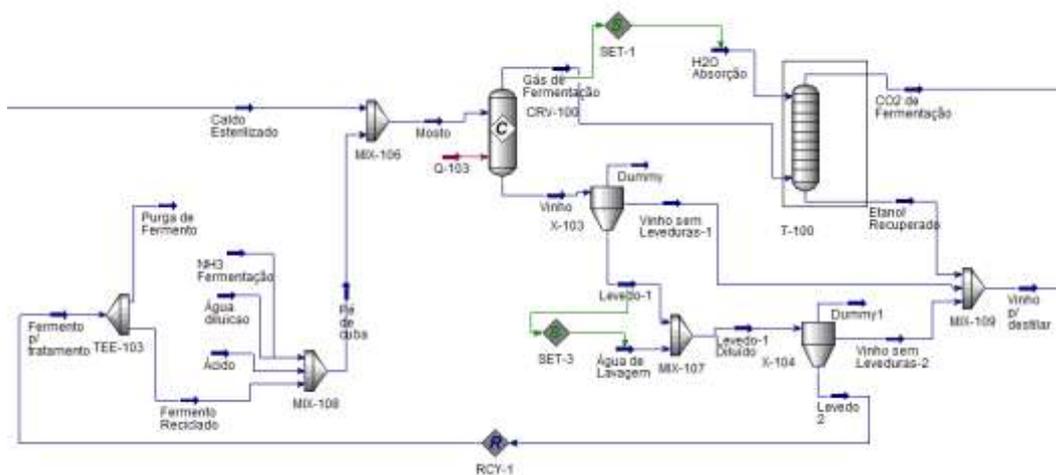


Figura 24 - Fluxograma da etapa de fermentação.

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 um reator de conversão. A temperatura de fermentação foi definida em 28°C, sendo cedido calor pelo reator, devido à reação global ser exotérmica (Dias, 2008). As reações decorrentes no reator de fermentação, bem como a taxa de conversão do reagente principal, são demonstradas na Tabela 17.

Tabela 17 – Reações de fermentação.

Reações no reator de fermentação	Descrição	Taxa de conversão
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6$	Hidrólise da sacarose	100%
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$	Fermentação da glicose	90,48%
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2 C_3H_8O_3$	Formação de glicerol	2,67%
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow C_4H_6O_4 + 2 CO_2 + 5 H_2$	Formação de succínico	0,29%
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 2 C_2H_4O_2 + 2 CO_2 + 4 H_2$	Formação de acético	1,19%
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 0,795 C_5H_{12}O + 2,025 CO_2 + 1,155 H_2O + 0,075 H_2$	Formação de isoamílico	0,00031%

Fonte: elaborado a partir de dados de Dias (2008).

O componente NH_3 foi introduzido estequiometricamente, a fim de viabilizar as reações previstas para o crescimento celular (Palacios-Bereche, 2011). O efluente gasoso da fermentação é rico em CO_2 e carrega uma quantidade significativa de etanol, sendo enviado para uma lavagem com água em uma torre de absorção. O efluente líquido é misturado ao vinho produzido da fermentação, compondo a corrente rica em álcool. O efluente gasoso é tipicamente rejeitado em uma planta padrão de etanol. Neste estudo, ele foi considerado como uma fonte de CO_2 biogênico para o cultivo de microalgas.

O vinho passa então por dois processos de centrifugação, seguido por lavagem da fase sólida, de modo a maximizar a recuperação do etanol. A fase sólida é parcialmente purgada e tratada com H_2SO_4 , recuperando-se as leveduras para uso em novas bateladas de fermentação. Por fim, as especificações gerais do subsistema são demonstradas na Tabela 18.

Tabela 18 - Dados de entrada de operações na etapa de fermentação.

CRV-100	
Concentração volumétrica de levedo na entrada do reator (Palacios-Bereche <i>et al.</i> , 2013)	25%
Temperatura de reação (Dias, 2008)	28°C
T-100 (Palacios-Bereche <i>et al.</i>, 2013)	
Uso de água de lavagem	0,55 kg H_2O /kg efluente gasoso
Número de Pratos (fases de equilíbrio)	3
X-103 (Dias, 2008)	
Fração volumétrica de líquidos no produto de fundo	0,65
Fração volumétrica de sólidos no produto de topo	0
X-104 (Dias, 2008)	
Fração volumétrica de líquidos no produto de fundo	0,3
Fração volumétrica de sólidos no produto de topo	0
Razão volumétrica entre água de lavagem e levedo produzido em X-103	1
MIX-108 (Dias, 2008)	
Razão mássica entre H_2SO_4 e cana processada	5g H_2SO_4 /t cana

Tabela 19 - Dados de entrada no sistema de destilação.

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
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 secundário
Alimentação de fundo	Topo A1

Nota: a contagem dos pratos é reportada sob uma orientação do topo ao fundo

Tabela 19 - Dados de entrada no sistema de destilação (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
Extração de óleo fúsel (Prato 4)	30 kg/h
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

4.2.1.7. Desidratação do Etanol

A desidratação do etanol foi realizada por meio de destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG). Neste processo, o etanol hidratado é alimentado junto com MEG (0,32 mol MEG : 1 mol etanol hidratado) a uma primeira coluna de destilação, que tem como produto de topo o etanol anidro, e uma solução de MEG e água como produto de fundo. O refeedor desta coluna é suprido com vapor saturado a 650 kPa. Uma segunda coluna de destilação é implementada sobre esta solução, a fim de se recuperar o MEG, sendo também suprida com vapor saturado a 650 kPa no refeedor. A Figura 26 demonstra a simulação da desidratação, enquanto a Tabela 20 elenca as condições operacionais implementadas.

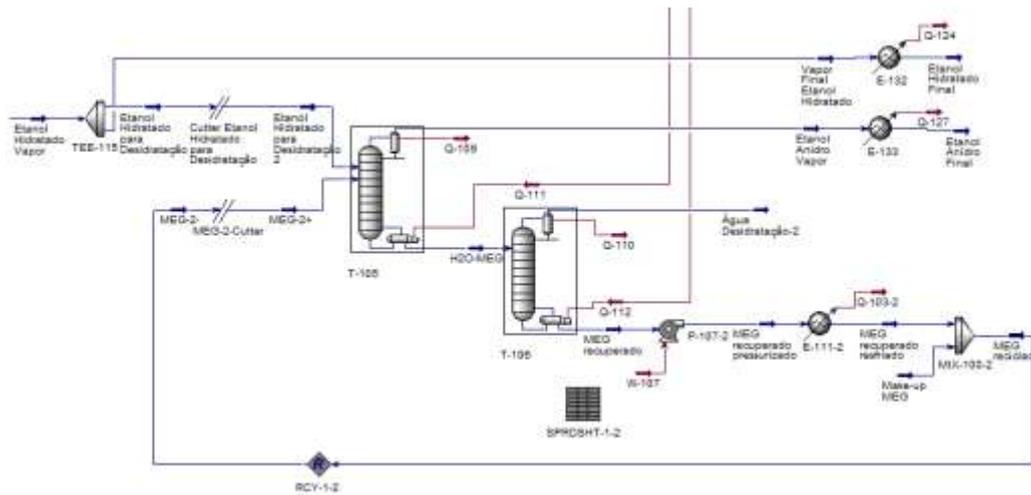


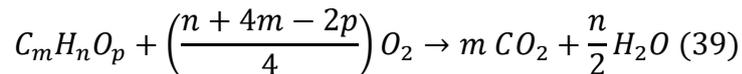
Figura 26 - Fluxograma da desidratação do etanol.

Tabela 20 - 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

4.2.1.8. Sistema de Cogeração

O bagaço produzido da moagem da cana é destinado a um reator de conversão, em que decorre as reações globais de combustão dos compostos orgânicos (equação 39), sob uma taxa de conversão de 98%. A reação ocorre sob mistura pobre de combustível, na qual ar atmosférico é fornecido como comburente em 30% de excesso molar.



Uma perda de calor de 3,01% do PCS foi considerada, devido a processos de transferência de calor por radiação e combustão incompleta (Palacios-Bereche, 2011). O reator tem como efluentes as cinzas quentes (constituídas principalmente pelo SiO₂ presente na biomassa utilizada como combustível) e os gases de exaustão. Os gases de exaustão produzidos transferem calor ao fluido de trabalho (água) do ciclo de potência, em um esquema de contracorrente, iniciado pela seção de superaquecimento (67 bar e 480°C), e seguida da seção de vaporização (água saturada a 67 bar). Após esta fase, o gás de exaustão troca calor em um pré-aquecedor do ar atmosférico (150°C), para então finalizar o fornecimento de calor ao fluido subresfriado, no economizador.

A alimentação de água para caldeira teve sua vazão mássica definida de modo que a temperatura do gás de exaustão atinja a temperatura mínima de 120°C, atendendo a especificações técnicas sugeridas para se prevenir problemas de corrosão (Furtado, 2023). Ressalta-se que, como resultado preliminar, a eficiência global da caldeira proporcionou um aproveitamento de em torno de 82% do PCI do combustível à base de biomassa, correspondendo a premissas adotadas em trabalhos anteriores (Singh, 2019; Carpio e Souza et al., 2017). Finalmente, o gás de exaustão, rico em CO₂, é um efluente industrial na planta padrão, mas que foi considerado como fonte de carbono biogênico para o cultivo de microalgas (Figura 27).

Uma fração é designada para uma turbina de acionamento direto, expandindo-a para 250 kPa, atendendo assim à demanda geral dedicada de 16 kWh/t cana. Outra fração pode ser extraída, conforme à demanda de vapor solicitada para a hidrólise enzimática, para o pré-tratamento do bagaço por explosão à vapor. O vapor remanescente, após os suprimentos destas demandas térmicas, segue para expansão em outra turbina elétrica, para a pressão de 6 bar. Parte do vapor a 6 bar é extraído e condicionado para atender às demandas térmicas da planta de etanol, nos subsistemas de esterilização e na desidratação do etanol. A fração suplementar segue para a terceira turbina elétrica, sendo expandida para 250 kPa. O vapor necessário é extraído e condicionado para atender às demandas térmicas da destilação do etanol e da concentração do caldo (Figura 29).

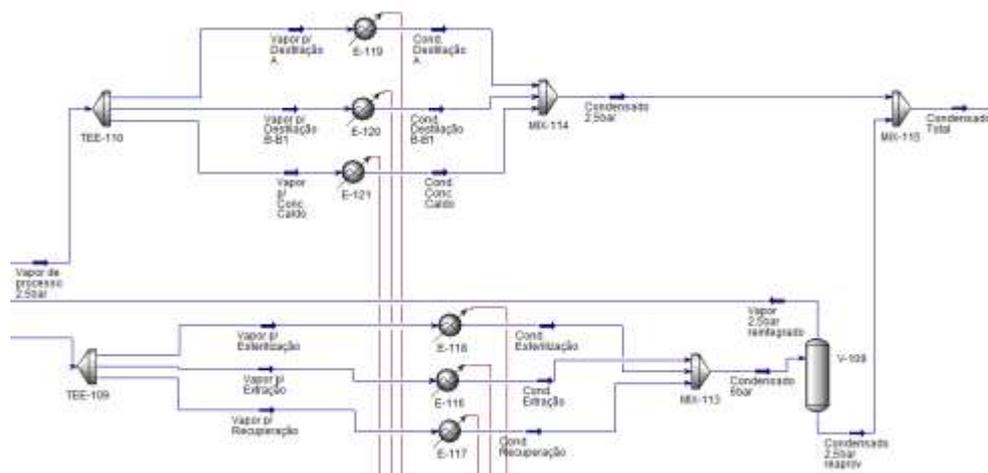


Figura 29 – Fluxograma da cogeração focada na transferência de calor de vapor saturado para o atendimento de demandas térmicas.

As correntes de líquido saturado e o eventual vapor excedente são enviados para o deaerador, reduzindo a pressão do influente para 165 kPa, e rejeitando-se assim calor na forma de vapor saturado (Figura 30). No sistema, são consideradas perdas de vapor de 4%, sendo necessário recompor o fluido de trabalho com uma corrente de make-up. Finalmente, as frações pertinentes do efluente do deaerador são comprimidas para se realizar o condicionamento de vapor, enquanto uma corrente principal é bombeada a 67 bar e direcionada à caldeira, fechando o ciclo de potência.

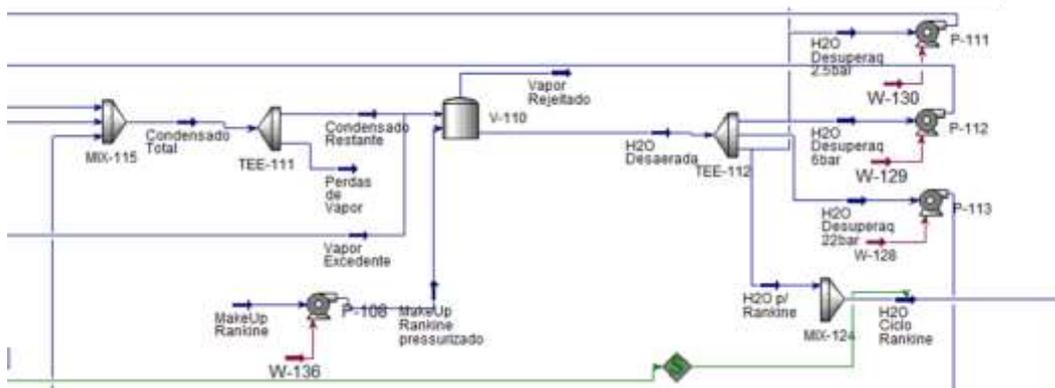


Figura 30 – Fluxograma da cogeração focado na rejeição de calor do ciclo e bombeamento do fluido de trabalho.

Os dados de entrada e especificações dos equipamentos, referentes ao sistema de cogeração, foram apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de cogeração.

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
Queda de Pressão	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%

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%

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%

No caso da biorefinaria simples, em paralelo à fornalha de combustão do bagaço, foi considerado um trocador de calor que fornece calor via uma fonte exógena de calor. Assim, em casos da biorefinaria simples em que se designou bagaço para a hidrólise enzimática, implicando em um déficit energético da oferta da cogeração em relação à demanda térmica, considerou-se esta oferta exógena complementar, para a qual se atribuiu o uso de gás natural. Ressalta-se ainda que o sistema de cogeração desta biorefinaria somente atende às demandas térmicas (vapor) da planta de etanol e da hidrólise enzimática, enquanto tais demandas da seção de microalgas são atendidas também por fontes exógenas, sem a extração de vapor do sistema de cogeração simulado. Ainda, todas as demandas de energia elétrica da biorefinaria simples são atendidas pela oferta do sistema de cogeração, sendo o excedente elétrico exportado.

No caso da biorefinaria avançada, o sistema de cogeração compreende ainda a queima do biogás de resíduos, e o atendimento das demandas térmicas da planta de biodiesel de microalgas por meio de extrações de vapor do sistema de cogeração.

A queima do biogás decorre em estequiometria com ar atmosférico, e considera-se uma perda de calor tal que se tenha uma eficiência de 88% sobre o seu PCI (Martinopoulos et al., 2018). Devido à elevada temperatura requisitada para a recuperação de solvente, o gás de exaustão do biogás fornece calor direto para a

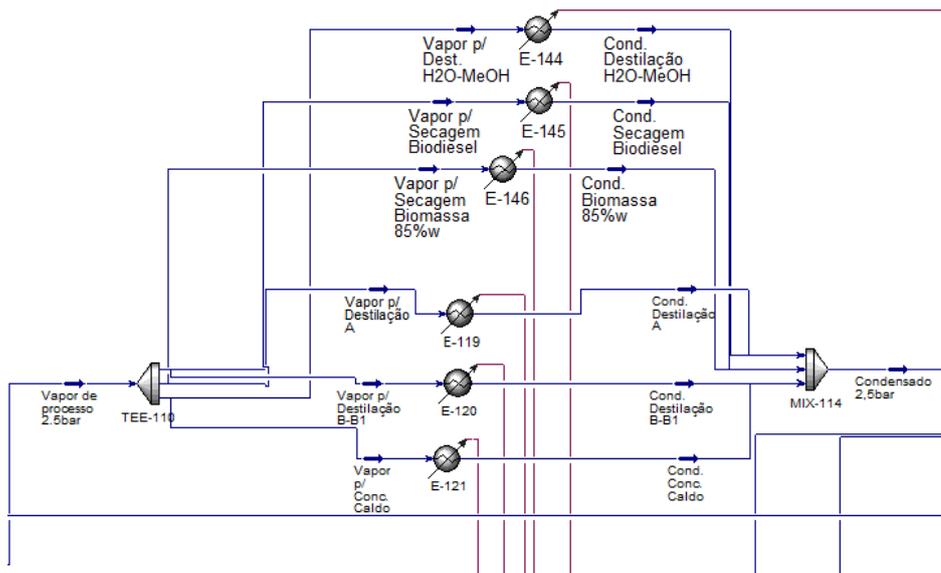


Figura 32 – Fluxograma da cogeração focando nas extrações de vapor para atender demandas térmica da planta de biodiesel.

No caso da biorefinaria arrojada, o esquema de cogeração tem as mesmas adaptações necessárias para a biorefinaria avançada. Além disso, considera-se a queima de palha de cana para prover calor ao sistema de cogeração, compondo no gás de exaustão da fornalha de biomassa mais uma fonte de CO₂ biogênico para o cultivo de microalgas. A composição adotada para a palha é demonstrada na Tabela 22 (Palacios-Bereche, 2011). Ainda, considerou-se um consumo de energia elétrica de 25 kWh/t palha coletada, compreendendo um processamento da biomassa dentro do perímetro industrial (Sampaio et al., 2019).

Tabela 22 - Composição e propriedades da palha de cana.

Palha de cana	Fração mássica
Celulose	26,10%
Hemicelulose	19,50%
Lignina	34,10%
SiO ₂	5,30%
H ₂ O	15%
Vazão mássica (50% da palha disponível) (t/h)	35
PCI (MJ/kg)	15,27

Fonte: elaborado a partir de dados de Palacios-Bereche (2011).

Por fim, dada a designação de bagaço para o sistema de hidrólise, a torta de lignina é aproveitada no sistema de cogeração, como um combustível

complementar. A Figura 33 demonstra o sistema de cogeração adotado principalmente para a biorefinaria arrojada, ressaltando-se o uso da palha como combustível, a consideração da torta de lignina em casos em que se designa bagaço para a hidrólise enzimática, e a incorporação dos gases de combustão do biogás.

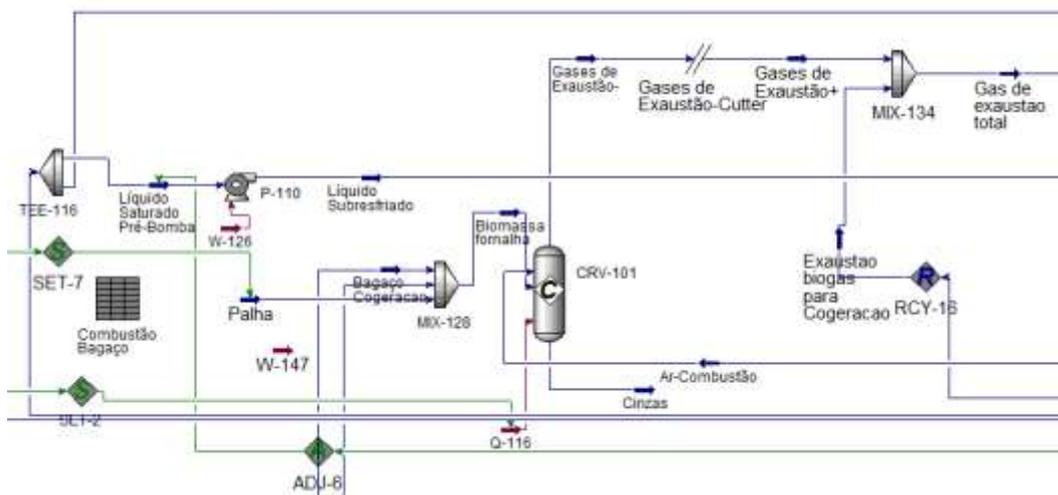


Figura 33 – Fluxograma da cogeração enfatizando a entrada de palha e torta de lignina como combustíveis, e os gases da queima de biogás como fonte de calor ao fluido de trabalho.

4.2.1.9. Hidrólise Enzimática

O bagaço designado para a hidrólise enzimática, na fase de moagem da cana, é enviado para pré-tratamento, dentro do conceito da tecnologia de explosão de vapor. O vapor extraído a 22 bar extraído do sistema de cogeração (550 kg vapor/t bagaço) passa por uma válvula de expansão, levando-o ao estado de vapor superaquecido a 12,5 bar e 290°C (Palacios-Bereche, 2011). O vapor é introduzido junto ao bagaço e ácido sulfúrico no reator de pré-tratamento. O processo de explosão a vapor tem o papel principal de causar a ruptura da estrutura da biomassa, tornando a celulose e hemicelulose mais suscetíveis à hidrólise (Figura 34).

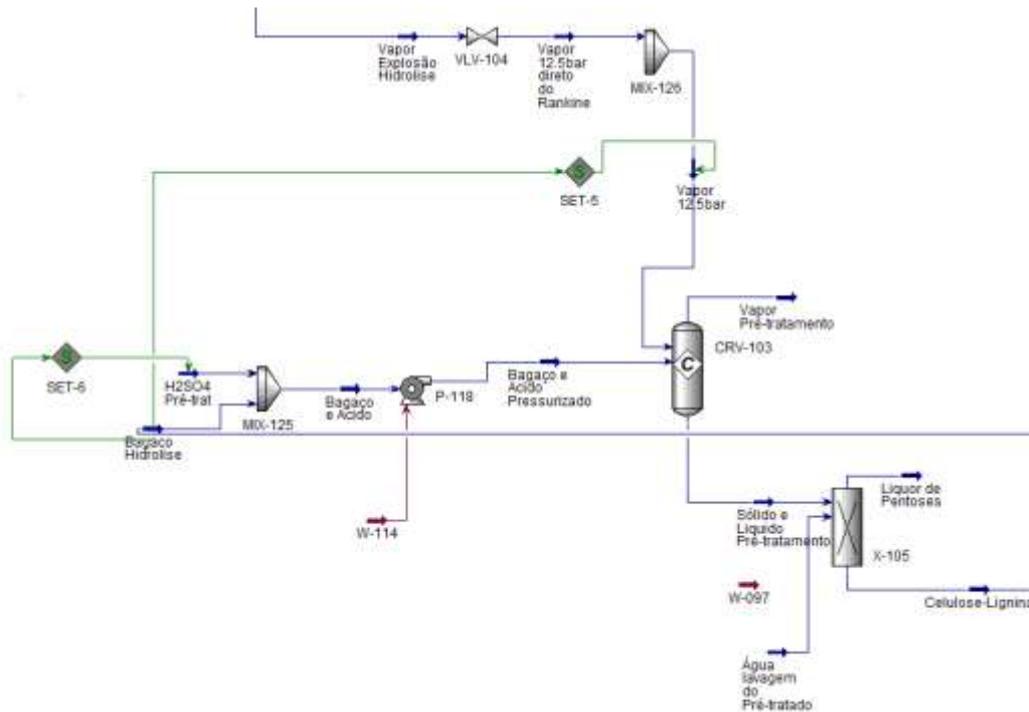


Figura 34 - Fluxograma da Hidrólise Enzimática.

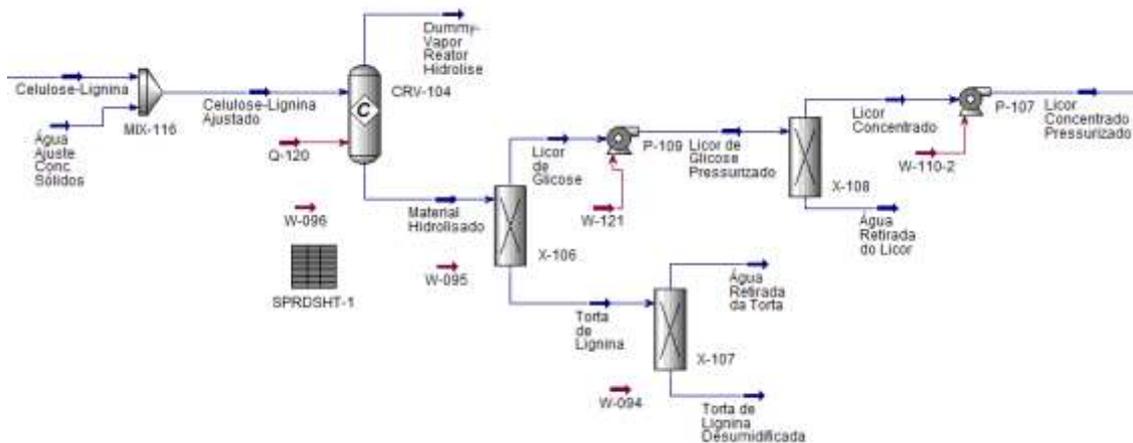


Figura 34 - Fluxograma da Hidrólise Enzimática (Continuação).

Os efluentes do reator deixam-no a 101,3 kPa, consistindo-se em uma fase vapor (rejeitada pelo sistema) e outra fase de sólidos e líquidos pré-tratados. Um processo de lavagem separa uma fase rica em celulose e lignina, e outra que é o liquor de pentosas. O liquor de pentosas é um resíduo de processo na biorefinaria simples, enquanto pode ser considerado para biodigestão nas biorefinarias avançada e arrojada.

A concentração de sólidos da fase rica em celulose e lignina é ajustada para 5% (Palacios-Bereche et al., 2013), sendo então enviada para o reator de hidrólise enzimática. Neste reator, a celulose é hidrolisada em maior extensão em glicose, ou seja, em um açúcar assimilável pelas leveduras. As reações químicas envolvidas no sistema de hidrólise enzimática são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Reações químicas no sistema de hidrólise enzimática.

Reator de Pré-tratamento	Reação Química	Conversão (%)
$C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_5H_{12}O_6$	Hemicelulose para xilose	61,40%
$C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 2,5C_2H_4O_2$	Hemicelulose para ácido acético	9,20%
$C_5H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3 H_2O$	Xilose para furfural	5,10%
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	Celulose para glicose	4,10%
Reator de Hidrólise	Reação Química	Conversão (%)
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	Celulose para glicose	69,20%
$C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_5H_{12}O_6$	Hemicelulose para xilose	46,90%

Fonte: Palacios-Bereche (2011).

O material hidrolisado passa por um separador, produzindo-se o liquor de glicose e a torta de lignina. A torta de lignina é desumidificada de 70 para 30% m/m de água, podendo ser contemplada como combustível em combustão direta. O liquor de glicose é pressurizado a 30 bar, sendo concentrado por um sistema de membranas e utilizado no processo de fermentação.

Além disso, os consumos de energia elétrica, por parte dos separadores considerados, são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Consumo de energia elétrica de separadores no sistema de hidrólise enzimática.

Processo	Consumo específico (kWh/t bagaço para a hidrólise)
Lavagem de xilose	21,58
Agitação do reator de hidrólise	112,3
Separação da torta de lignina	3,09
Prensa mecânica da torta de lignina	11,93

Fonte: Palacios-Bereche (2011)

Por fim, os dados de entrada para a simulação da hidrólise enzimática são sumarizados na Tabela 25.

Tabela 25 - 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%

4.2.2. Simulação do cultivo de microalgas e seu processamento em biodiesel

Uma simulação do cultivo e processamento das microalgas para a produção de biodiesel de 3ª geração foi realizada. Para o cultivo autotrófico, foram consideradas fontes de CO₂ biogênico, enquanto a rota da planta de biodiesel de microalgas segue a lógica da rota seca, na qual as microalgas têm sua umidade drasticamente reduzida por vias mecânicas e térmicas. O óleo é extraído com solvente químico e o biodiesel é formado pela reação de transesterificação com metanol, configurando a produção de metil ésteres.

4.2.2.1. Cultivo de Microalgas

O cultivo autotrófico das microalgas é realizado contemplando-se o gás de fermentação e os gases de combustão (ex: fornalha de biomassa, podendo incluir como fontes principais o bagaço, torta de lignina e palha; e biogás de resíduos, dos quais tem-se os restos de microalgas, vinhaça, torta filtro e licor de pentoses).

Após a captação das fontes de CO₂ biogênico, adotou-se uma perda de 10% do insumo devido a ineficiências no sistema de transporte (Souza et al., 2015). A temperatura dos gases foi corrigida para 30°C, adequando-se às condições que favorecem o cultivo de microalgas (Suali e Sarbatly, 2012). A concentração de CO₂ foi ajustada para 10% v/v, conforme tratativas de simulações e resultados experimentais (Suali e Sarbatly, 2012; Araujo, 2016; Jain et al., 2019).

A *Chlorella vulgaris*, ou mesmo o gênero *Chlorella*, foi tomado como referência para se definir a composição esperada para as microalgas, pois esta espécie demonstra-se adaptável a diferentes condições de cultivo (Suali e Sarbatly, 2012; Chen et al., 2018), é apropriada para a acumulação de lipídeos sob cultivo autotrófico (Jain et al., 2019; Nayak et al., 2019), e foi celebrada em simulações contemplando a sinergia com o setor sucroalcooleiro (Albarelli et al., 2018; Maranduba et al., 2016). A composição implementada no software para as microalgas (base de massa seca) é apresentada na Tabela 26. Basicamente, adotou-se uma composição de proteínas:lipídeos:carboidratos de 6%:43%:51% m/m (base seca), conforme sugerido por (Xu et al., 2011). Adicionalmente, considerou-se que

90% dos lipídeos são efetivamente TAGs, elegíveis à produção de biodiesel, e 10% são ácidos graxos livres (Ríos et al., 2013).

Tabela 26 - Macronutrientes e respectivos componentes adotados para a 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 et al., 2015; Piemonte et al., 2016)
FA	Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	4,3%	(West, 2006; Song et al., 2016)
Proteínas	Fenilalanina	$C_9H_{11}NO_2$	6,0%	(Piemonte et al., 2016; Song et al., 2016)
Carboidrato	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	51,0%	(Araújo et al., 2015; Piemonte et al., 2016)

Ressalta-se que a ordem de grandeza adotada para o teor de lipídeos já se foi verificada em laboratório, sendo suportada ao se privar as microalgas de nitrogênio (Jain et al., 2019). Assim, vale explicitar que a modelagem incorpora a limitação de se conseguir produzir microalgas com esta característica, de maneira confiável, em grande escala, representando uma extrapolação de resultados laboratoriais.

Trabalhos orientados para a simulação de microalgas em Aspen Hysys (Araujo, 2016; Piemonte et al., 2016; Song et al., 2016) usualmente definem as moléculas representativas dos macronutrientes (lipídeos, carboidratos e proteínas), e criam correntes materiais para se modelar a biomassa em base seca. Em analogia à fotossíntese, a reação global foi determinada em MATLAB (Castiñeiras-Filho, 2024), e introduzida no simulador para se realizar a biofixação do CO_2 em moléculas representativas dos macronutrientes das microalgas. Assim, o CO_2 influente no reator de cultivo é convertido sob uma eficiência de referência de 58% (Souza et al., 2015). Considera-se ainda que a amônia é alimentada ao cultivo, de forma a possibilitar a formação de proteínas, fechando-se o balanço de nitrogênio. A alimentação de amônia é realizada de forma estequiométrica, dentro do conceito de privação do fornecimento de nitrogênio ao meio de cultivo, em prol da acumulação de lipídeos por parte das microalgas (Nayak et al., 2019). Esta hipótese é relevante para suportar o conteúdo lipídico assumido como referência (Xu et al., 2011; Souza et al., 2015).

Água é inserida no reator de conversão, de modo que o efluente líquido resultante contenha as microalgas (moléculas representativas indicadas) sob a concentração de 0,05% m/m, em analogia aos sistemas custo-efetivos de lagoas

(Tercero et al., 2014; Albarelli et al.; 2018; Zewdie e Ali, 2022). O efluente gasoso é rejeitado pelo sistema.

De maneira complementar, vale citar que a alimentação de fósforo como nutriente não foi incluída, mas foi considerada como um insumo fora do ambiente de simulação. Assim, considera-se a alimentação de fósforo (P) equivalente a 0,24% m/m da massa seca de microalgas (Xu et al., 2011).

A Figura 35 ilustra o processo implementado, e a Tabela 27 sumariza as especificações técnicas das operações implementadas na simulação

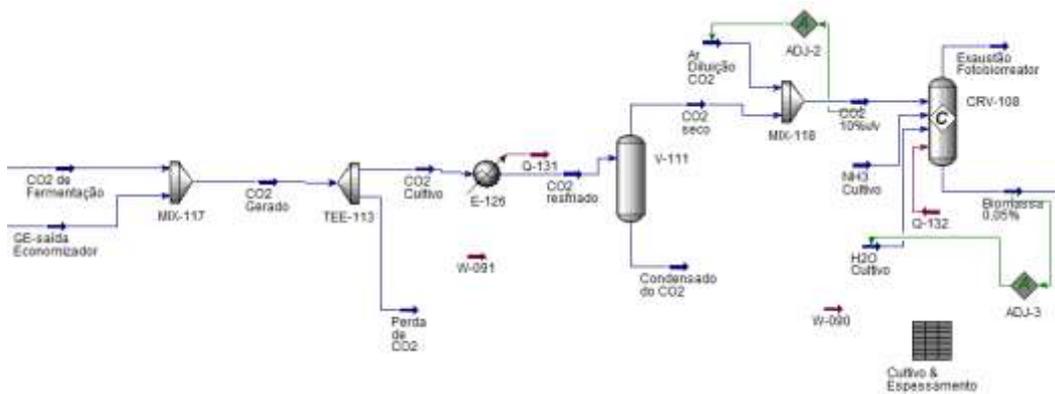


Figura 35 - Fluxograma do cultivo de microalgas.

Tabela 27 - Dados de entrada das operações unitárias das etapas de cultivo de microalgas.

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

Por fim, a Tabela 28 indica as demandas energéticas adicionais, relacionadas ao sistema de cultivo de microalgas.

Tabela 28 - Demandas energéticas consideradas para o cultivo.

Processo no cultivo de microalgas	Consumo específico de energia elétrica
Injeção e Transporte de CO ₂ no cultivo (Xu <i>et al.</i> , 2011)	40,33 kWh/t microalga seca produzida
Bombeamento e misturas no cultivo (Xu <i>et al.</i> , 2011)	177,3 kWh/ t microalga seca produzida

4.2.2.2. Concentração da biomassa por rota seca

A biomassa a 0,05% m/m é concentrada sucessivamente para 2, 16 e 50% m/m, através dos processos de floculação, centrifugação e prensa mecânica, respectivamente (Xu *et al.*, 2011). Por fim, uma secagem térmica finaliza a redução de sua umidade, fazendo com que a biomassa atinja 85% m/m (Mohammady *et al.*, 2015). Finalmente, a biomassa é resfriada a 25°C antes da etapa seguinte, de extração do óleo. A Figura 36 ilustra este subsistema.

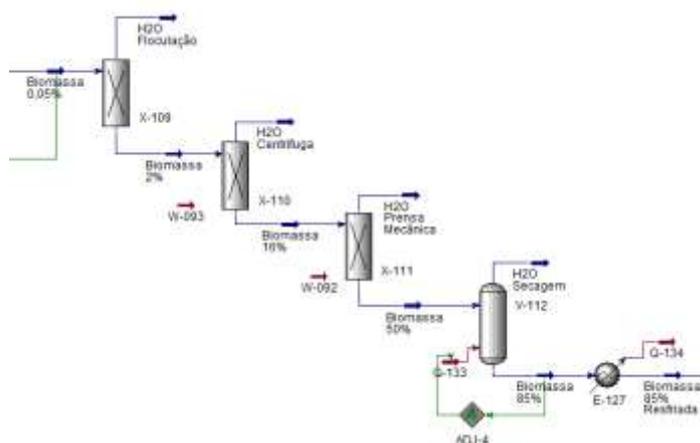


Figura 36 - Fluxograma da etapa de concentração mecânica e térmica da biomassa de microalgas.

Finalmente, a Tabela 29 demonstra outros consumos energéticos pertinentes a esta fase de processamento das microalgas.

Tabela 29 – Demandas energéticas da concentração da biomassa de microalgas.

Processo na concentração da biomassa microalgal	Consumo específico de energia elétrica
Centrífuga de concentração de microalgas (Xu <i>et al.</i> , 2011)	0,529 kWh/m ³ influente
Prensa mecânica de concentração de microalgas (Xu <i>et al.</i> , 2011)	60,0 kWh/t microalga produzida

4.2.2.3. Extração dos lipídeos com solvente

De maneira análoga à extração de óleo de plantas utilizadas para a produção de biodiesel 1G, considerou-se o uso de n-hexano como solvente de extração. A extração foi feita utilizando-se um separador no software e atribuindo-se as premissas esperadas para essa fase: alimentação de 20 kg n-hexano para cada 1 kg de biomassa úmida, proporcionando uma extração com eficiência de 95% (Peralta-Ruiz et al., 2013; Maranduba et al., 2015).

A corrente produzida com lipídeos e n-hexano foi então conduzida para uma recuperação térmica a vácuo (20 kPa), em um esquema simplificado, conforme sugerido por Mohammady et al. (2015). Ressalta-se que outros trabalhos consideraram o uso de destilação para separar o n-hexano do óleo, sob condições operacionais tais como 152°C e 72 kPa (Peralta-Ruiz et al., 2013) e 361°C e 101,3 kPa (Song et al., 2016). Assim, o processo simplificado de flash foi adotado na simulação, a fim de se expor o óleo a uma temperatura intermediária (265°C) em relação aos valores encontrados, durante a evaporação do solvente volátil, visando atenuar a degradação termoquímica dos lipídeos. Por fim, a fração purificada de lipídeos é resfriada, pressurizada a 101,3 kPa e enviada para etapa de produção de biodiesel, enquanto o solvente é reutilizado na extração.

A Tabela 30 demonstra as especificações utilizadas para a extração do óleo, assim como a Figura 37 ilustra o esquema desenvolvido. Este esquema foi implementado para a biorefinaria simples. Como resultado preliminar, a recuperação de solvente representou uma parcela relevante do consumo térmico da planta de biodiesel de microalgas.

Tabela 30 - Dados de entrada das operações unitárias da etapa de extração do óleo com solvente orgânico.

X-112 (Peralta-Ruiz <i>et al.</i>, 2013; Maranduba <i>et al.</i>, 2015)	
Eficiência de recuperação de ácido oleico e trioleína	95%
Razão mássica entre n-hexano e biomassa seca	20
Eficiência de recuperação dos demais componentes para a biomassa residual	100%
V-113	
Pressão final	20 kPa
Temperatura final	265°C
E-128 (Peralta-Ruiz <i>et al.</i>, 2013)	
Temperatura final	25°C
P-116 (Peralta-Ruiz <i>et al.</i>, 2013)	
Pressão final	101,3 kPa
Eficiência isentrópica	75%

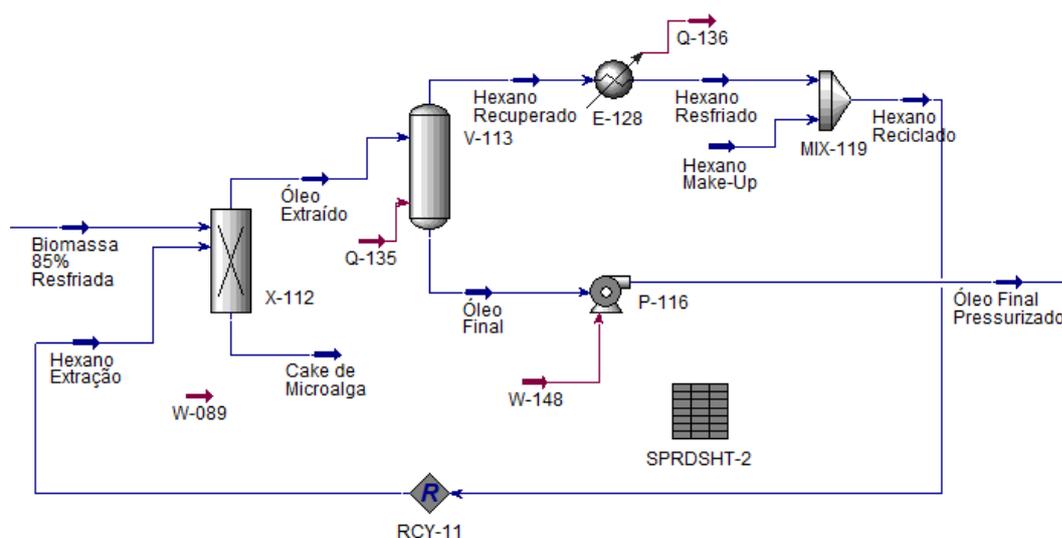


Figura 37 - Fluxograma da extração de óleo com solvente orgânico.

Para as biorefinarias avançada e arrojada, foram consideradas adaptações, de modo reduzir a demanda de aquecimento e resfriamento localmente, e evitar o uso de montantes significativos de vapor saturado à alta pressão (ex: para se atingir 275°C, ou seja, uma força motriz de 10°C em relação a temperatura máxima do fluido de processo de 265°C, seria necessário vapor saturado a 60 bar), com um processo sendo conduzido à vácuo na contraparte. Conforme citado na descrição

das adaptações no sistema de cogeração, considerou-se o uso dos gases de combustão do biogás (101,3 kPa) para superaquecer em 10°C o vapor de n-hexano, produto de topo do vaso flash. O vapor superaquecido é então utilizado como fonte de calor para o vaso flash, atendendo integralmente à demanda térmica resultante, que eleva a solução de 25°C até em torno de 265°C. O vapor de hexano tem sua temperatura reduzida em até 36°C, por consequência do balanço de energia. O solvente é então resfriado até 25° C, e reutilizado para a extração. O design é válido pela 2ª Lei da Termodinâmica, visto que não ocorreu cruzamento de temperatura na simulação. A Figura 38 demonstra as adaptações realizadas.

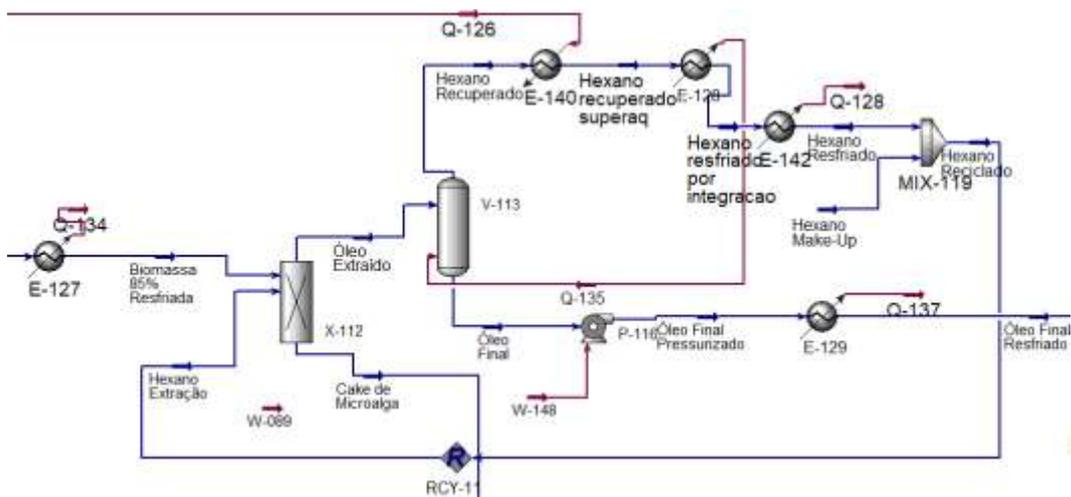
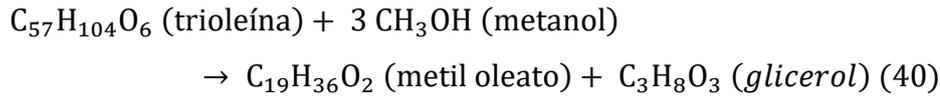


Figura 38 – Fluxograma de extração de solvente incluindo o esquema de integração energética.

Por fim, considerou-se um consumo geral de energia elétrica de 66,7 kWh/t microalga (base seca) para o sistema de extração de óleo (Xu et al., 2011).

4.2.2.4. Transesterificação do Óleo e purificação do biodiesel

O óleo é conduzido a um reator junto a metanol, na proporção molar respectiva de 1:6. Um make-up de metanol é considerado junto ao excesso de metanol empregado não-reagido, o qual é recuperado nas etapas de purificação. A reação de transesterificação (equação 40) é conduzida a 400 kPa e 50°C, com uma taxa de conversão de 97% (West, 2006; Ziyai *et al.*, 2019).



O efluente bifásico do reator é destinado a uma decantação, em que predomina uma fase rica em biodiesel com metanol residual, e outra com glicerina e metanol. A fase de glicerina com metanol é enviada para destilação, em que se recupera o metanol para ser reciclado à reação; a glicerina separada é produzida como um coproduto da biorefinaria. A fase de biodiesel é lavada com água, em um processo de extração líquido-líquido, utilizando 10 m³ água para cada 1 m³ da corrente de biodiesel, removendo-se assim o metanol residual (Souza, 2011). A solução de água e metanol segue para uma coluna destilação, em que o metanol também é recuperado e recomposto para a reação de transesterificação. O biodiesel segue para uma secagem térmica, para a remoção da água proveniente da lavagem. Finalmente, o biodiesel produzido é resfriado, tornando-se disponível como produto da biorefinaria (Figura 39).

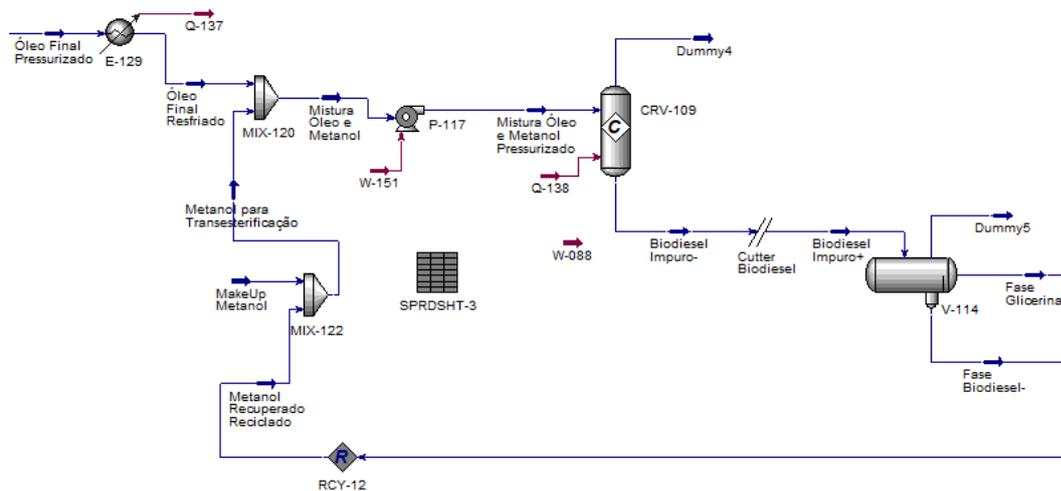


Figura 39 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel.

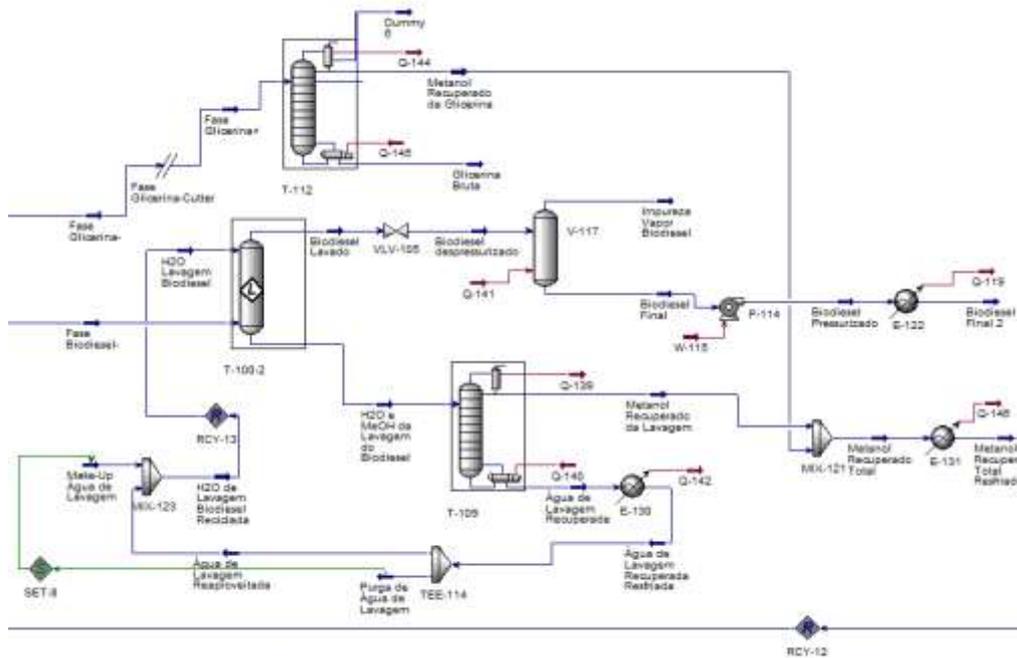


Figura 39 - Fluxograma da transesterificação do óleo e purificação do biodiesel (Continuação).

Um consumo elétrico geral de 39,3 kWh/t microalga produzida foi considerado para o sistema de produção e purificação do biodiesel (Xu et al., 2011). A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** sumariza as operações da produção de biodiesel.

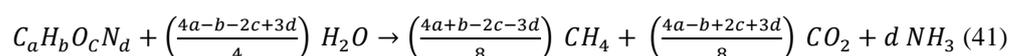
Tabela 31 - Dados de entrada de operações unitárias das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel.

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	
Pressão final	26,3 kPa
V-117 (Lobato Gonçalves <i>et al.</i>, 2016)	
Temperatura final	130°C
E-122	
Temperatura final	25°C
E-131	
Temperatura final	25°C

4.2.3. Digestão anaeróbica de resíduos

No caso das biorefinarias avançada e arrojada, foram considerados os seguintes aspectos para se estimar a produção de biogás de cada resíduo.

O rendimento potencial de metano de biomassa pode ser caracterizado pela seguinte reação de conversão, demonstrada pela equação 41 (Sialve et al., 2009).



Conforme a composição de cada resíduo, resultante diretamente da simulação, foi utilizado um reator de conversão para se conduzir a reação de potencial teórico de metano, que foi aplicada para cada componente químico presente na corrente material. Para se exemplificar esta metodologia, abaixo é demonstrado os resultados da reação sobre os compostos orgânicos representativos da biomassa de microalgas residual, após a extração de seu óleo (Tabela 32).

Tabela 32 - Componentes representativos da composição de biomassa dos restos de microalgas.

Componentes	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	CH ₄ (kmol/kgSV ^a)	CO ₂ (kmol/kg)	CH ₄ (L/g SV)
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342,3	0,0175	0,0175	0,3926
Triolein	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,4	0,0452	0,0192	1,0119
L-PhAlanine	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,2	0,0303	0,0242	0,6780
OleicAcid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,5	0,0451	0,0186	1,0111

Notas: a - SV significa sólidos voláteis, em que 1 kg de SV = 1 kg do componente indicado; ^b considerando condições normais (1 atm, 0°C), a densidade do gás é de 22,4 L/mol.

Considerando a vazão molar de cada componente dentro dos restos de microalgas e os rendimentos calculados, a biomassa de microalgas residual possui um rendimento teórico de metano de 0,475 m³/kg SV (sólidos voláteis). A reação de conversão não foi aplicada apenas para o componente “lignina”, pois é um composto orgânico não suscetível à digestão anaeróbica (Janke et al., 2017).

Reporta-se que esta metodologia foi implementada de modo a se ter resultados customizados e diretamente relacionados à simulação em Hysys, visto que estudos anteriores geralmente apontam a utilização de uma metodologia externa ao software de simulação de processos, para se analisar a produção de

biogás (Palacios-Bereche et al., 2021; Moraes et al., 2015; Albarelli et al., 2018). A metodologia customizada demonstrou-se adequada, conforme as seguintes composições dos resíduos, resultantes da simulação: a vinhaça demonstrou uma demanda química de oxigênio (DQO) de 20,36 kg/m³ vinhaça (Moraes et al., 2015) e um rendimento potencial de 7,622 m³ CH₄/m³ vinhaça; a torta filtro demonstrou um rendimento de 95,7 m³ CH₄/t material fresco (Janke et al., 2015; Janke et al., 2019); o liquor de pentoses demonstrou um potencial de 32,53 m³ CH₄/m³ liquor (Lima et al. 2020); e o restos de microalgas, 394 m³ CH₄/t material fresco (Sialve et al., 2009; Barros et al., 2022).

Para fins de se ajustar os resultados teóricos às condições reais enfrentadas pela tecnologia de digestão anaeróbia de resíduos, foi considerada uma eficiência sobre o potencial teórico, a qual foi atribuída igualmente para todos os compostos orgânicos suscetíveis à reação global de digestão anaeróbia.

Para a biodigestão de vinhaça, foi considerada uma eficiência de 80% (Palacios-Bereche et al., 2021). Por questões de similaridade à vinhaça e a existência de poucos trabalhos na literatura abordando a digestão anaeróbia de liquor de pentoses (Lima, 2020; Albarelli et al., 2018), foi considerado para este resíduo uma eficiência de 80% sobre o rendimento teórico de metano.

Para a torta filtro, foi considerado uma eficiência de 52%, de modo que o rendimento real se aproxime de valores experimentais (Janke et al., 2015; Janke et al., 2019). Como este material caracteriza-se como uma biomassa lignocelulósica, com uma estrutura cristalina e química de mais difícil acesso aos microorganismos promotores da digestão anaeróbia, é esperado um menor rendimento por parte da torta filtro em relação a efluentes líquidos com alto teor de sólidos solúveis.

Por fim, considerou-se uma eficiência de 72% para os restos de microalgas. Essa eficiência foi arbitrada considerando que a biomassa residual sofreu etapas de processamento severo para se extrair o óleo, esperando-se, portanto, uma maior suscetibilidade da carga orgânica ao processo de digestão anaeróbia (Sialve et al., 2009). Todavia, Barros et al. (2022) demonstraram que a digestão anaeróbia de microalgas, derivadas de um processo de tratamento de água de rejeito, não apresentou resultados estatisticamente diferentes entre o uso direto de microalgas ou a realização de um pré-tratamento/hidrólise da biomassa microalgal, sendo observado um rendimento de 252 mL CH₄/g SV para um material contendo em torno de 14% m/m lipídeos em base seca. Portanto, foi adotada uma eficiência

média para a simulação, considerando as perspectivas realistas demonstradas por experiências com vinhaça e substratos sólidos (Janke et al., 2015; Janke et al., 2019).

Por fim, os seguintes consumos de energia elétrica nos sistemas de biodigestão (ex: agitação mecânica) foram considerados para cada resíduo, que são atendidos pela oferta de energia elétrica do sistema de cogeração. Para os reatores de vinhaça e liquor de pentoses, adotou-se o consumo específico de $3,867 \text{ kWh/m}^3$ de influente (Palacios-Bereche et al., 2021; Salomon et al., 2011). No caso dos substratos com cargas orgânicas mais concentradas e multifásicas (torta filtro e restos de microalgas), foi considerado $12,1 \text{ W/m}^3$ de reator (volume útil), conforme experimentos de biodigestão de cargas sólidas de biomassa (Janke et al., 2017), assemelhando-se a reatores do tipo CSTR (Kunz et al., 2019). Para determinação do volume útil, considerou-se uma carga orgânica volumétrica (COV) de $3,2 \text{ kg SV/m}^3 \cdot \text{dia}$ para ambos os substratos (sendo adicionada água para se ajustar a concentração de sólidos), um tempo de retenção hidráulica de 25 dias para a torta fitro (Janke et al., 2015), e de 20 dias para os restos de microalgas (Barros et al., 2022).

Após simular a digestão anaeróbia de cada resíduo individualmente, as correntes de biogás resultantes são misturadas, formando uma composição com aproximadamente 53% CH_4 e 47% CO_2 . Segundo experiências em plantas de produção de biogás na Dinamarca, considerou-se um vazamento de 2,5% sobre o biogás total produzido (Szumski, 2023).

O biogás disponível é integralmente queimado em mistura estequiométrica com ar atmosférico, sob uma eficiência de 88% (Martinopoulos et al., 2018), para fins de se produzir a energia térmica, e seu efluente rico em CO_2 é reciclado junto as demais fontes de CO_2 biogênico para o cultivo de microalgas, conforme apresentado no sistema de cogeração.

A Figura 40 ilustra a simulação implementada, relativa à digestão anaeróbia dos resíduos.

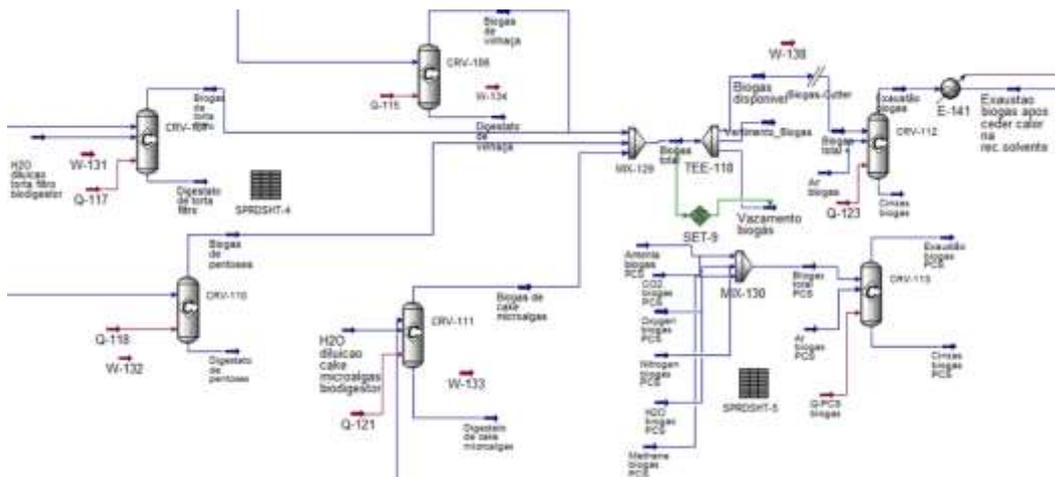


Figura 40 – Digestão anaeróbia de resíduos (vinhaça, torta filtro, licor de pentoses e restos de microalgas) e combustão do biogás.

4.3. Análise energética, exergética, econômica e ambiental

4.3.1. Análise técnico-ambiental

4.3.1.1. Parâmetros adotados

Para fins de cálculos dos indicadores, esta seção visa sumarizar os parâmetros específicos relacionados às equações gerais de 17 a 22, apresentadas na seção de ACV. A Tabela 33 sumariza as energias específicas e emissões associadas a insumos e produtos, relevantes para o cálculo das razões energéticas e emissões de GEE.

Tabela 33 - Energia e emissões específicas associadas a produtos e insumos.

Contribuição	Energia específica associada	Emissões específicas associadas
CC	11392 MJ/ha.a; 65.9 t cane/ha.a (Díaz, 2011)	2153 kg CO _{2eq} /ha.a; 65,9 t cane/ha.a (Díaz, 2011)
N _M	56,3 MJ/kg N; 82% m/m de N em amônia (Xu et al., 2011)	3,94 kg CO _{2eq} /kg N (ANP, 2024; Macedo, 2008)
P _M	0,24% kg P/kg microalga seca; 7,5 MJ/kg P ₂ O ₅ (Xu et al., 2011; Macedo, 2008)	1,24 kg CO _{2eq} /kg P ₂ O ₅ (ANP, 2024; Macedo, 2008)
MeOH	32,58 MJ/kg (Xu et al., 2011)	2,2 kg CO _{2eq} /kg MeOH (Methanol Institute, 2022)
\dot{Q}_{exo}	[Resultado da simulação]/0,88 (Martinopoulos et al., 2018)	56,2 g CO _{2eq} /MJ gás natural (IPCC, 2014)
EA	26,36 MJ/kg (ANP, 2018)	0
EH	28,42 MJ/kg (ANP, 2018)	0
Gli	14,62 MJ/kg (ANP, 2018)	0
BM	40,04 MJ/kg (Al-Lwayzy et al., 2017)	0
Bag	7,47 MJ/kg (simulação)	Incorporadas nas emissões biogênicas
Cana	2,93 MJ/kg (simulação)	Incorporadas nas emissões biogênicas

Nota: CC – contribuições do canavial; N_M – nutriente N para microalgas; P_M – nutriente P para microalgas; MeOH – metanol; \dot{Q}_{exo} – ofertas exógenas de energia providas por gás natural; EA – etanol anidro; EH – etanol hidratado; Gli – glicerina; BM – biodiesel de microalgas; Bag – bagaço.

A Tabela 34 demonstra as intensidades de carbono das fontes deslocadas, assim como a relação destas com os produtos da biorefinaria, que foram utilizadas nos cálculos de emissões evitadas apresentadas pela equação 22.

Tabela 34 - Fontes tradicionais deslocadas pelos produtos.

Produto	Fonte tradicional deslocada	Intensidade de carbono da fonte deslocada
EA	gasolina	87,4 g CO _{2eq} /MJ (ANP, 2024)
EH	gasolina	87,4 g CO _{2eq} /MJ (ANP, 2024)
EE	eletricidade do SIN	88,8 g CO _{2eq} /MWh (EPE, 2019)
BM	diesel	86,5 g CO _{2eq} /MJ (ANP, 2024)

As seções a seguir informam as especificidades no cálculo de indicadores em cada configuração da biorefinaria.

4.3.1.2. Indicadores para a biorefinaria simples

Para a avaliação da performance energética e ambiental da biorefinaria simples, selecionou-se indicadores pertinentes à metodologia de ACV, aplicada em uma abordagem do poço ao portão (WtG), delimitada pelo perímetro do âmbito industrial demonstrado na Figura 17.

Para a avaliação da performance energética, por se tratar de uma biorefinaria multiproduto, optou-se pelo uso de razões energéticas, que são independentes de uma definição de unidade funcional para a planta. A forma específica do indicador *Net energy ratio* (NER) para esta biorefinaria é definido na equação 42.

$$NER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gli} \dot{m}_i PCI_i + \dot{m}_v \Delta h_{H_2O}^v(2,5 \text{ bar})}{CC + N_M + P_M + MeOH + \dot{Q}_{exo,cogen} + \dot{Q}_{exo,BM} + \dot{m}_{Bag} PCI_{Bag}} \quad (42)$$

Na equação 42, os seguintes termos, obtidos como resultado da simulação, foram considerados. No numerador, a EE refere-se à energia elétrica excedente e exportada pela biorefinaria, ou seja, a potência elétrica total produzida pelo sistema de cogeração, decrescida da demanda elétrica total consumida pela biorefinaria simples, na qual se inclui a energia elétrica consumida pela planta padrão de etanol e seu sistema de cogeração, pelo módulo de hidrólise enzimática, e pela planta de biodiesel de microalgas. O termo $\sum_{i=EH,EA,BM,Gli} \dot{m}_i PCI_i$ refere-se às contribuições dos biocombustíveis e coprodutos da biorefinaria – etanol hidratado (EH), etanol anidro (EA), biodiesel de microalgas (BM), e glicerina (Gli) –, sendo contabilizados pelos seus respectivos fluxos de massa \dot{m}_i e poder calorífico inferior PCI_i . Por fim, o termo $\dot{m}_v \Delta h_{H_2O}^v(2,5 \text{ bar})$ refere-se ao vapor saturado excedente, representando uma energia térmica disponibilizada pelo sistema. No denominador, CC refere-se às contribuições do canavia, N_M e P_M referem-se aos nutrientes necessários ao cultivo de microalgas, MeOH refere-se ao ônus energético imbuído no metanol, $\dot{Q}_{exo,cogen}$ refere-se à energia exógena requerida no sistema de cogeração (decorrente em cenários com déficit de bagaço), e $\dot{Q}_{exo,BM}$ refere-se à demanda térmica total da planta de biodiesel de microalgas (não integrada ao sistema de cogeração). Os insumos $\dot{Q}_{exo,cogen}$ e $\dot{Q}_{exo,BM}$ são variáveis resultantes da simulação, sendo a eles atribuído o uso de gás natural com uma eficiência de 88%

(Martinopoulos et al., 2018). Por fim, o bagaço designado ao sistema de cogeração foi considerado como um recurso energético, através do termo $\dot{m}_{bag}PCI_{bag}$.

O *Fossil Energy Ratio* (FER) da biorefinaria simples foi definido pela equação 43. Ressalta-se que este indicador segue a mesma definição do NER, havendo a desconsideração do bagaço utilizado na cogeração no denominador, por se tratar de uma biomassa.

$$FER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gli} \dot{m}_i PCI_i + \dot{m}_v \Delta h_{H_2O}^v(2,5 \text{ bar})}{CC + N_M + P_M + MeOH + \dot{Q}_{exo,cogen} + \dot{Q}_{exo,BM}} \quad (43)$$

Destaca-se que o ônus de energia fóssil provém das contribuições do canavial, dos nutrientes para as microalgas, do metanol, e do uso de gás natural.

As emissões diretas de CO_{2eq} (t CO_{2eq}/h) foram calculadas através da equação 44, considerando as emissões biogênicas (Em_{biogen}) do balanço material obtido da simulação (ex: ineficiência de transporte e captura do CO_2 no cultivo de microalgas, emissões minoritárias derivadas de CO_2 dissolvido, dentre outras perdas e purgas), e das contribuições dos insumos fósseis apresentados no denominador ($Em_{CC} + Em_{N_M} + Em_{P_M} + Em_{MeOH} + Em_{\dot{Q}_{exo,cogen}} + Em_{\dot{Q}_{exo,BM}}$) da equação 43.

$$Em_{total,CO_2} = Em_{biogen} + Em_{CC} + Em_{N_M} + Em_{P_M} + Em_{MeOH} + Em_{\dot{Q}_{exo,cogen}} + Em_{\dot{Q}_{exo,BM}} \quad (44)$$

Duas formas de eficiência exergética foram definidas para a biorefinaria simples: a eficiência exergética racional (ψ) – que segue a definição tradicional da equação 15 – e a eficiência exergética considerando perdas (η) – considerando fluxos exergéticos não-aproveitados, conforme a equação 16. Conforme na Figura 15, os fluxos de exergia saindo do volume de controle (materiais ou relacionados a taxas de transferência de calor) de subsistemas, sendo assim despejados para o ambiente ao cruzar a fronteira do sistema global (ex: vinhaça, torta de lignina, liquor de pentoses, efluentes gasosos, perdas de calor na fornalha, dentre outros), entraram nessa classificação de exergia não-aproveitada. A título de contraexemplo, essa classificação não foi atribuída ao gás de exaustão do sistema de cogeração da

biorefinaria, pois este fluxo de exergia possui uma utilidade à jusante, no cultivo de microalgas.

Essas eficiências foram adotadas para a análise do sistema global, e dos subsistemas: moagem, extração, concentração, esterilização, fermentação, destilação, desidratação, transporte e cultivo de microalgas, secagem da biomassa microalgal, extração do óleo e produção de biodiesel. No caso particular da biorefinaria simples, em que ocorrem casos com o suprimento de uma oferta exógena de calor na cogeração e na planta de biodiesel, o fluxo de exergia destas fontes externas foram relacionados à exergia química do gás natural (Kotas, 2012).

4.3.1.3. Indicadores para a biorefinaria avançada

As razões energéticas foram calculadas para a biorefinaria avançada, conforme as seguintes observações.

O NER da biorefinaria avançada foi definido conforme na equação 45.

$$NER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gli} \dot{m}_i PCI_i}{CC + N_M + P_M + MeOH + \dot{m}_{Cana} PCI_{Cana}} \quad (45)$$

Embora o numerador permaneça inalterado, ressalta-se que o termo EE incorpora a energia elétrica excedente com lastro no uso do biogás no sistema de cogeração, bem como o atendimento de demandas elétricas dos sistemas de digestão anaeróbia. Por parte do denominador, como a biorefinaria é autossuficiente energeticamente, não foram produzidos cenários com déficits energéticos a serem supridos pelos termos $\dot{Q}_{exo,cogen}$ e $\dot{Q}_{exo,BM}$, como na biorefinaria simples. Por fim, a biomassa integral da cana-de-açúcar foi estabelecida como um insumo, em substituição ao bagaço, como no caso da biorefinaria simples.

Uma métrica energética adicional avaliada para a biorefinaria avançada foi o *Net Energy Balance*. O NEB equivale a diferença entre o numerador e denominador da equação 45, dividido pela a quantidade de cana processada (500 t/h).

O FER para a biorefinaria avançada foi definido na equação 46, e mantém as mesmas considerações, destacando-se somente a ausência de energia provenientes de fontes externas. Diante disso, os termos relacionados aos nutrientes para o

cultivo de microalgas tornam-se relevantes no balanço, permitindo a observação de suas significâncias dado que os fluxos atribuídos ao gás natural se tornam ausentes.

$$FER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gl} \dot{m}_i PCI_i}{CC + N_M + P_M + MeOH} \quad (46)$$

Analogamente ao NEB, o *Fossil Energy Balance* (FEB) foi calculado pela diferença entre o numerador e denominador da equação 46, dividida pela quantidade processada de cana-de-açúcar.

Para a biorefinaria avançada, foram estimadas somente as emissões de gases de efeito estufa, ou seja, as emissões de CO₂ de origem fóssil ($CC + N_M + P_M + MeOH$) e as emissões fugitivas de biogás, no qual o CH₄ biogênico é contabilizado. A equação 47 explicita os termos considerados.

$$Em_{CO_{2eq}} = Em_{CC} + Em_{N_M} + Em_{P_M} + Em_{MeOH} + Em_{CH_4,biogás} \quad (47)$$

A intensidade de carbono (IC) dos produtos foi calculada através da alocação em base energética, conforme a equação 48. Desta forma, todas as emissões GEE do sistema global são distribuídas de forma isonômica entre todos os produtos principais, conforme a proporção de seus fluxos energéticos.

$$IC = IC_{i=EH,EA,BM,EE} = Em_{CO_{2eq}} * \frac{[(m.PCI)_i \text{ ou } EE]}{\sum_{i=EH,EA,BM} m_i PCI_i + EE} \quad (48)$$

Dentro do conceito de deslocamento em ACVs, a equação 49 fornece a definição específica de emissões líquidas de GEE (AbtCO₂ definido de forma geral na equação 22). Em especial, as emissões líquidas negativas servem para a valorização de créditos de carbono, dentro das avaliações econômicas.

$$Em_{CO_{2eq},liq} = Em_{CO_{2eq}} - \sum_{i=EA,EH,BM,EE} Desloc_i \quad (49)$$

Em relação a análise exergética da biorefinaria avançada, calculou-se somente a eficiência η (equação 16) para os subsistemas, visto que esta configuração considerou o aproveitamento da exergia de fluxos desperdiçados.

A avaliação econômica da biorefinaria avançada é apresentada em detalhes em uma seção posterior. No geral, buscou-se realizar uma avaliação determinística quanto à viabilidade (VPL e TIR), e reportando-se a composição do AVPL. Avaliações econômicas probabilísticas e estocásticas também foram conduzidas, segundo uma simulação de Monte Carlo.

4.3.1.4. Indicadores para a biorefinaria arrojada

Seguindo as definições da biorefinaria avançada, as seguintes adaptações foram realizadas para a biorefinaria arrojada.

Na razão energética NER (equação 50), o denominador incorpora a contribuição energética da palha de cana, como um insumo do processo, além do ônus de energia relacionado ao consumo de diesel, para dispor a palha através da coleta dedicada por *baling* (5,09 L diesel/t palha) (Carvalho et al., 2017).

$$NER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gl} \dot{m}_i PCI_i}{CC + N_M + P_M + MeOH + \dot{m}_{Cana} PCI_{Cana} + \dot{m}_{Palha} PCI_{Palha} + \dot{m}_{diesel,palha} PCI_{diesel}} \quad (50)$$

No caso do FER (equação 51), somente esta última contribuição ($\dot{m}_{diesel,palha} PCI_{diesel}$) é considerada no denominador.

$$FER = \frac{EE + \sum_{i=EH,EA,BM,Gl} \dot{m}_i PCI_i}{CC + N_M + P_M + MeOH + \dot{m}_{diesel,palha} PCI_{diesel}} \quad (51)$$

Devido também ao uso de diesel para dispor a palha, as emissões fósseis por parte de seu uso foram consideradas, conforme na equação 52, através do termo $E m_{diesel,palha}$ (15,6 g CO_{2eq}/kg palha, 35 t/h palha). As demais equações pertinentes à análise de emissões foram preservadas, conforme descrito para a biorefinaria avançada.

$$Em_{CO_2eq} = Em_{CC} + Em_{NM} + Em_{PM} + Em_{MeOH} + Em_{CH_4,biogás} + Em_{diesel,palha} \quad (52)$$

Em relação à análise exergética, calculou-se somente a eficiência η (equação 20) para os subsistemas, analogamente à biorefinaria avançada.

A avaliação econômica da biorefinaria arrojada também foi considerada, de modo análogo para a biorefinaria avançada, sendo o detalhamento descrito em seção posterior. Pode-se destacar de antemão a consideração do custo de 26 USD/t palha, referente à coleta da palha e sua disponibilização pela logística de enfiamento (Sampaio et al. 2019). Por fim, visto que a biorefinaria foi avaliada através de um planejamento de experimentos, as avaliações econômicas probabilísticas e estocásticas só foram realizadas para casos especiais: uso de todo bagaço para cogeração (caso análogo à biorefinaria avançada), uso de todo bagaço para a hidrólise (caso extremo de maximização da produção de etanol 2G), e mais dois casos derivados da otimização da análise multicritério.

4.3.2. Avaliação econômica da biorefinaria avançada

A avaliação econômica foi conduzida primeiramente de forma determinística, modelando-se um fluxo de caixa e calculando-se os indicadores clássicos no conjunto de equações 23-25. Considerando a revisão na literatura descrita na Tabela 35, a qual trata de plantas de biocombustíveis de escopos variados, o horizonte temporal e as taxas de descontos situam-se entre 10 e 30 anos e de 8 a 15% a.a., respectivamente. Assim, adotou-se o horizonte temporal de 20 anos e a taxa de desconto de 10% a.a. para se realizar a modelagem do fluxo de caixa. O período de investimento foi tomado como 2 anos, distribuindo-se o CAPEX em 60% no 1º ano e 40% no 2º ano (Tercero et al., 2014). Em especial, avaliações econômicas no Brasil tendem a considerar depreciação uniforme em 10 anos – dedução de valores iguais do CAPEX para fins de cálculo dos tributos gerais (Albarelli et al., 2018; Coelho et al., 2021) – e a alíquota de 34% como tributo corporativo geral (Klein et al., 2019, BNDES, 2020). O CAPEX foi estimado a partir da definição de três expansões relevantes: o sistema de cogeração, o módulo de digestão anaeróbia, e a planta de biodiesel de microalgas.

Tabela 35 - Revisão de horizontes temporais e taxas de desconto adotados em projetos de microalgas, biodiesel e biogás.

Referência	Escopo	Tempo (anos)	Taxa de desconto (a.a.)	Outros detalhes
Hoffman et al. (2017)	Cultivo de microalgas	30	8%	CAPEX distribuídos em 3 anos, nas proporções 8%, 60% e 32%
Heo et al. (2019)	Processamento de microalgas em biodiesel	20	8%	Não detalhado
Ziayai et al. (2019)	Conversão de óleo em biodiesel	25	7%	Não detalhado
Coelho et al. (2021)	Biodiesel de microalgas integrado ao etanol de cana	30	7%	Depreciação uniforme em 10 anos
Zewdie e Ali (2022)	Biodiesel de microalgas integrado ao etanol de cana	20	10%	Não detalhado
Klein et al. (2019)	Biodiesel de microalgas integrado ao etanol de cana	25	12%	Depreciação uniforme em 10 anos. Tributo global de 34%
Albarelli et al. (2018)	Biodiesel de microalgas integrado ao etanol de cana	25	15%	Depreciação uniforme em 10 anos. Operação 2 anos após os investimentos
Salomon et al. (2011)	Biogás de vinhaça	10	15%	Não detalhado
Palacios-Bereche et al. (2021)	Biogás de vinhaça	15	10%	Não detalhado
Furtado (2023)	Cogeração com bagaço e biogás	20	12%	Depreciação uniforme em 10 anos
Moraes et al. (2014)	Biogás de vinhaça	25	12%	Operação iniciada 2 anos após os investimentos
Volpi et al. (2023)	Biogás de resíduos de etanol 1G2G de cana	25	12%	Depreciação uniforme em 10 anos. Operação iniciada 2 anos após os investimentos
Tercero et al. (2014)	Cultivo e processamento de microalgas em óleo	10	10%	Investimento distribuído em 2 anos, nas proporções 60% e 40%. Depreciação não uniforme em 7 anos

A partir dos resultados da simulação, os custos dos módulos foram estimados através da equação 26, com base nas capacidades de referência e expoente de escala

reportado nos trabalhos da literatura, bem como foi realizada a atualização do valor no tempo pelo CEPCI.

O sistema de cogeração teve seu custo estimado baseado na produção de vapor da caldeira (109.091,00 USD/(t/h)_{vapor}; escala base de 110 t/h) e da potência das turbinas elétricas (280 USD/kW de potência elétrica; escala base de 25 MW). Um custo complementar de 30% foi considerado sobre o valor total, referente a outras infraestruturas (Furtado, 2023). O câmbio de 5,00 BRL/USD foi adotado para se realizar as conversões monetárias. Em especial, a partir das premissas reportadas pelos autores, o custo geral de cogeração estimado de Furtado (2023) ficou em 858 USD/kW. Para comparação, Palacios-Bereche et al. (2021) apresentou tal valor em 608 USD/kW, dentro do qual se considera o custo da caldeira e das turbinas, e agregando-se 1,12 deste total como infraestrutura complementar. Além disso, os autores indicaram o uso de expoente de escala de 0,85 para a caldeira e de 0,5 para as turbinas elétricas, dentro da metodologia análoga para a equação 26. Conforme valores usualmente utilizados pela EPE (2022) na avaliação de sistema de geração elétrica com diferentes fontes, o custo unitário para cogeração com biomassa de cana pode ser variável entre 400 e 1100 USD/kW, enquanto que se situa entre 600 a 2000 USD/kW para biogás do setor sucroenergético. Assim, embora haja uma ampla faixa de variação a depender das variáveis de mercado, os custos adotados pelos trabalhos tomados como referência demonstram-se medianos, apresentando assim ordens de grandeza sem discrepâncias relevantes. Por fim, sobre o custo total da caldeira e do boiler, aplicou-se um fator de 3,0% para contemplar custos de O&M da cogeração (Furtado, 2023). Ao incorporar estas premissas aos resultados da simulação, obtém-se o CAPEX e o O&M da cogeração para um caso singular. Deste valor, é subtraído os custos referente a uma planta padrão de etanol, que produz 299 t/h de vapor e cujas turbinas elétricas apresentam as potências de 21,3, 12,3 e 5,8 MW, obtendo-se assim os montantes financeiros incidentes no fluxo de caixa incremental.

A Tabela 36 demonstra a aplicação da metodologia para o caso em que somente bagaço alimenta o sistema de cogeração. No caso da biorefinaria avançada, a metodologia resulta em um sistema de cogeração CAPEX de 74,4 milhões USD (O&M de 1,7 milhões USD por ano), com 62,5 MW de potência elétrica, na qual se tem bagaço e biogás como combustíveis. O custo unitário atinge USD 1055/kW.

Assim, o CAPEX incremental é igual a 18,7 milhões USD, enquanto o O&M incremental é de 420 mil USD /ano.

Tabela 36 - Estimativa de custo de cogeração para um sistema de cogeração padrão.

Cogeração	Custo unitário	Escala base	Fator de escala	CEPCI (Ano)	Escala simulação	Custo simulação (USD)
Boiler	109091 USD /(t/h) _{vapor}	110 (t/h) _{vapor}	0,85	800,8 (2023)	299 (t/h) _{vapor}	28083074
Turbina 1 (W-108)	280 USD/kW	25000 kW	0,5	800,8 (2023)	21355 kW	6469544
Turbina 2 (W-110)	280 USD/kW	25000 kW	0,5	800,8 (2023)	12285 kW	4906899
Turbina 3 (W-111)	280 USD/kW	25000 kW	0,5	800,8 (2023)	5795 kW	3370137
Outros	30%	n/a	n/a	n/a	n/a	12848896
CAPEX total: 74,4 milhões USD				CAPEX unitário: 1174 USD/kW		
O&M total: 1,7 milhões USD/ano						

O CAPEX do sistema de digestão anaeróbia foi estimado a partir da modelagem dedicada desta tecnologia para cada resíduo. Embora há perspectivas de codigestão dos resíduos de cana (Volpi et al., 2023; Lima, 2020), junto aos quais poderia se conduzir o processo sobre os restos de microalgas, optou-se por uma abordagem conservadora e desfavorável à redução do custo de escala, em prol da possibilidade de maior controle e sintonia da tecnologia da digestão anaeróbia sobre cada resíduo.

De maneira extensiva, a literatura acerca da biodigestão de vinhaça considera o uso de custos associados à tecnologia de UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*): Moreira et al. (2022) avaliaram o custo da biodigestão em 808 USD/(m³/dia)_{vinhaça}, Palacios-Bereche et al. (2021) em 765 USD/(m³/dia)_{vinhaça}, e Longati et al. (2020) em 1026,95 USD/(m³/dia)_{vinhaça}.

Para a avaliação econômica da biorefinaria avançada, adotou-se os dados de projeto de Moreira et al. (2022), que estimaram o custo de 2,425 milhões USD relativo a um volume 6985 m³, acarretando um custo unitário estimado em 347,17 USD/m³. No caso da vinhaça operada em UASB, para se atingir a conversão de 80% de sua carga orgânica proposta na simulação, adotou-se um tempo de

residência de 2,6 dias, junto à vazão de influente na simulação, para se estimar o volume do módulo de biodigestão específico para a vinhaça.

Para os substratos com maiores cargas de sólidos (torta filtro e restos de microalgas), adotou-se dados econômicos reportados por Janke et al. (2017), que tratou da digestão anaeróbia de palha de cana. Conforme o investimento de 7,5 milhões USD para um volume de 19000 m³, o custo unitário para esta classe de substratos seria em torno de 395 USD/m³. Tais dados foram adotados visto que, para altas cargas de sólidos, o reator apropriado tende a ser um CSTR (Kunz et al., 2019), que de fato vem sendo utilizado para a produção de biogás de torta filtro (Raízen, 2021). Conforme dados experimentais de Janke et al. (2015) sobre a digestão anaeróbia de diversos resíduos da indústria da cana, adotou-se um tempo de residência de 25 dias para a torta filtro. Para os restos de microalgas, adotou-se um tempo de residência de 20 dias para escalar o volume do reator, ou seja, um tempo mediano entre a vinhaça e resíduos lignocelulósicos, e otimista em relação à consideração de Collet et al. (2011) de 40 dias para a biodigestão de microalgas ainda íntegras.

O custo específico de 395 USD/m³ demonstra-se razoável, ao considerar que reatores do tipo CSTR apresentam sofisticações em relação aos reatores mais simples que processam influentes líquidos. Portanto, a estimativa inferenciada encontra-se sistematicamente superior à proposta de 347 USD/m³ derivada de Moreira et al. (2022). Ressalta-se ainda que os valores foram escalonados com o expoente de escala de 0,6 (Zewdie e Ali, 2022), além da atualização temporal pelo CEPCI. Após o cálculo do CAPEX total do sistema de digestão anaeróbia, um custo adicional de 30% foi considerado por parte de infraestruturas adicionais (Furtado, 2023; Mariano et al., 2013). Por fim, agregou-se ainda os custos de capital de 0,104 e 0,418 USD/(m³/dia)_{biogás produzido} relativos ao manuseio do biogás e à dessulfurização, respectivamente (Palacios-Bereche et al., 2021; Longati et al., 2020). Em relação ao custo O&M do sistema, adotou-se o valor de 3,5% (Furtado, 2023) sobre o CAPEX, e o custo operacional da dessulfurização de 0,003248 USD/(Nm³/d)_{biogás} (Palacios-Bereche et al., 2021).

A Tabela 37 exemplifica os resultados da metodologia implementada, para avaliar o custo de um sistema de digestão anaeróbia da biorefinaria avançada. Dado que a revisão da literatura indica em torno de 80 a 100 USD/(Nm³/dia)_{biogás} derivado de vinhaça (dado um rendimento genérico de 10 m³ biogás/m³ vinhaça), o resultado

sistematicamente maior de $136 \text{ USD}/(\text{Nm}^3/\text{dia})_{\text{biogás}}$ demonstra-se razoável, ao considerar que este valor comporta os custos de dessulfurização do biogás, e, principalmente, pela maior representatividade de biogás dos restos de microalgas. Ou seja, há um custo maior devido as menores taxas de conversão dos substratos, bem como os maiores custos esperados pelo reator do tipo CSTR.

Tabela 37 - Resultados de CAPEX para o módulo de digestão anaeróbica.

Biodigestão	Custo unitário	Escala base	Fator de escala	CEPCI (Ano)	Escala simulação	Custo simulação (USD)
Vinhaça	347 USD/m ³	6985	0,6	603,1 (2018)	29930	7705393
Torta filtro	398 USD/m ³	19000	0,6	567,5 (2017)	25816	12840697
Restos de microalgas	398 USD/m ³	19000	0,6	567,5 (2017)	225252	47103826
Liquor de pentoses	347 USD/m ³	n/a	0,6	603,1 (2018)	n/a	n/a
Outros	30% sobre os custos acima	n/a	n/a	n/a	n/a	20329382
Dessulfurização	0,418 USD/ $(\text{Nm}^3/\text{dia})_{\text{biogás}}$	55844	0,6	708 (2021)	648003	115018
Manuseio	0,104/ $(\text{Nm}^3/\text{dia})_{\text{biogás}}$	55844	0,6	708 (2021)	648003	28593
CAPEX total	88,1 milhões USD	CAPEX unitário		136 USD/ $(\text{Nm}^3/\text{dia})_{\text{biogás}}$		
O&M	2,72 milhões USD					

Nota: o liquor de pentoses não contribui no caso acima, pois no caso simulado apresentado todo o bagaço é utilizado para a cogeração.

Por fim, diante do comportamento similar do liquor de pentoses frente à vinhaça (Lima et al., 2022), extrapolou-se esses dados para o biodigestor do liquor de pentoses. Além disso, análises econômicas anteriores consideraram essa extrapolação, dentro do escopo de se realizar a digestão anaeróbia da fração de pentoses de biomassa hidrolisada. A título de exemplo, Longati et al. (2020) basearam-se em dados de Fuess et al. (2017) para realizar avaliações econômicas da biodigestão da vinhaça, estendendo a metodologia econômica para o aproveitamento de liquor de pentoses sob esta tecnologia. Mariano et al. (2013) indicou um sistema com custo de $821 \text{ USD}/(\text{m}^3/\text{d})$ de influente, considerando a biodigestão de vinhaça e liquor de pentoses.

O CAPEX do sistema de cultivo e processamento de microalgas em biodiesel foi estimado com base nas operações unitárias que se seguem.

Primeiramente, o custo unitário de sistemas de cultivo de microalgas, apresentam uma variabilidade significativa quanto a sua ordem de grandeza, sendo tão inferior quanto 0,7 USD/m² ou tão elevado quanto 12,27 USD/m², sem levar em consideração a atualização temporal. A Tabela 38 demonstra os valores estimados de diversos trabalhos. Assim, optou-se pelo uso do valor de 3,40 USD /m² de Hoffman et al. (2017), visto que o trabalho é dedicado ao sistema de cultivo, sendo detalhado diversos elementos técnicos e de custos. A escala da simulação foi definida conforme a vazão mássica de microalgas, e a produtividade típica de 25 g/(m².d) usualmente adotada na literatura (Xu et al., 2011; Zewdie e Ali, 2022). Ainda, de modo a se manter um viés modular e linear do custo do cultivo em função de sua escala, estabeleceu-se um fator de escala de 0,9.

Tabela 38 - Custos unitários de sistemas de cultivo de microalgas.

Referência	Custo (USD/m ²)	Escala (ha)	CEPCI (Ano)
Albarelli et (2017)	0,717	850	603,1 (2018)
Klein et al. (2019)	14,0	700	607,5 (2019)
Zewdie e Ali (2022)	1,90	23	813 (2022)
Tercero et (2014)	12,27	100	576,1 (2014)
Slade e Bauen (2013)	8,933	400	567,3 (2013)
Hoffman et al. (2017)	3,40	400	576,1 (2014)

Os custos à jusante do cultivo, relacionados ao processamento e refino das microalgas em óleo, foram estimados a partir de dados de Tercero et al. (2014): 24 USD/(m³/dia)_{influyente} para floculação, 108 USD/(m³/d)_{influyente} para centrifugação e prensa mecânica, 38.000 USD/(t/h)_{água evaporada} para a secagem térmica, e 10 USD/(kg/d)_{óleo} para a extração de óleo. Ao CAPEX calculado para cada um destes módulos, foi adicionado um custo adicional de 81%, segundo a metodologia utilizada pelos autores para se determinar o custo total de investimento. Finalmente, o processamento de óleo em diesel foi estimado utilizando-se o custo unitário de 57,5 USD/(kg/d)_{óleo}, estimado a partir de Heo et al. (2019). Para os custos de O&M, adotou-se o valor de 1% sobre os valores de CAPEX de cada subsistema dentro da planta de biodiesel. O percentual adotado foi inferior em relação ao sistema de cogeração e de digestão anaeróbia, visto que o manuseio de utilidades térmicas (Tercero et al., 2014), que representaria os principais custos operacionais do cultivo e processamento de microalgas, ficou incorporado ao CAPEX do sistema de

cogeração; assim, a integração do sistema de cultivo e processamento de microalgas permite uma mitigação dos custos operacionais.

A Tabela 39 demonstra os resultados da estimativa do CAPEX para o caso de biorefinaria avançada em que todo o bagaço é utilizado para cogeração.

Tabela 39 - Estimativa de CAPEX para a planta de biodiesel de microalgas.

Planta de biodiesel	Custo unitário	Escala base	Fator de escala	CEPCI (Ano)	Escala simulação	Custo simulação (USD)
Cultivo	3,4 USD/m ²	400 ha	0,9	576,1 (2014)	4574 ha	169.436.865
Floculação	23,58 USD /((m ³ /d) _{influyente})	96000	0,6	576,1 (2014)	2134215 (m ³ /d) _{influyente}	20.235.249
Outros	0,86	n/a	n/a	n/a	n/a	17.402.314
Centrifugação	107,5 USD /((m ³ /d) _{influyente})	500	0,6	576,1 (2014)	118792 (m ³ /d) _{influyente}	1.990.193
Outros	0,86	n/a	n/a	n/a	n/a	1.711.566
Prensa Mecânica	107,5 USD /((m ³ /d) _{influyente})	500	0,6	576,1 (2014)	99106 (m ³ /d) _{influyente}	1.785.190
Outros	0,86	n/a	n/a	n/a	n/a	1.535.263
Secagem térmica	38.000 USD/(t/h) _{água evaporada}	0,022	0,8	576,1 (2014)	22,54 (t/h) _{água evaporada}	1.190.830
Outros	0,86	n/a	n/a	n/a	n/a	1.024.113
Extração de óleo	10,05 USD /((m ³ /d) _{influyente})	15680,000	0,8	576,1 (2014)	431824 (m ³ /d) _{influyente}	6.032.520
Outros	0,86	n/a	n/a	n/a	n/a	5.187.967
Produção de biodiesel	57,48 USD /((kg/d) _{óleo})	24000,000	0,8	607,5 (2019)	431824 (m ³ /d) _{influyente}	32.717.689
CAPEX total: 260,2 USD milhões		CAPEX específico: 227 USD/((kg/d) _{microalga seca})				
O&M: 2,30 USD milhões		CAPEX específico: 602 USD/((kg/d) _{biodiesel})				

Nota: os resultados referem-se à alocação de todo o bagaço para o sistema de cogeração.

O investimento para a planta de biodiesel foi igual a 260,2 milhões USD, representando um investimento específico de 130 USD/(t/a)_{cana} na simulação. Para fins de validação e comparação, o setor sucroalcooleiro apresenta investimentos da ordem de 95 – 120 USD/(t/a)_{cana} (EPE, 2023), a depender da contabilização da fase industrial e de maquinários agrícolas. Embora, o aporte financeiro para a planta de biodiesel de microalgas demonstrou-se sistematicamente acima da faixa esperada da indústria de etanol brasileira, a ordem de grandeza do dispêndio de capital demonstra-se factível dentro da experiência do setor.

A quarta expansão de custos de capital, relativa ao processo de hidrólise enzimática do bagaço, foi principalmente contemplada na análise da biorefinaria arrojada. Não obstante, dentro do objetivo de se diagnosticar a autossuficiência energética da biorefinaria avançada (ou seja, determinar o limite de designação de bagaço para a hidrólise, sem comprometer a oferta energética do sistema de cogeração frente às demandas da biorefinaria), a metodologia de estimativa de seu CAPEX é mencionada a seguir.

Albarelli et al. (2018) indicou um CAPEX de um módulo de hidrólise enzimática de 44,7 milhões USD, para o processamento de 58,5 t/h bagaço, representando um custo unitário de 764 USD/(kg/h)_{bagaço processado}. Por sua vez, Mariano et al. (2013) indicou o custo de 100 milhões USD para o processamento de 58,3 t/h material lignocelulósico seco; considerando que a matéria orgânica bruta tem umidade de 50%, o CAPEX específico seria de 857,63 USD/(kg/h)_{material processado}, representando um patamar similar. De todo modo, adotou-se o custo unitário de 764 USD/(kg/h)_{bagaço processado} para uma escala base de 58,5 t/h para a simulação, contemplando assim a estimativa mais recente. O fator de escala atribuído à hidrólise enzimática foi definido como 0,8. O custo O&M foi atribuído ao dispêndio de enzima (Mariano et al., 2013), dada a perspectiva de médio prazo de redução de seu custo (BNDES, 2015); assim, estabeleceu-se uma componente de 23,58 USD/(kg/h) bagaço processado. Além disso, um valor de 2% sobre o CAPEX de hidrólise foi considerado como O&M.

A Tabela 40 demonstra os resultados de CAPEX para a hidrólise enzimática, quando 50% do bagaço é destinado para a hidrólise enzimática, sendo uma referência de designação dentro da faixa de 45 a 55%, considerada por outros trabalhos (Palacios-Bereche et al., 2013; Albarelli et al., 2018).

Tabela 40 – Resultados de CAPEX para a planta de hidrólise enzimática.

Hidrólise Enzimática	Custo unitário	Escala base	Fator de escala	CEPCI	Escala simulação	Custo simulação (USD)
Módulo de hidrólise	764 USD / (kg/h) _{bagaço}	58500	0,8	800,8 (2023)	64918 kg/h bagaço	48.582.249
CAPEX total: 43,7 USD milhões				CAPEX específico: 673 USD/(kg/h) _{bagaço}		
O&M total: 2,40 USD milhões						

Nota: estimativa econômica de uma planta de hidrólise na qual 50% do bagaço disponível é utilizado para a conversão em etanol 2G.

Como resultado preliminar, encontrou-se uma eficiência de produção de etanol 2G de 62 L/t bagaço. A razão do CAPEX pelo volume de etanol produzido em um ano ($16.160 \text{ m}^3/\text{ano}$) resultante na simulação foi de 2,704 USD/(L/a), sendo um investimento equiparável a valor de 2,92 USD / $(\text{L/a})_{\text{etanol}}$, referente a investimentos reportados para plantas brasileiras de produção de etanol 2G (EPE, 2023). Ressalta-se ainda que o CAPEX anualizado junto ao O&M da planta, dividido pelos volumes de etanol 2G produzidos, implicaram em um custo nivelado de 0,51 USD/L. Carpio et al. (2017) avaliou este custo de produção, de forma conservadora, em 0,39 USD/L. De todo modo, os investimentos e custos do módulo de hidrólise enzimática possuem uma incerteza intrínseca, visto que o processo industrial não se encontra plenamente difundido por vários agentes de mercados, ao contrário dos projetos clássicos de etanol 1G. Neste sentido, além das incertezas na cotações de CAPEX, a incerteza na eficiência da hidrólise enzimática e nas frações de açúcares aproveitáveis, acabam sendo focos de imprecisão para as estimativas. De todo modo, os valores encontrados para a simulação demonstraram-se em patamares similares àqueles reportados pela indústria ou outros trabalhos acadêmicos, além de serem plausíveis para configurar a viabilidade comercial.

Para os custos variáveis e receitas, dados de mercado foram obtidos de referências governamentais e instituições brasileiras, tomando-se preços médios praticados em 2023, e adotando-se o câmbio de 5 BRL/USD. Os preços dos fertilizantes sintéticos e do metanol foram extraídos do COMEXSTAT (2024), dado que volumes significativos desses insumos são importados (BNDES, 2021). Os preços de venda da glicerina foram determinados a partir de dados de exportação do COMEXSTAT (2024). O preço de venda da eletricidade foi obtido da CCEE (2024), com base em contratos de longo prazo para geração termoeétrica a partir de biomassa, sendo equivalente a BRL 297/MWh. Os dados de preço do etanol foram coletados do CEPEA (2024), referentes a preços típicos na porta das usinas, sendo adotado 2,788 BRL/L para o etanol anidro e 2,409 BRL/L para o etanol hidratado. O preço do crédito de carbono de 20 USD/t $\text{CO}_{2\text{eq}}$ foi estabelecido com base nas negociações de CBIOs, referentes ao esquema regulado de crédito de carbono no Brasil (B3, 2023). O custo da água de refrigeração foi calculado utilizando os resultados de fluxos de calor da simulação e o custo unitário proposto por Turton et al. (2018). A Tabela 41 sumariza os custos e preços unitários utilizados nas avaliações econômicas.

Tabela 41 - Custos variáveis e receitas.

Custos variáveis	Custo unitário	Fonte de receitas	Preço de venda
N para microalgas	919 USD/t amônia	Etanol anidro	0,557 USD/L
P para microalgas	688 USD/t MAP	Etanol hidratado	0,481 USD/L
Metanol	526 USD/t metanol	Biodiesel	0,896 USD/L
Água de resfriamento	0,014 USD/m ³	Eletricidade	59,43 USD/MWh
		CO ₂ evitado	20 USD/tCO _{2eq} evitado
		Glicerina	280 USD/t

4.3.3. Hipóteses adotados na simulação de Monte Carlo

Além do fluxo de caixa determinístico elaborado através da metodologia indicada acima, uma análise probabilística foi realizada sobre a biorefinaria avançada, utilizando todo o bagaço para a cogeração.

Utilizando-se de uma análise de sensibilidade, adotou-se os preços de CO₂ de 20, 60 e 100 USD/t CO_{2eq} evitado, a fim de se avaliar o incentivo que os créditos de carbono podem proporcionar à biorefinaria. Este tipo de sensibilidade somente foi adotado para a avaliação da biorefinaria avançada.

Além disso, a avaliação econômica foi conduzida considerando um nível menor para a produtividade esperada das microalgas (11 g/(m².d)) (Xu et al., 2011) em relação ao caso de referência (25 g/(m².d)) mais amplamente adotado pela literatura (Zewdie e Ali, 2022; Xu et al., 2011; Klein et al., 2019). Esta consideração incorre na necessidade de uma maior área de cultivo, aumentando o CAPEX.

Simulações de Monte Carlo foram conduzidas, considerando a produção de 10.000 cenários para se gerar os histogramas do VPL e TIR da biorefinaria avançada e arrojada. Duas variáveis foram tratadas por funções de densidade de probabilidade: o CAPEX total, e o expoente de escala do sistema de cultivo. Atribuiu-se uma distribuição uniforme para o CAPEX total, abrangendo de -30% a +30% sobre o valor encontrado para o caso de referência (Klein et al., 2019). Para o fator de escala do sistema de cultivo, utilizou-se uma função de densidade de probabilidade Pert, com valor mediano em 0,9 e extremos situados entre 0,6 e 1 (Turton et al., 2018). A Figura 41 ilustra as funções de densidade de probabilidade adotada para essas variáveis de entrada.

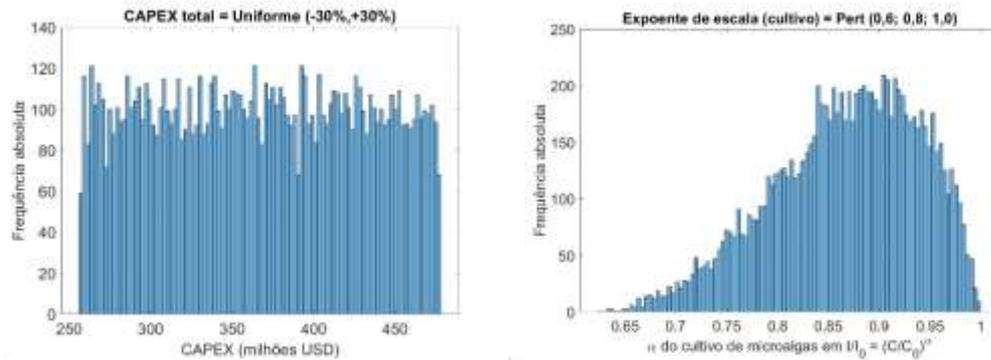


Figura 41 - Histogramas para o CAPEX total e expoente de escala do sistema de cultivo.

Os resultados derivados destas duas incertezas foram denominados de avaliações probabilísticas. Adicionalmente, foram realizadas avaliações estocásticas, incorporando o mesmo tratamento a estas incertezas de CAPEX, e agregando-se um processo estocástico ao preço do biodiesel, segundo o movimento browniano geométrico.

O processo estocástico foi calibrado conforme os dados históricos de preços mensais de biodiesel no Brasil – preços de leilão entre jan/2018 a dez/2021 (ANP, 2024a), e preços para distribuidores e importadores de jan/2022 até dez/2023 (ANP, 2024b) – e do câmbio correspondente à época. A Figura 42 demonstra o histórico utilizado e o processo estocástico gerado. O parâmetro $N(\mu, \sigma)$ da equação 27, avaliado em uma base mensal, foi de $N(0,867 \text{ USD/L}; 0,235 \text{ USD/L})$. São apresentadas 10.000 séries temporais (a serem incorporadas na simulação de Monte Carlo, junto às demais variáveis probabilísticas) e o preço médio de evolução do biodiesel.

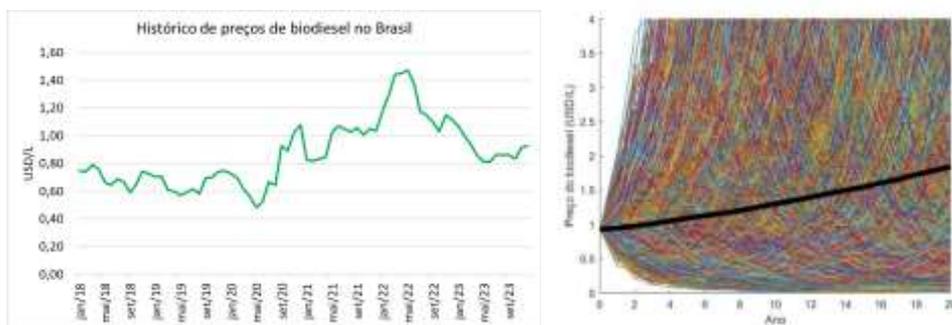


Figura 42 – Histórico de preços de biodiesel (à esquerda) e processo estocástico gerado (à direita).

Os principais resultados das avaliações probabilísticas e estocásticas são os histogramas de VPL e TIR. Outras métricas são reportadas nos resultados, como a probabilidade de sucesso (número relativo de casos com VPL >0) e o CVaR_{5%} destes indicadores, a fim de se divulgar métricas objetivas.

4.4. Metodologia

4.4.1. Visão geral

As biorefinarias simples, avançada e arrojada foram simuladas paulatinamente, conforme os resultados que foram encontrados para os designs menos complexos, que inspiraram assim suas reformulações em designs que incorporam características relevantes para a remediação da performance técnica, ambiental ou econômica (Tabela 42).

A biorefinaria simples foi inicialmente simulada, contemplando uma integração simples entre o processamento de cana em etanol e a planta de biodiesel de microalgas. O objetivo desta configuração foi mensurar as escalas de produção de biodiesel e de produção de resíduos, considerando os fluxos energéticos (demanda de calor e trabalho da biorefinaria), materiais (produtos e coprodutos) e exergéticos. Os seguintes indicadores de performance, associados a metodologias de ACV, foram definidos e calculados: NER, FER, emissões diretas de CO₂, e as eficiências exergéticas ψ e η . A variação destes indicadores foi avaliada a partir de um planejamento de experimentos (Planejamento Composto Central) aplicado à simulação, ao se considerar como variáveis dependentes a fração de bagaço designada para a hidrólise enzimática (x_1) e a fração de etanol destinada ao processo de desidratação (produção de etanol anidro). Assim, contemplou-se um domínio entre $0\% < x_i < 100\%$ para estas variáveis, implicando em casos com maiores demandas energéticas ($x_2 = 100\%$) e elevados déficits energéticos ($x_1 = 0\%$) pela falta de biomassa designada à cogeração.

Tabela 42 – Síntese dos designs e das ferramentas de análise empregadas.

Biorefinaria	Objetivo	Avaliação econômica	Planejamento de experimentos
Simples	Determinação da escala produtiva; Quantificação do desperdício de resíduos; Diagnóstico de déficits energéticos.	Não foi conduzida em detalhes, devido ao elevado custo do gás natural e questões de infraestrutura.	Planejamento Composto Central 9 ensaios x_1 = %bagaço para hidrólise x_2 = %etanol para desidratação
Avançada	Aproveitamento de resíduos por digestão anaeróbia; Integração ao sistema de cogeração; Autossuficiência energética e restrições a este escopo.	Probabilística e Estocástica, com sensibilidade à produtividade e créditos de CO ₂ .	Não foi conduzido por restrições do uso do bagaço para a hidrólise de modo a manter a autossuficiência energética
Arrojada	Incorporação da palha; Viabilização de uso integral do bagaço para a hidrólise; Avaliação de variáveis dependentes pertinentes à planta de biodiesel de microalgas.	Probabilística e Estocástica, com sensibilidade à produtividade, sobre 4 casos: caso 2 (todo bagaço para cogeração), caso 5 (todo bagaço para hidrólise), caso ótimo dentro do domínio da esfera de Doehlert, e caso ótimo extrapolado (cubo contendo a designação de todo bagaço para cogeração)	Doehlert 13 ensaios, x_1 = %bagaço para hidrólise x_2 = eficiência de biofixação x_3 = conteúdo lipídico das microalgas) Análise multicritério

A biorefinaria avançada foi simulada, agregando-se os fluxos exergéticos significativos dos resíduos encontrados na biorefinaria simples. Diante dos elevados dispêndios energéticos (principalmente energia térmica) calculados para o cultivo e processamento de microalgas, optou-se pela exploração dos resíduos através da digestão anaeróbia, como forma de se ter um biocombustível refinado que está sendo abraçada pelo setor. O biogás produzido é consumido internamente, atendendo a demandas energéticas, complementando a oferta de energia elétrica, e servindo como fonte de carbono biogênico. Assim, a nova escala da biorefinaria avançada foi estimada, bem como foi calculado seus indicadores, para o caso em que todo o bagaço é utilizado para a cogeração (sem hidrólise enzimática) e todo o

biogás é consumido internamente. A fim de se diagnosticar a capacidade de autossuficiência energética da biorefinaria proposta, simulou-se a fração máxima de biogás que deve ser incorporada ao sistema de cogeração, de modo a atender a este critério. Também, produziu-se uma simulação para se reportar o percentual de bagaço que pode ser destinado à hidrólise enzimática, dado que todo o biogás é consumido internamente. Esta designação proporciona a introdução da torta de lignina no sistema de cogeração, além da incorporação de biogás de liquor de pentoses, contribuindo para mitigar o déficit energético em prol do incremento da produção de etanol. Adicionalmente, foi realizada uma avaliação econômica da biorefinaria avançada, considerando-se níveis altos e baixos de produtividades das microalgas (11 e 25 g/(m².d)). A viabilidade econômica foi tratada de maneira determinística, probabilística e estocástica (processo aplicado sobre o preço do biodiesel, principal gerador de receitas).

Dado que as frações críticas de uso do biogás e bagaço na cogeração, que mantém a autossuficiência energética da biorefinaria, demonstraram-se não nulas, foi produzida uma configuração final designada como biorefinaria arrojada. A biorefinaria arrojada contempla a palha da cana dentro do âmbito industrial, contribuindo tanto para o balanço energético como para a produção de gás de exaustão rico em CO₂ biogênico. Visto que esta incorporação foi capaz de sanar a questão da autossuficiência energética da biorefinaria, um planejamento de experimentos (Doehlert) com três variáveis dependentes foi conduzido, contemplando-se a variável x_1 como sendo a fração de bagaço destinado à hidrólise enzimática, em analogia à biorefinaria simples. As outras duas variáveis foram a eficiência de biofixação (x_2) e o conteúdo lipídico das microalgas (x_3). Os nove indicadores definidos para avaliação foram: NER, NEB (GJ/t cana), FER, FEB (GJ/t cana), eficiência exergética η , IC dos produtos energéticos, mitigação de emissões fósseis (kg CO_{2eq}/t cana), VPL e TIR. Os casos extremos 2 e 5 do planejamento de experimentos (detalhado em seção posterior), referentes à designação de todo bagaço para cogeração e à de todo bagaço para a hidrólise, respectivamente, foram analisados quanto aos indicadores, além de se realizar a avaliação econômica probabilística e estocástica. Uma análise multicritério foi realizada através de funções desejabilidades, produzindo-se assim dois cenários ótimos: um dentro do domínio do planejamento de experimentos, relevante para a validação estatística do modelo, e outro no domínio extrapolado, capaz de captar

respostas fisicamente viáveis e que abrangem irrestritamente $-1 < X_1 < 1$. Uma avaliação econômica probabilística e estocástica foi aplicada sobre esses casos, de modo a avaliar a resiliência econômica da biorefinaria arrojada, otimizada dentro da análise multicritério.

4.4.2. Foco nos planejamentos de experimentos

Os tipos de planejamento de experimentos definidos para cada biorefinaria foram escolhidos, buscando-se reduzir o número de “experimentos” (simulações) necessários, e adotando-se variáveis dependentes com potencial de proporcionar efeitos relevantes sobre as respostas.

4.4.2.1. Planejamento Composto Central para a biorefinaria simples

O Planejamento Composto Central foi escolhido para se avaliar a biorefinaria simples. Duas variáveis foram selecionadas: a fração de bagaço designado para a hidrólise enzimática ($0 < x_1 < 100$) e a fração de etanol destinado para a produção de etanol anidro ($0 < x_2 < 100$). A Tabela 43 organiza os ensaios que foram simulados, em que 9 experimentos foram conduzidos (centro do experimento em 50% de bagaço designado à hidrólise e 50% do etanol destinado à produção de etanol anidro), combinando-se 3 níveis de x_1 e 3 níveis de x_2 . A Figura 43 ilustra a configuração dos ensaios planejados.

Tabela 43 - Simulações conduzidas sobre a biorefinaria simples.

Ensaio	x_1 (fração de bagaço para hidrólise)	x_2 (fração de etanol para a produção de etanol anidro)	X_1	X_2
1	0	0	-1	-1
2	0	50	-1	0
3	0	100	-1	1
4	50	0	0	-1
5	50	50	0	0
6	50	100	0	1
7	100	0	1	-1
8	100	50	1	0
9	100	100	1	1

Nota: x_1 e x_2 referem-se às variáveis dependentes em coordenadas reais; X_1 e X_2 referem-se às variáveis dependentes em coordenadas reduzidas.

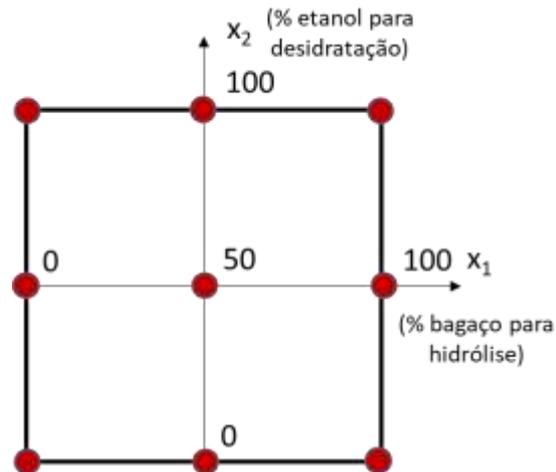


Figura 43 - Simulações realizadas para a biorefinaria simples pelo Planejamento Composto Central.

As seguintes respostas foram avaliadas através do planejamento de experimentos: NER, FER, eficiências exergéticas ψ (focada nas irreversibilidades internas) e η (abrange fluxos exergéticos desperdiçados), e emissões totais de CO_2 . As superfícies de respostas para cada resposta foram criadas conforme a equação 53, utilizando-se o método dos mínimos quadrados.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (53)$$

As superfícies geradas foram utilizadas para se avaliar a significância dos efeitos das variáveis dependentes sobre as respostas. Por fim, uma otimização individual foi realizada sobre cada resposta, buscando-se identificar as coordenadas críticas.

4.4.2.2. Planejamento de Doehlert para a biorefinaria arrojada

O Planejamento de Doehlert foi conduzido para se avaliar a biorefinaria arrojada. Segundo os aprendizados adquiridos na análise da biorefinaria simples e da biorefinaria avançada, avaliou-se os efeitos de três variáveis dependentes sobre as respostas (Tabela 44). A organização das simulações é ilustrada na Figura 44.

Tabela 44 – Simulações conduzidas sobre a biorefinaria arrojada.

Ensaio	x_1 (fração de bagaço para hidrólise)	x_2 (eficiência de biofixação)	x_3 (teor de lipídeos)	X_1	X_2	X_3
1	50	0,58	43	0	0	0
2	100	0,725	43	1	0,866	0
3	75	0,725	43	0,5	0,866	0
4	25	0,725	43	-0,5	0,866	0
5	0	0,58	43	-1	0	0
6	25	0,435	43	-0,5	-0,866	0
7	75	0,435	43	0,5	-0,866	0
8	25	0,628	63	-0,5	0,288	0,816
9	50	0,483	63	0	-0,577	0,816
10	75	0,628	63	0,5	0,288	0,816
11	25	0,532	23	-0,5	-0,288	-0,816
12	50	0,677	23	0	0,577	-0,816
13	75	0,532	23	0,5	-0,288	-0,816

Nota: x_1 , x_2 e x_3 referem-se às variáveis dependentes em coordenadas reais; X_1 , X_2 e X_3 referem-se às variáveis dependentes em coordenadas reduzidas.

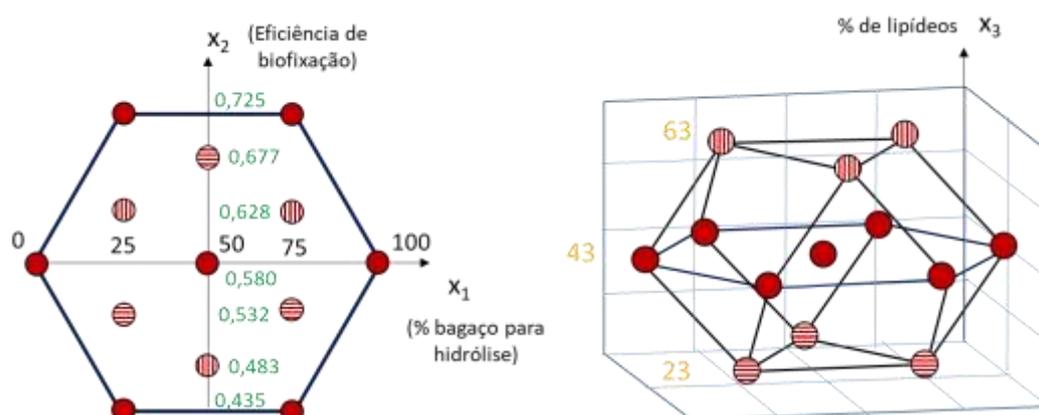


Figura 44 - Simulações realizados para a biorefinaria arrojada dentro do Planejamento de Doehlert.

A fração de bagaço designada à hidrólise (x_1) foi mantida para esta análise, dada sua relevância estatisticamente demonstrada na biorefinaria simples. Assim, foram estabelecidos 5 níveis (0, 25, 50, 75, 100) para x_1 dentro do planejamento de experimentos.

A eficiência de biofixação (x_2) teve como referência o uso do valor de 0,58 (Souza et al., 2015), com base em dados experimentais. Todavia, Slade e Bauen (2013) comentam sobre a ampla variabilidade de 20 a 90% na capacidade de

biofixação de microalgas em esquemas de cultivo autotrófico. Assim, determinou-se os níveis inferior e superior de 0,435 e 0,725, respectivamente, para a variável x_2 , representando desvios de $-/+25\%$ em relação ao centro do planejamento de Doehlert. Dentro desta faixa, definiu-se os 7 níveis para x_2 : 0,435; 0,483; 0,532; 0,580; 0,632; 0,677; 0,725.

Por fim, atribuiu-se três níveis (23, 43, 63) para a variável teor de óleo (x_3) – cujo centro do experimento encontra-se em 43% m/m de lipídeos – devido à maior complexidade em incorporar este parâmetro no ambiente de simulação. Para tal, a reação global de biofixação foi resolvida de modo que o teor de lipídeos (compreendendo TAG e ácidos graxos na mesma proporção) atingisse os valores definidos para o planejamento de experimentos, mantendo-se constante a proporção entre carboidratos e proteínas (Castiñeiras-Filho, 2024). As soluções da reação global de biofixação para cada nível, as quais foram implementadas no software como forma de se avaliar x_3 , são apresentadas na Tabela 45.

Tabela 45 - Reação global de biofixação para diferentes níveis de teor de lipídeos.

Macronutrientes	Inferior	Centro	Superior
Lipídeos	23,0%	43,0%	63,0%
<i>Triacilglicerídeos</i>	20,7%	38,7%	56,7%
<i>Ácidos graxos</i>	2,3%	4,3%	6,3%
Proteínas	8,1%	6,0%	3,9%
Carboidratos	68,9%	51,0%	33,1%
Coeficientes estequiométricos			
$a CO_2 + b H_2O \rightarrow c C_{57}H_{104}O_6 + d C_{18}H_{34}O_2 + e C_9H_{11}NO_2 + f C_{12}H_{22}O_{11} + g O_2$			
CO ₂ (a)	-1,00000	-1,00000	-1,00000
H ₂ O (b)	-0,86819	0,88436	-0,89728
Trioleína (c)	0,00539	0,00896	0,01181
Ácido oleico (d)	0,00188	0,00312	0,00411
Fenilalanina (e)	0,01131	0,00744	0,00435
Sacarose (f)	0,04641	0,03052	0,01782
O ₂ (g)	1,14947	1,23690	1,30676

Nota: coeficientes estequiométricos negativos denotam reagentes e positivos denotam produtos.

Por fim, vale ressaltar que o limite inferior da variável x_3 (23%) cobre uma ordem de grandeza realista para as experiências de produção de microalgas em escalas maiores, enquanto que o nível superior (63%) cobre casos mais prospectivos, nos quais deve haver um esforço de engenharia genética para o desenvolvimento de cepas de microalgas apropriadas para a acumulação de

lipídeos, bem como a capacidade de se gerenciar os nutrientes fornecidos às microalgas, tal como a privação de nitrogênio.

As seguintes 9 respostas foram avaliadas: NER, NEB, FER, FEB, η , IC, mitigação de emissões fósseis (kg CO_{2eq}/t cana), VPL e TIR. As superfícies de respostas (equação 54) foram construídas com base nos experimentos e ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (54)$$

Após a avaliação e otimização das respostas individuais, uma análise multicritério foi conduzida, baseando-se na função desejabilidade global. A desejabilidade individual de cada resposta foi tratada de forma linear, de modo que o menor valor da resposta correspondesse à desejabilidade 0, e o maior valor, à desejabilidade 1, para as respostas que se desejou maximizar (NER, FER, FEB, η , mitigação de emissões, VPL e TIR). Para a IC (resposta que se deseja minimizar), atribuiu-se 0 para a desejabilidade do maior valor da resposta, e 1 ao menor valor.

A função desejabilidade global foi então construída dentro da metodologia apresentada na Figura 45, sendo considerado dois casos: pesos iguais por categorias 4E em que se posicionam as respostas, e pesos distintos por hierarquia, conforme uma pesquisa realizada junto a pesquisadores quanto à relevância de cada categoria e de cada resposta nelas inseridas (Apêndice C).

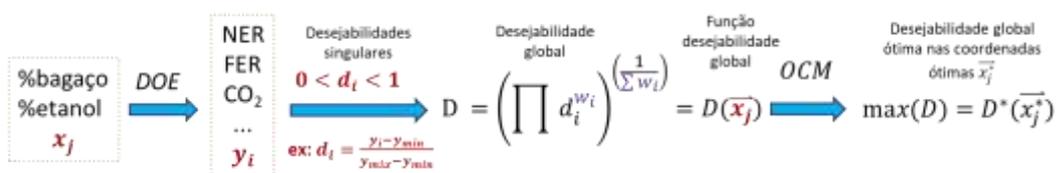


Figura 45 – Metodologia exemplificada de otimização multicritério.

Assim, no caso de atribuição de pesos uniforme para as categorias 4E, cada uma recebe o peso de 25% dentro da desejabilidade global. De forma isonômica, os indicadores dentro de uma determinada categoria possuem o mesmo peso. No caso da distinção por hierarquia, uma pesquisa foi realizada com quatro especialistas, a fim de se produzir pesos subjetivos, mas com um consenso médio quanto a suas

participações relativas; esta análise foi proposta, conforme o trabalho de análise multicritério de Moreira et al. (2015). A Figura 46 demonstra essas distribuições de pesos.

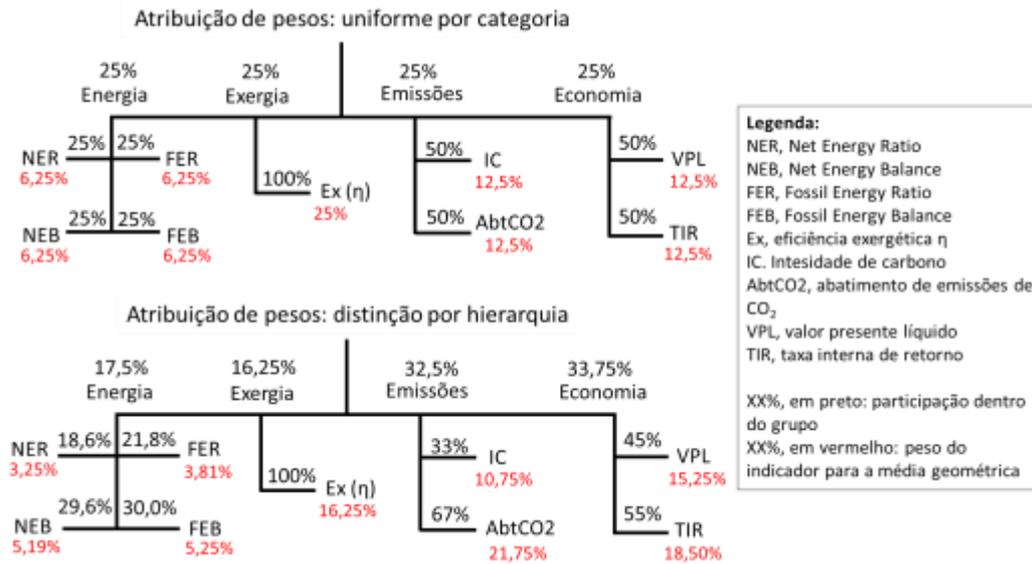


Figura 46 - Pesos considerados na análise multicritério.

De antemão, após a análise de precisão dos indicadores obtidos no planejamento de Doehlert da biorefinaria arrojada, obteve-se um modelo de FER não robusto, que afetou negativamente a precisão da otimização feita com a função desejabilidade global. Assim, o FER foi descartado da análise multicritério, sendo seu peso atribuído ao NER, por ambos se tratarem de grandezas energéticas intensivas. Logo, atribuiu-se o peso de 7,06% o peso do NER para a análise final baseada em pesos distinguidos por hierarquia.

Por fim, os códigos desenvolvidos em MATLAB para elaborar gráficos de superfícies particulares, bem como se realizar a rotina de otimização, foram submetidos em Castiñeiras-Filho (2024).

5. Resultados e Discussão

5.1. Resultados para a biorefinaria simples

5.1.1. Análise dos fluxos de massa e energia

A Tabela 46 demonstra os resultados obtidos para os nove cenários gerados no planejamento de experimentos, sendo o cenário 5 o caso base (centro do experimento).

Tabela 46 – Resultados dos cenários derivados do planejamento de experimentos da biorefinaria simples.

Fluxo	#*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diesel (MW)	1	3,044	3,044	3,044	3,044	3,044	3,044	3,044	3,044	3,044
Agroquímicos (MW)	2	0,808	0,808	0,808	0,808	0,808	0,808	0,808	0,808	0,808
Fertilizantes (MW)	3	2,151	2,151	2,151	2,151	2,151	2,151	2,151	2,151	2,151
Cana (t/h)	4	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Bagaço (t/h)	5	134,7	134,7	134,7	134,7	134,7	134,7	134,7	134,7	134,7
Caldo bruto (t/h)	6	507,2	507,2	507,2	507,2	507,2	507,2	507,2	507,2	507,2
Caldo tratado (t/h)	7	479,7	479,7	479,7	479,7	479,7	479,7	479,7	479,7	479,7
Torta filtro (t/h)	8	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4
Xarope (t/h)	9	104,3	104,3	104,3	104,3	104,3	104,3	104,3	104,3	104,3
Caldo esterilizado (t/h)	10	275,5	275,5	275,5	322,8	322,8	322,8	372,0	372,0	372,0
Caldo fermentado (t/h)	11	560,5	560,5	560,5	606,5	606,5	606,5	654,2	654,2	654,2
Etanol hidratado (t/h)	12	32,0	16,0	0,0	37,9	18,9	0,0	39,7	19,8	0,0
Etanol anidro (t/h)	13	0,0	15,1	30,2	0,0	17,9	35,8	0,0	18,8	37,5
Liquor de glicose (t/h)	14	0,0	0,0	0,0	47,3	47,3	47,3	96,5	96,5	96,5

Gás natural para cogeração (MW)	15	0,0	0,0	0,0	149,1	155,9	162,8	332,4	339,6	346,7
Eletricidade excedente (MW)	16	17,8	16,3	17,4	12,8	13,8	14,9	11,5	12,6	13,7
Vapor excedente (MW)	17	20,7	16,8	12,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Torta de lignina (t/h)	18	0,0	0,0	0,0	23,8	23,8	23,8	48,0	48,0	48,0
Liquor de pentoses (t/h)	19	0,0	0,0	0,0	145,0	145,0	145,0	295,5	295,5	295,5
Gás de exaustão da queima do bagaço (t/h)	20	666,5	665,0	666,5	339,5	339,5	339,5	0,0	0,0	0,0
Gás de fermentação (t/h)	21	30,3	30,3	30,3	33,8	33,8	33,8	37,5	37,5	37,5
Microalgas cultivadas (t/h)	22	89614	89614	89614	196246	196246	196246	196239	196239	196239
Microalga seca (t/h)	23	41,8	41,8	41,8	26,4	26,4	26,4	10,5	10,5	10,5
Restos de microalgas (t/h)	24	28,5	28,5	28,5	18,0	18,0	18,0	7,2	7,2	7,2
Óleo de microalgas (t/h)	25	13,3	13,3	13,3	18,3	18,3	18,3	7,2	7,2	7,2
Metanol (t/h)	26	1,50	1,50	1,50	0,89	0,89	0,89	0,35	0,35	0,35
Biodiesel de microalgas (t/h)	27	13,25	13,25	13,25	8,36	8,36	8,36	3,30	3,30	3,30
Glicerina (t/h)	28	1,25	1,25	1,25	0,86	0,86	0,86	0,35	0,35	0,35
Calor para o sistema de biodiesel de microalgas (MW)	29	166,7	166,7	166,7	165,0	165,0	165,0	162,8	162,8	162,8

Nota: * os números das correntes se referem à Figura 17. O caso 5 (destacado) refere-se ao centro do experimento, sendo o principal caso discutido por considerar montantes iguais de bagaço para a hidrólise e para a cogeração.

A produção potencial de biodiesel, em relação à produção de etanol, mostra a sinergia direta entre as usinas. A soma da produção de etanol (hidratado e anidro) variou entre 30,25 e 39,75 t/h, enquanto a oferta de biodiesel variou entre 3,25 e 13,25 t/h. Ressalta-se que este último valor corresponde a casos em que o bagaço é destinado apenas para cogeração, havendo uma maximização do fornecimento de CO₂ biogênico ao cultivo de microalgas. Ainda, a vazão mássica de biodiesel é relevante, quando comparada às vazões mássicas de etanol. Em termos volumétricos ($\rho_{\text{etanol}} = 800 \text{ kg/m}^3$ e $\rho_{\text{biodiesel}} = 880 \text{ kg/m}^3$), a cana-de-açúcar, que já rende cerca de 97 L de etanol 1G2G/t cana (caso 5), seria capaz de fornecer ainda 30,2 L de biodiesel/t cana, ou seja, um aumento de 31% na produção de biocombustíveis. Ao considerar o limite inferior entre os casos, a biorefinaria poderia fornecer 7,5 L de biodiesel/t cana, ou seja, nos casos em que a fonte de CO₂ provém apenas do gás de fermentação, representando um aumento de 7,7% nos volumes de biocombustíveis exportados pela biorefinaria.

Sob o aspecto operacional, o sistema de biodiesel 3G seria capaz de operar de maneira estável com 25% do fator de capacidade potencial, dado a participação do CO₂ proveniente do gás de fermentação, em relação a disponibilidade total quando todo o bagaço segue para a cogeração. Ressalta-se que a designação de bagaço para a hidrólise enzimática é capaz de destinar carbono biogênico para o cultivo de microalgas, visto que a fermentação de açúcares hidrolisados proporciona ainda um pouco de CO₂ ao gás de fermentação. No geral, o fornecimento de gás de fermentação variou entre 30,25 e 37,5 t/h, enquanto o gás de exaustão derivado da queima do bagaço pode atingir um pico de 666,5 t/h.

O gás de fermentação resultou em uma corrente material rica em CO₂ (93% v/v), enquanto o gás de exaustão trata-se de uma fonte mais diluída (10,8% v/v de CO₂). Ou ainda, o gás de fermentação fornece cerca de 33,2 t/h de CO₂, enquanto o gás de exaustão da queima do bagaço pode fornecer 116,3 t/h de CO₂.

Nos casos com maior disponibilidade de CO₂, a simulação da biorefinaria simples proporcionou uma vazão mássica de 35,4 t/h de biomassa de microalgas (base seca). Albarelli et al. (2018) modelaram uma integração produzindo 8,9 t/h de microalgas em base seca, contando principalmente com gás de fermentação, mas citaram a capacidade de aumentar em 3,95 vezes a disponibilidade de CO₂ se o gás de combustão da cogeração pudesse ser avaliado (neste trabalho, esta disponibilidade equivale a 4,5). Considerando uma correlação linear entre o CO₂

disponível e as microalgas produzidas (por exemplo, a biorefinaria simples produz 4 vezes mais microalgas que os resultados inferenciados de Albarelli et al. (2018)), existem semelhanças entre os trabalhos, o que contribui para validar os resultados, visto que dados de escala industrial ou mesmo de plantas piloto não foram encontrados na literatura. Além disso, a ordem de grandeza de produção de microalgas está de acordo com trabalhos anteriores, que tiveram que recorrer a dados de produtividade de biomassa para cumprir os objetivos de dimensionar equipamentos e calcular a viabilidade econômica. De todo modo, o cultivo proporciona uma produção de biomassa de microalgas (vazão mássica da corrente material produzida na secagem térmica) entre 10,5 e 41,75 t/h e uma produção de óleo entre 3,25 e 13,25 t/h.

A eletricidade excedente de uma destilaria convencional de etanol (sem hidrólise enzimática) resultaria em cerca de 32,36 MW (caso 1). Ao acoplar a planta de biodiesel de microalgas, esse valor reduz para 17,84 MW, representando o consumo de 55,1% do excedente de energia elétrica para abastecer o novo módulo da biorefinaria. Portanto, o projeto existente do sistema de cogeração pode atender à demanda incremental de eletricidade da produção de biodiesel.

Ainda sob os cenários em que o bagaço é inteiramente designado à cogeração, o termo de vapor saturado excedente pode contribuir com cerca de 20,69 MW, enquanto a demanda de calor para a planta de biodiesel de microalgas (caso 1) foi de 166,7 MW. Mesmo somando a eletricidade excedente (17,84 MW, vislumbrando um efeito Joule) com o vapor excedente, a quantidade de 38,54 MW supre apenas 23% das necessidades de aquecimento do sistema de biodiesel de microalgas. Além disso, metade desta oferta é vapor a 127°C, acarretando limitações na transferência de calor devido a 2ª Lei, visto, por exemplo, a necessidade de aquecimento da mistura óleo-hexano até 265°C. A demanda energética por aquecimento da planta de biodiesel de microalgas pode ser mitigada através do redesenho da biorefinaria simples, como o proposto na biorefinaria avançada e arrojada.

De forma mais direta, o aproveitamento energético de resíduos rejeitados pela biorefinaria simples, bem como a contemplação de fontes externas de energia renovável – como a palha da cana, amplamente considerada em biorefinarias (Albarelli et al., 2018; Klein et al., 2019) – pode contribuir para o balanço energético do sistema. O potencial energético dos diversos resíduos e sua sinergia para sanar o déficit energético da biorefinaria, e contornar a hipótese de uso de gás

natural, foi discutido em detalhes em Castiñeiras-Filho e Pradelle (2023). Das possibilidades, pode-se destacar que o aproveitamento típico de 50% palha disponível (Okuno et al., 2019; Aquino et al., 2017) poderia proporcionar 114 MW térmicos (68% da demanda de calor da planta de biodiesel de microalgas). Nos casos de utilização de bagaço a hidrólise enzimática, o aproveitamento da torta de lignina em combustão direta (96 MW) e a produção e queima de biogás do liquor de pentoses (172 MW) poderiam atender 52% da demanda térmica atendida pelo gás natural. Por fim, a produção e queima de biogás dos restos de microalgas – ou mesmo prospecções de combustíveis sintéticos derivados destes resíduos Xu et al. (2011) – possuem o potencial de sanar de 30 a 93 MW térmicos. Todas estas soluções, contudo, são estimativas brutas, visto que consideram somente o conteúdo energético (PCI) de resíduos ou do biogás derivado, ou mesmo a viabilidade econômica e maturidade tecnológica de se explorar os recursos propostos. A título de exemplo, a combustão direta da palha, torta de lignina ou mesmo dos restos das microalgas podem trazer problemas técnicos relacionados ao conteúdo de minerais e cinzas destes resíduos (Palacios-Bereche, 2018; Tercero et al., 2014). Ou então, os restos das microalgas e o liquor de pentoses podem deter mais valor para cadeias de produtos químicos ou outros combustíveis (Araújo, 2015; Furlan et al., 2012; Albarelli et al., 2018), ou mesmo usos de menor risco tal como a venda dos restos de microalgas para alimentação animal (Klein et al., 2019; Coelho et al., 2020). De todo modo, as estimativas representam potenciais realistas dentro das perspectivas do setor sucroalcooleiro em aproveitar materiais lignocelulósicos (palha, torta de lignina) em sistemas de cogeração (Aquino et al., 2017; Palacios-Bereche et al., 2018), ou de se respaldar no biogás para se aproveitar efetivamente os efluentes orgânicos associados ao etanol 1G2G (Becho, 2023) e à biomassa de microalgas (Lage et al., 2018; Barros et al., 2022; Dias et al., 2023).

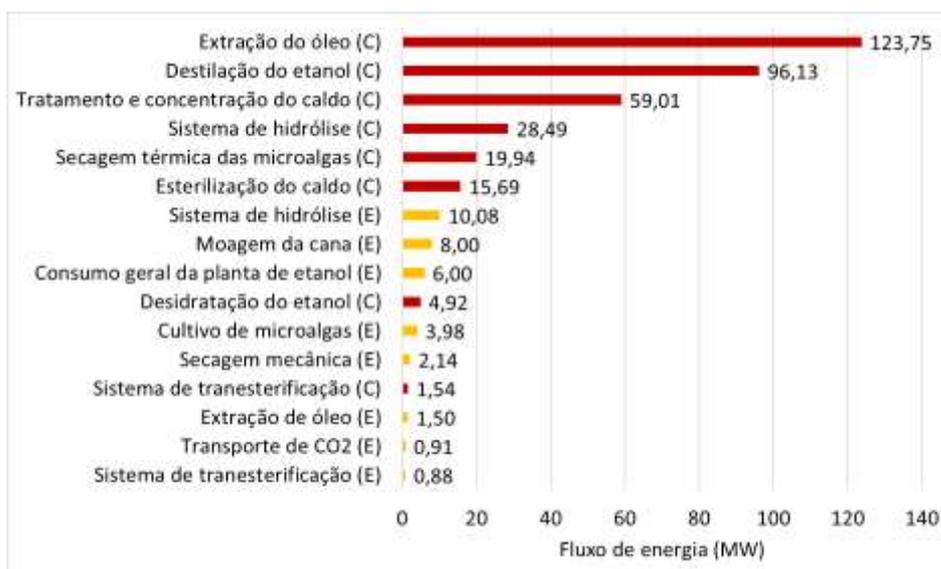
5.1.2. Avaliação da disponibilidade de fontes exógenas, demanda de calor e consumo de energia

Embora o gás natural tenha sido considerado como a fonte de energia exógena para a biorefinaria simples, a acessibilidade das plantas de etanol à infraestrutura de gasodutos é mais restrita, ao contrário da infraestrutura elétrica, na qual diversas plantas de etanol de cana já estão integradas. A falta ou dificuldade de acesso ao

gás natural, por questões técnicas e econômicas, seria um impasse relevante para a produção de biodiesel de microalgas, e exigiria investimentos no setor de gás natural para atingir áreas rurais (Brito et al., 2022). Além disso, a posição das usinas de etanol como consumidoras de gás seria uma novidade no mercado, dado que haveria uma reversão do quadro de autossuficiência energética e exportador de energia elétrica, para outro de consumidor relevante de gás natural.

De todo modo, nada impede a análise crítica desse esquema. Tomando o pico de consumo de 346 MW térmicos adicionado na cogeração (em cenários onde o bagaço é destinado à hidrólise) e os 162,5 MW adicionados à planta de biodiesel de microalgas, a biorefinaria simples seria uma consumidora de 560 mil m³/d de gás natural, dos quais 180 mil m³/d estariam ancorados na produção de biodiesel. Estas perspectivas sobre o consumo de gás natural são significativas e representam uma ordem de grandeza semelhante aos setores industriais estratégicos (cerâmica, siderurgia, fertilizantes nitrogenados), considerados anteriormente pelo governo em planejamentos de interiorização do mercado de gás natural (EPE, 2019).

A Figura 47 mostra as principais demandas de aquecimento e consumo de energia dentro da planta integrada no caso 5, caso que compreende a hidrólise de metade do bagaço disponível e a desidratação de metade do etanol obtido na destilação.



Nota: (C) denota demandas térmicas de aquecimento e (E) demandas elétricas.

Figura 47 - Principais demandas elétricas e térmicas (aquecimento) da biorefinaria simples.

A maior parte da demanda de aquecimento reside na extração de óleo e na secagem térmica da biomassa de microalgas. Essas demandas de calor somam 145,2 MW, aproximando-se do aquecimento requerido pela usina de etanol, que totaliza 175,8 MW. O sistema de hidrólise do bagaço necessita de 28,49 MW para realizar o tratamento de explosão a vapor do bagaço. Assim, a planta de biodiesel geralmente adiciona uma demanda de calor da ordem de grandeza de 70-83% à planta de etanol já existente. Essa demanda de calor por si só elenca a relevância de se integrar a oferta de vapor do sistema de cogeração ao sistema de microalgas, visto que a secagem e extração de óleo são etapas críticas que trabalhos anteriores ressaltam como sendo importantes de se contornar, em prol do balanço energético e sustentabilidade na exploração de microalgas por rota seca (Collet et al., 2011; Song et al., 2016).

O consumo elétrico total dentro da planta de biodiesel de microalgas é de 9,41 MW no caso 5, enquanto o sistema de hidrólise necessita de 10,08 MW, e a planta de etanol necessita de aproximadamente 14 MW de potência para a moagem da cana-de-açúcar. Portanto, a produção de biodiesel implica um consumo relevante de calor, principalmente devido à extração química do óleo com solvente. No entanto, as necessidades de energia são mais brandas do que as necessidades da usina de etanol, ou mesmo do que as demandas proporcionadas pelo esquema de hidrólise do bagaço.

5.1.3. Análise de fluxos exerгéticos e perdas nos subsistemas do caso base

A Figura 48 mostra os principais fluxos de exergia que atravessam o sistema global, sendo os valores referentes ao caso 5.

A exergia da cana-de-açúcar e a energia solar destacam-se como as principais fontes dentre os insumos exerгéticos, seguidas pelo consumo de gás natural atribuído à demanda de calor na cogeração (que cobre o déficit de bagaço) e no sistema de extração de óleo. Os principais produtos produzidos (etanol hidratado e anidro, biodiesel e excedente de energia elétrica) atingem 391 MW de vazão exerгética, enquanto os subprodutos (torta de microalgas, torta de lignina, licor de pentose, vinhaça e torta de filtro do tratamento de suco), representativos dos fluxos exerгéticos não-aproveitados pela biorefinaria simples, totalizam 406,5 MW.

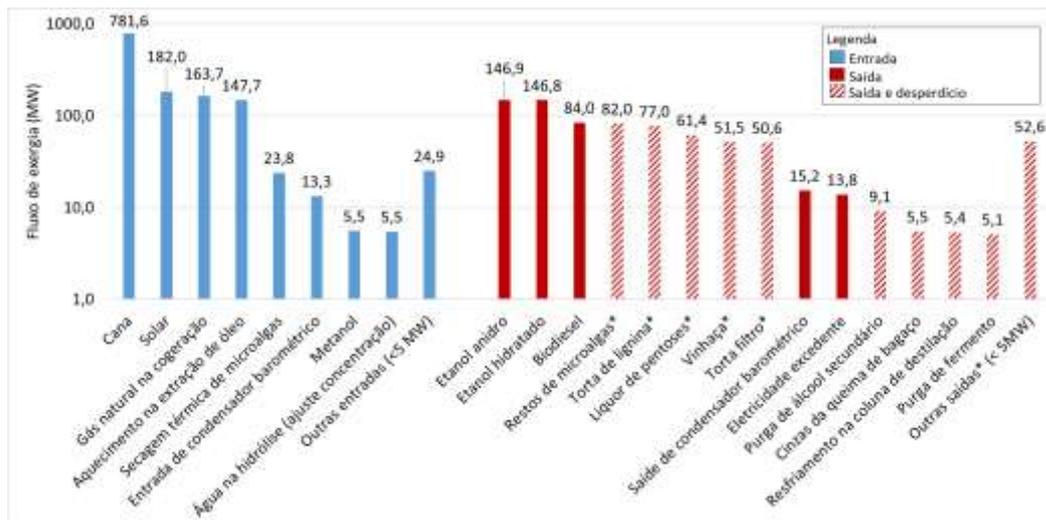


Figura 48 - Principais fluxos de exergia do caso 5 da biorefinaria simples.

Embora uma quantidade considerável de exergia seja preservada nos produtos, esforços tecnológicos para explorar os fluxos exergéticos não-aproveitados podem ser realizados, de modo a aumentar a eficiência do sistema global e preservar a exergia em produtos úteis. Inclusive, a magnitude dos fluxos exergéticos contidos não-aproveitados servem como um indicativo do potencial em que se há de se mitigar a exergia introduzida ao sistema, devido ao uso de gás natural. Os restos das microalgas, por exemplo, destacam-se dentre os resíduos, ressaltando-se ainda que este efluente sempre é presente nos cenários.

A Tabela 47 aponta, para o caso 5 da biorefinaria simples, as taxas de destruição de exergia dentro dos subsistemas, e as compara com os fluxos de exergia não-aproveitada.

Os subsistemas com maiores taxas de destruição exergética foram aqueles que compreendem reações químicas irreversíveis (isto é, combustão em cogeração, reação de fermentação, reação de transesterificação, entre outras) e diferenças finitas significativas de temperatura, como o processo de extração de óleo. O sistema de hidrólise apresentou taxa de destruição exergética de 32,07 MW no caso 5, magnitude relevante entre os demais subsistemas. Contudo, tal valor representa apenas 17,7% dentro das perdas de exergia (destruída e não-aproveitada). Uma não-aproveitamento relevante decorre devido ao desperdício de coprodutos ricos em carga orgânica (exergia química), por exemplo.

Tabela 47 – Taxa de perdas de exergia dos subsistemas na biorefinaria simples (caso 5).

Subsistemas	Taxa de perda de exergia (MW)	Taxa de destruição de exergia (MW)	Fluxo de exergia não-aproveitada (MW)
Limpeza e moagem	12,16	8,19 (67,3%)	3,97 (32,7%)
Tratamento do caldo	60,57	4,77 (7,9%)	55,80 (92,1%)
Concentração do caldo	24,67	5,02 (20,3%)	19,65 (79,7%)
Esterilização	8,11	7,40 (91,2%)	0,71 (8,8%)
Fermentação	25,4	20,23 (79,6%)	5,17 (20,4%)
Destilação do etanol	69,68	0,32 (0,5%)	69,36 (99,5%)
Desidratação do etanol	2,3	1,46 (63,4%)	0,84 (36,6%)
Sistema de cogeração	261,09	247,80 (94,9%)	13,29 (5,1%)
Sistema de hidrólise	181,15	32,07 (17,7%)	149,08 (82,3%)
Transporte de CO ₂	13,39	9,73 (72,7%)	3,66 (27,3%)
Cultivo de microalgas	7,57	6,64 (87,7%)	0,93 (12,3%)
Secagem de microalgas	21,32	21,32 (100%)	0,00 (0%)
Extração de óleo	231,16	149,12 (64,5%)	82,04 (35,5%)
Transesterificação	26,4	26,15 (99,1%)	0,25 (0,9%)
Global	954,49	549,73 (57,6%)	404,76 (42,4%)

Nota: as perdas de exergia totalizam a taxa de destruição de exergia (\dot{E}_d) e os fluxos de exergia não-aproveitada (\dot{E}_w). As participações destas duas classificações nas perdas é explicitada entre parênteses.

O sistema de cogeração apresentou elevada destruição de exergia devido às irreversibilidades internas (reações de combustão, elevadas diferenças finitas de temperatura e pressão), enquanto os fluxos de exergia não-aproveitada representaram apenas 5%.

5.1.4. Resultados dos parâmetros de desempenho – NER, FER, CO₂ e eficiências exergéticas

Os resultados numéricos dos indicadores dos casos da biorefinaria simples são apresentados no Apêndice B. Em geral, as variações dos indicadores foram mais sensíveis a X_1 (fração de bagaço enviada para o sistema de hidrólise) do que a X_2 (fração de etanol enviada para desidratação).

A Figura 49 demonstra as emissões diretas de CO_{2eq}, segregada pelos focos de emissões, em cada cenário do planejamento composto central. As emissões variaram entre 116,1 e 125,1 t CO₂/h, apresentando composições diversas a depender do cenário. As contribuições do canal são a principal fonte de emissão de CO₂ fóssil dentro de uma planta de etanol padrão, que usa o bagaço na cogeração. Essa emissão atingiu uma participação máxima de 14% entre as demais fontes de uma planta integrada.

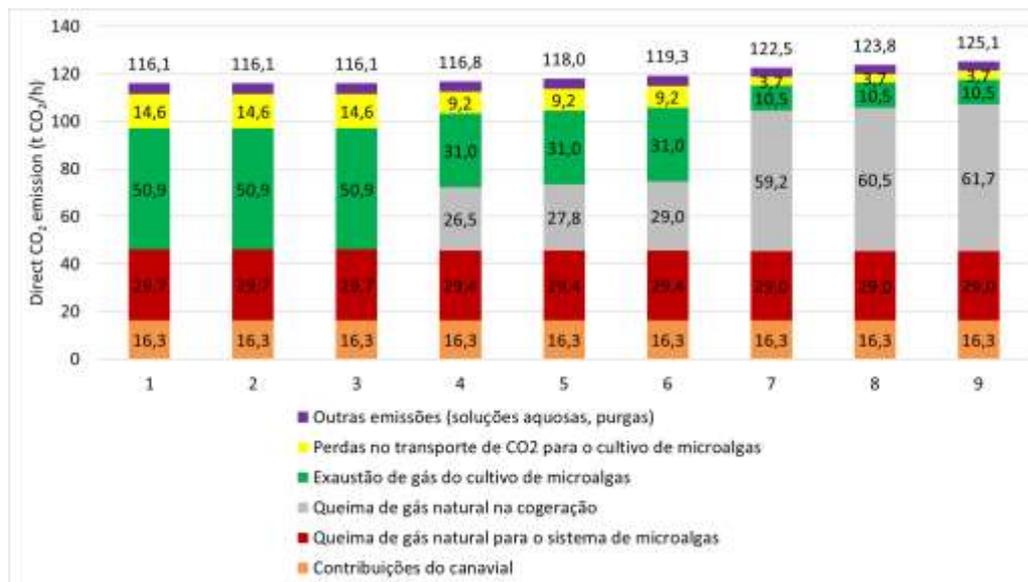


Figura 49 – Distribuição das emissões diretas de CO₂ em cada cenário da biorefinaria simples.

Considerando os cenários 1-3, onde o CO₂ fóssil vem do canal (16,3 t CO_{2eq}/h) e o gás natural serve como fonte de aquecimento na planta de microalgas-biodiesel (29,7 t CO_{2eq}/h), as atividades do campo ainda representam emissões significativas para a biorefinaria simples, em cenários onde o bagaço é integralmente utilizado em cogeração. A emissão exigida pela demanda térmica do sistema de biodiesel de microalgas permanece estável em todos os cenários, apresentando baixa sensibilidade para x_1 ou x_2 e cobrindo uma participação de cerca de 26% entre todas as emissões. A emissão total de CO₂ fóssil teve um pico de 107 t CO_{2eq}/h, quando o bagaço é totalmente destinado à hidrólise e o uso de gás natural é maximizado para suprir a demanda energética. Nos piores cenários de emissões (caso 9), 85,5% do CO₂ total provém de uma fonte fóssil. A redução desta participação pode ser realizada se a integração de outros tipos de biomassa no sistema for explorada para fins energéticos, em vez de se recorrer a uma alternativa fóssil exógena.

As emissões relacionadas ao CO₂ biogênico derivam principalmente da ineficiência das microalgas em capturar o carbono, além dos vazamentos do transporte do CO₂ para o cultivo. Essas emissões variaram entre 14,2 e 60,5 t CO₂/h, representando uma parcela de até 56,4% do total de emissões. O aumento da eficiência do cultivo, a otimização da operação e a redução de vazamentos no

transporte seriam formas de se incrementar a produção de biodiesel e reduzir as emissões diretas suscetíveis à biofixação. Embora esse tipo de CO₂ não seja fóssil, essa redução evita as emissões diretas de CO₂ provenientes da queima e fermentação do bagaço, que já ocorrem em uma usina de etanol padrão, embora este tipo de carbono retorne à atmosfera no uso final dos combustíveis. Outras emissões no balanço de massa global participam com 3 a 4% dentre as emissões totais de CO₂, consistindo principalmente em purgas de correntes aquosas e gasosas que participam do balanço de massa global da simulação.

Por fim, os casos que se diferem pelo valor de x_2 demonstraram baixa sensibilidade às emissões diretas de CO₂. A desidratação do etanol é um processo que apresenta uma demanda térmica na ordem de 4,92 MW, sendo um patamar inferior quando comparado, por exemplo, à destilação do etanol, que consome 96 MW (Figura 47). Portanto, a energia fóssil direcionada para o sistema (quando falta bagaço para tal fim) é proporcionalmente baixa para cobrir a necessidade de produção de etanol anidro, refletindo em variações praticamente nulas entre os casos da biorefinaria simples que se diferem pelo valor de x_2 .

Em suma, a biorefinaria por si só é capaz de reduzir as emissões totais de CO₂ por parte da captura de carbono das microalgas, visto que a faixa de tais emissões de uma planta de etanol semelhante, sem uma planta acoplada microalgas-biodiesel, encontra-se entre 124,4 e 162,2 t CO_{2eq}/h (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020). Todavia, vale ressaltar que a biorefinaria simples reduz a emissão direta de CO₂ biogênico na proporção, ao passo que aumenta as emissões fósseis pelo uso de gás natural. Assim, embora haja uma redução local das emissões totais de CO₂, as emissões de CO₂ fóssil de fato aumentam devido ao uso de gás natural.

Os resultados de NER em cada caso é demonstrado na Figura 50.

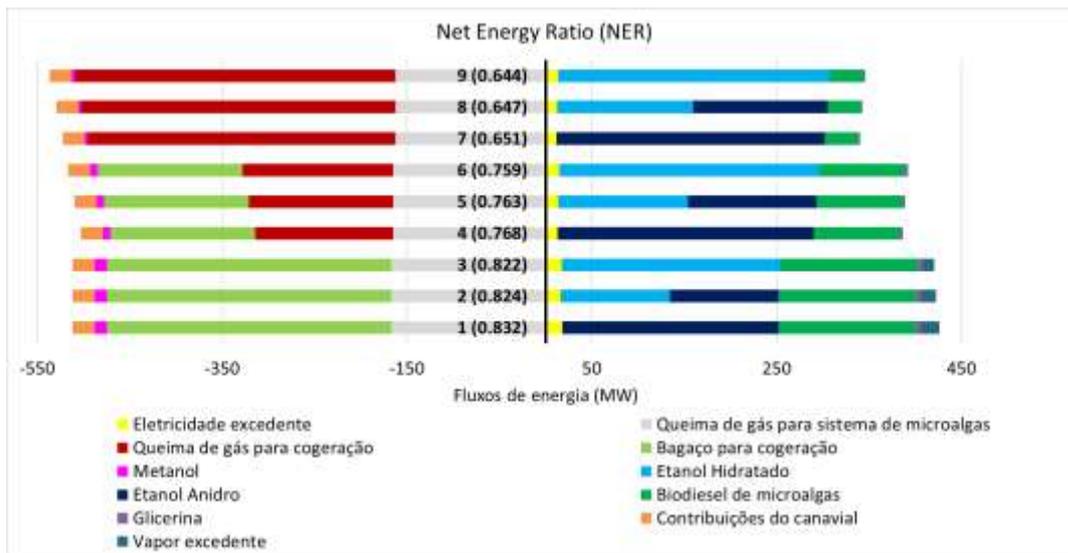


Figura 50 - Net energy ratio para os casos da biorefinaria simples

Nota: os cenários de 1 – 9 tem seus respectivos NER indicados entre parênteses

Os resultados de FER é demonstrado na Figura 51.

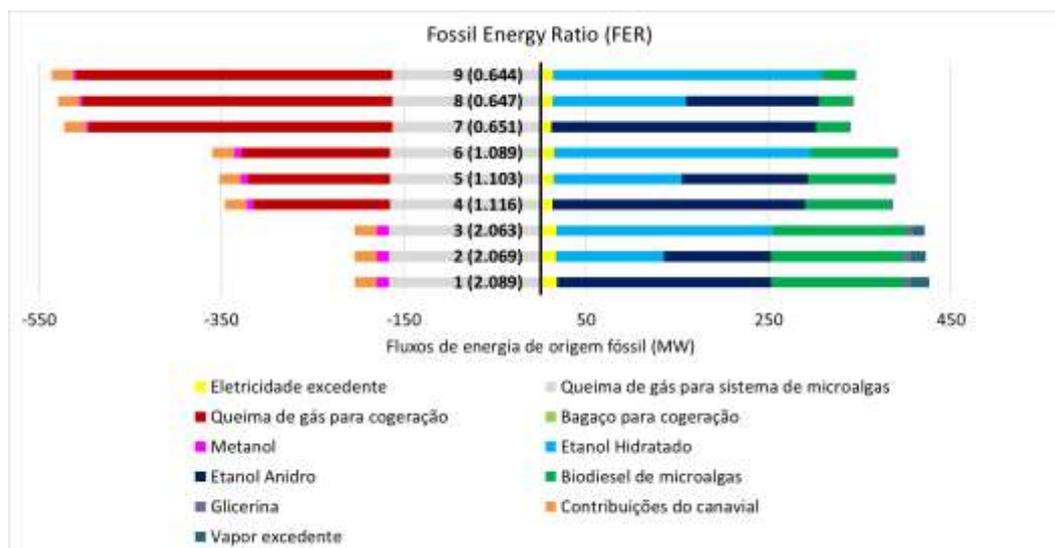


Figura 51 - Fossil energy ratio para os casos da biorefinaria simples.

Nota: os cenários de 1 – 9 tem seus respectivos FER indicados entre parênteses.

O NER variou entre 0,644 e 0,832 entre os casos. Como a energia solar foi considerada um insumo gratuito, ela não foi incorporada no cálculo do NER ou FER, pois estes indicadores somente levam em consideração os termos que representam um custo de um recurso energético para a biorefinaria. Uma planta padrão de etanol pode apresentar um NER máximo em torno de 0,87 sob a mesma

metodologia (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020), sendo de fato superior ao valor do indicador obtido para a biorefinaria simples. Todavia, a integração dos sistemas propostos é capaz de fornecer uma maior quantidade de energia na forma de produtos do que uma destilaria de cana-de-açúcar independente.

Nos casos em que o bagaço é destinado à cogeração (casos 1-3), foram observados os valores máximos de NER e FER. Em especial, o conteúdo energético do biodiesel demonstrou-se tão significativo quanto o do etanol nesses cenários. Nos casos em que bagaço é enviado para a hidrólise, existe um aumento da participação energética do etanol (etanol com lastro no carbono do bagaço, ou seja, 2G), enquanto que há uma redução na participação do biodiesel pela menor disponibilidade de CO₂ biogênico para o cultivo de microalgas. O produto vapor excedente (quando presente) apresentou contribuições entre 3,0 e 4,8% dentre os produtos. Assim, caso este produto seja negligenciado na análise, pela falta de uma demanda prática para aproveitá-lo, a biorefinaria simples pode ainda manter NER e FER elevados nos casos em que todo o bagaço é queimado, em vez de hidrolisado e convertido em etanol. O excedente de eletricidade situou-se entre 11,5 e 17,9 MW, com participações entre 3,3 e 4,2% dentre os produtos energéticos. Esse excedente diminui à medida que se aumenta a demanda elétrica, devido tanto à maior utilização do sistema de hidrólise quanto do sistema de biodiesel de microalgas.

A demanda térmica (gás natural) para o sistema de biodiesel de microalgas situou-se entre 162,8 e 166,7 MW, apresentando uma participação entre 30,2 e 32,5% dentre os insumos energéticos. A entrada de energia no sistema de cogeração, derivada do uso de bagaço ou gás natural, situou-se entre 307 e 347 MW. Assim, a cogeração representou entre 60 e 65% do consumo total de energia da biorefinaria simples. O aporte derivado da fonte exógena (gás natural) somou entre 166,7 e 509,5 MW, constituindo, portanto, uma faixa ampla e significativa.

O metanol adicionado na transesterificação representou entre 0,6 e 2,6% dos insumos, variando de acordo com o potencial de produção de biodiesel em cada caso; de qualquer forma, esse fluxo não é significativo em comparação com a magnitude das demandas de energia térmica. De todo modo, sanada a capacidade de se reduzir o uso de fontes exógenas fósseis, a contribuição do metanol torna-se relevante, e digna de se buscar formas de se reduzir o ônus ambiental e energético de seu uso. De modo similar, a glicerina apresentou participação entre 0,4 e 1,3%,

dentre os produtos. Assim, o descarte da glicerina como coproduto de destaque do processo de transesterificação não contribuiu significativamente para os valores de NER e FER, frente a representatividade energética dos produtos principais (biodiesel, etanol, e eletricidade excedente). Assim, embora a glicerina possua pouco valor dentro dos indicadores de eficiência energética, destaca-se que ela pode contribuir para outras cadeias produtivas, como nas indústrias como têxtil, de alimentos e bebidas, fármacos, ou papel e celulose (Talebian-Kiakalaieh et al., 2014). Além disso, um uso interno para evitar a exportação de glicerina, poderia ser sua utilização como substrato e fator estimulante para o cultivo de microalgas (Brasil et al., 2017; Souza et al., 2015). No caso do reagente, vale a menção da possibilidade de se substituir o metanol fóssil pelo bioetanol derivado da cana, visando uma rota de produção de ésteres etílicos. Contudo, esta alternativa pode apresentar desafios técnicos e econômicos referentes à produção de etil ésteres (Souza, 2011; West, 2006), além de reduzir a oferta de etanol pelo sistema.

As contribuições do canavial ficaram em torno de 20 MW, correspondendo a 4,4-4,7% dos insumos. Nas usinas de etanol padrão, estas são a principal intensidade de energia fóssil no processo. Seguindo uma metodologia semelhante, o FER de uma usina de etanol que utiliza todo o bagaço no sistema de cogeração é de 11,5 (Castiñeiras-Filho e Pradelle, 2020). Nos casos 1-3, o FER cai para 2,0, onde as atividades rurais apresentam uma participação de 11% e a demanda térmica da planta de biodiesel de microalgas lideraram com uma participação de 82%. Em outras palavras, do ponto de vista da sustentabilidade, a demanda exógena de calor passa a ser a principal componente de adversidade para a biorefinaria simples, superando de maneira relevante os ônus impostos pela fase agrícola da cana-de-açúcar. Considerando os casos em que metade do bagaço é utilizado em cogeração, o FER consegue manter um valor um pouco superior a 1,0, indicando que a energia total imbuída nas saídas é superior à energia dos insumos fósseis. Assim, pode-se inferir que há uma faixa ampla de se utilizar até 50% do bagaço, sem comprometer a sustentabilidade do sistema. Ainda assim, sob um critério mais conservador, a planta fica comprometida em todos os cenários, dado, por exemplo, o valor de 3 como limite para se considerar um sistema de produção de biocombustível como sendo sustentável (Carneiro et al., 2017; Hall et al., 2009).

Por fim, o FER da biorefinaria simples, situando-se entre 0,644 e 2,09, demonstra-se similar às propostas de biorefinarias avaliadas por Maranduba et al.

(2016), as quais variam entre 0,5 e 1,8, dependendo das tecnologias incorporadas e metodologia de ACV adotada. Ainda, a integração simplificada apresentou-se melhor neste critério com relação a configuração a uma planta isolada de processamento de microalgas, considerando que Xu et al. (2011) apontou uma razão energética de 1,5. Ainda assim, a biorefinaria simples pode possuir uma razão energética menor do que a da produção de biodiesel de soja ou o de 2ª geração (ex: óleo de cozinha), cujos FER são indicados como 2,7 e 5,4, respectivamente (Maranduba et al., 2015). Uma forma de se incrementar a razão energética da biorefinaria simples seria pela integração de sua demanda térmica ao sistema de cogeração, visando a redução do uso de recursos fósseis externos.

A eficiência exergética ψ aumenta quando se hidrolisa o bagaço em vez de queimá-lo na cogeração. Vale lembrar que essa manobra implica também a introdução de exergia química do gás natural, já que o bagaço não é utilizado na cogeração. Além deste efeito nas fronteiras do sistema global, os fluxos exergéticos internos mudam e permeiam cada subsistema de forma diferente em cada caso, afetando a eficiência exergética no que diz respeito à extensão das irreversibilidades. Em outras palavras, o aumento de fluxos de exergia direcionados a subsistemas com significativas taxas de geração de entropia tendem a reduzir a eficiência exergética global da planta. Assim, a resposta ψ sugere que a hidrólise do bagaço é preferível. Contudo, a perspectiva assumida por η resulta no oposto: é preferível fornecer bagaço na cogeração em vez de hidrolisá-lo. Assim, ao considerar os fluxos de exergia não-aproveitada (ex: vinhaça, torta de lignina, dentre outros) na definição da eficiência exergética, existe uma maior ineficiência do sistema, do que ao considerar somente as irreversibilidades internas. Para exemplificar, no caso 7, em que se observou o maior valor de 0,6087 (ψ), obteve-se um valor de 0,2490 (η) ao se contabilizar a exergia não-aproveitada.

Em relação à desidratação do etanol (x_2), foram observados pequenos desvios em ambas as respostas que abordam a eficiência exergética. Isto se deve ao subsistema de desidratação, que compreende pequenos insumos de exergia e apresenta baixos níveis de perdas de exergia (tanto exergia destruída quanto fluxos exergéticos não-aproveitados) em comparação com outros processos dentro do sistema global.

A Tabela 48 demonstra ψ e η para cada subsistema e o sistema global no centro do experimento. O cenário 5 foi selecionado para discutir as respostas de

eficiência exergética, visto que ele contempla o uso de todos os subsistemas possíveis. Ressalta-se que os valores das eficiências exergéticas são similares entre os cenários, visto que os estados termodinâmicos (variáveis operacionais) tendem a ser similares entre os cenários. Assim, a eficiência exergética global é mais variável em virtude dos fluxos de exergia que transpassam os subsistemas.

Tabela 48 – Eficiências exergéticas de subsistemas do cenário base da biorefinaria simples.

Subsistemas (caso 5)	η	ψ
Limpeza e moagem	0,9846	0,9897
Tratamento do caldo	0,8451	0,9878
Concentração do caldo	0,8991	0,9795
Esterlização	0,9783	0,9802
Fermentação	0,9452	0,9452
Destilação do etanol	0,8113	0,9991
Desidratação do etanol	0,9846	0,9902
Sistema de cogeração	0,3220	0,3565
Sistema de hidrólise	0,1989	0,8582
Transporte de CO ₂	0,3608	0,5354
Cultivo de microalgas	0,9947	0,9954
Secagem das microalgas	0,9854	0,9854
Extração do óleo	0,3151	0,5582
Produção de biodiesel	0,7705	0,7727
Sistema global (cenário 5)	0,2897	0,5909

O sistema de hidrólise é destacado como o subsistema em que ψ e η diferem expressivamente entre si, de 0,8582 a 0,1989, respectivamente. Isso acontece devido à geração de resíduos orgânicos ricos em exergia química que são desperdiçados no meio ambiente. O sistema de cogeração apresenta baixas eficiências exergéticas, que se diferem por pouco, indicando a prevalência da geração de entropia por parte das diferenças finitas de temperatura e da reação química de combustão. O transporte de CO₂ apresentou elevadas ineficiências exergéticas: 0,3608 para η e 0,5354 para ψ . A criação de medidas para evitar o desperdício de CO₂ para o meio ambiente contribui para melhorar η e preservar o fluxo rico em CO₂, adequado à produção de microalgas. Assim, pode-se recomendar a redução da distância de transporte, o aumento da eficiência politrópica de compressão e fluxo de CO₂ e a integração do calor do fornecimento de CO₂ proveniente dos gases de exaustão da fornalha de bagaço.

A extração de óleo envolve taxas de transferência de calor significativas de aquecimento e resfriamento, além de produzir os restos das microalgas como uma perda de exergia. De maneira similar, a diferença entre as eficiências exergéticas na destilação do etanol sugere um significativo não-aproveitamento de exergia devido ao rejeito da vinhaça, rica em carga orgânica (exergia química).

Os demais subsistemas apresentaram eficiências exergéticas elevadas, visto que não envolvem fluxos exergéticos classificados como não-aproveitados (subsistemas vinculados a outros à montante e à jusante), ou mesmo possuem baixa geração de entropia em relação à exergia introduzida. As eficiências exergéticas destes subsistemas foram em geral superiores a 0,9. Palacios-Bereche et al. (2013) realizaram a análise de eficiência exergética de uma planta de etanol similar, considerando o sistema de hidrólise e biodigestão, por exemplo. A ordem de grandeza das eficiências exergéticas dos subsistemas relatadas em seu trabalho (0,87 e 0,99) foram semelhantes às encontradas na simulação da biorefinaria simples. Peralta-Ruiz et al. (2013) avaliaram a eficiência exergética da extração de óleo de microalgas com diferentes solventes, encontrando valores entre 24 e 51% dentro dos designs adotados. Uma eficiência exergética de 78% também foi relatada para a transesterificação do óleo de microalgas. Assim, as eficiências exergéticas dos trabalhos anteriores estão alinhadas com os resultados encontradas para a biorefinaria simples, corroborando para a validação da metodologia implementada. Todavia, ressalta-se que os desvios entre as eficiências exergéticas dos trabalhos são inevitáveis, a depender da definição das fronteiras dos subsistemas, das condições operacionais, tecnologias adotadas nos processos, ou mesmo da equação matemática adotada para cálculo da eficiência.

5.1.5. Modelos do Planejamento Composto Central e significância estatística das variáveis

A avaliação estatística dos modelos por t-student e pela ANOVA encontram-se no Apêndice B. Os coeficientes dos modelos matemáticos de cada resposta avaliada para a biorefinaria simples são demonstrados na Tabela 49, juntamente com o coeficiente de correlação (R^2) e o coeficiente de correlação ajustado aos graus de liberdade (R^2_a). Os coeficientes das superfícies de resposta estão relacionados às variáveis reduzidas e normalizadas.

Tabela 49 – Coeficientes das respostas e coeficiente de correlação.

Coeficiente	NER	FER	CO ₂	ψ	η
b0	0,76334	1,10193	118,04476	0,59140	0,28848
b1	-0,08934	-0,71317	3,83762	0,03181	-0,02710
b11	-0,02672	0,25763	1,92032	-0,01720	-0,01560
b2	-0,00439	-0,00992	0,83158	-0,00199	-0,00119
b22	0,00087	0,00218	0,00247	0,00150	0,00405
b12	0,00100	0,00493	0,63614	-0,00066	-0,00018
R ²	0,99940	0,99980	0,99550	0,99805	0,99093
R ² _a	0,99983	0,99950	0,98801	0,99481	0,97583

Nota: os coeficientes b estão relacionados às variáveis X₁ e X₂. Os valores em negritos foram identificados como estatisticamente significativos.

O R² dos modelos situou-se entre 0,99093 e 0,9955, enquanto o R²_a situou-se entre 0,97583 e 0,99983. Como tais valores estão próximos de 1,0, os modelos são precisos e robustos. Os coeficientes destacados em negrito na Tabela 49 foram verificados como estatisticamente significativos, conforme teste t-Student e ANOVA. Assim, valores que não estão em negrito podem ser considerados efeitos negligenciáveis. A Figura 52 demonstra as superfícies dos modelos para cada resposta avaliada para a biorefinaria simples pelo planejamento composto central.

A discussão sobre os efeitos de x₁ e x₂ sobre as respostas avaliadas para a biorefinaria simples foi realizada em detalhes em Castiñeiras-Filho e Pradelle (2023). De modo objetivo, pode-se determinar através do Planejamento Composto Central que a designação de bagaço para a hidrólise (x₁) produz efeitos não-lineares e relevantes estatisticamente, enquanto que a opção por produzir etanol anidro (x₂) promove efeitos estatisticamente negligenciáveis sobre as respostas. Em outras palavras, a produção de etanol hidratado ou anidro na porta da usina está mais inclinada a atender a outros critérios, tais como interesses mercadológicos, ou mesmo de se fomentar as políticas do biocombustível no país.

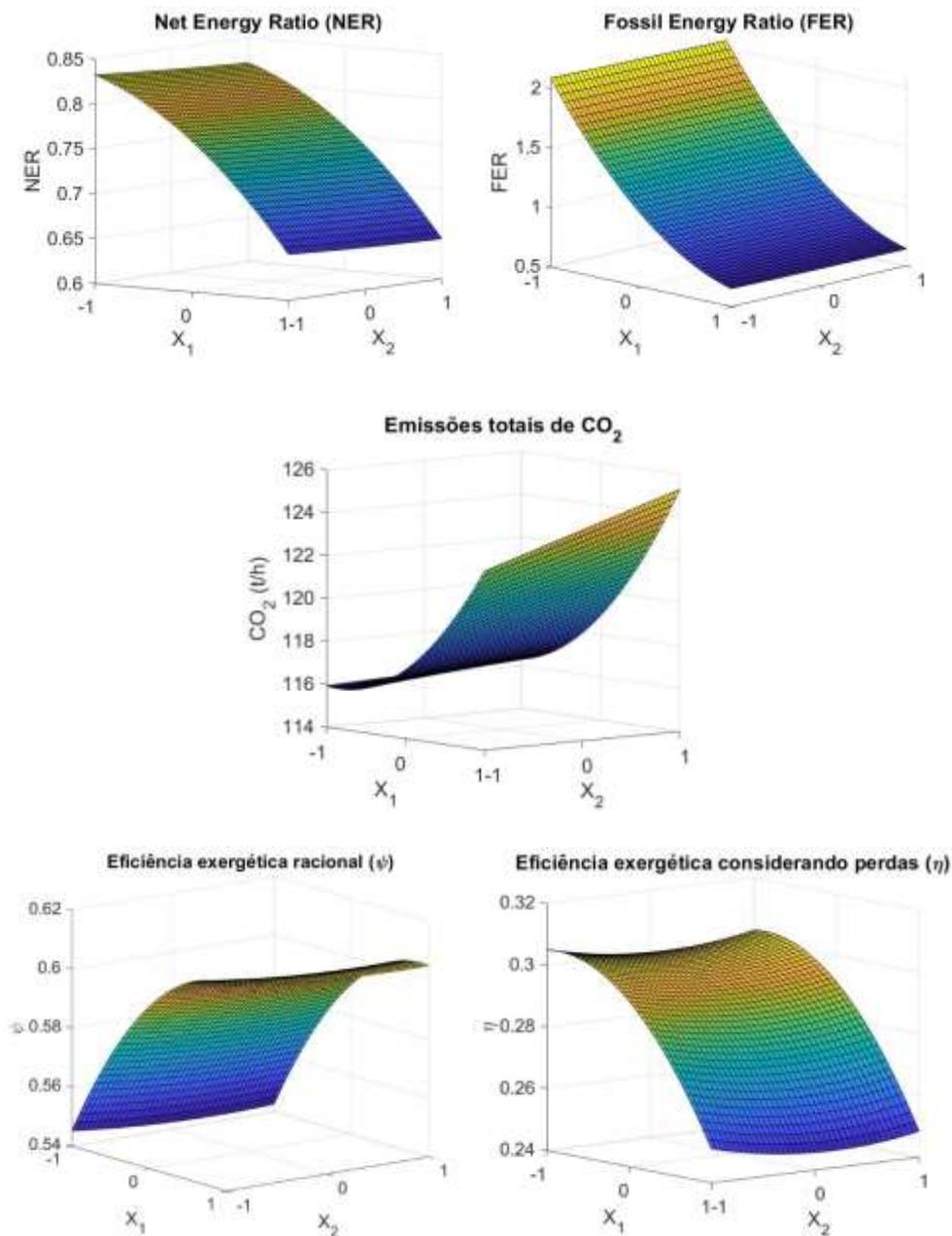


Figura 52 – Superfície de respostas para a biorefinaria simples.

Nota: X_1 refere-se a variável normalizada e reduzida do percentual de bagaço designado para a hidrólise enzimática, e X_2 refere-se ao percentual de etanol designado para desidratação.

De todo modo, as superfícies de resposta permitem prever as respostas relacionadas a performance 4E da biorefinaria. Em especial, a Tabela 50 apresenta a otimização dos resultados de cada resposta.

Tabela 50 – Otimização das respostas da biorefinaria simples.

Resposta	Objetivo da otimização	X_1^*	X_2^*	x_1^* (%)	x_2^* (%)	Resposta ótima
NER	maximizar	-1	-1	0	0	0,8326
FER	maximizar	-1	-1	0	0	2,0894
CO ₂	minimizar	-0,8336	-1	8,320	0	115,881
Ψ	maximizar	0,9437	-1	97,187	0	0,6102
η	maximizar	-0,8627	-1	6,865	0	0,3053

As razões energéticas NER e a FER foram maximizadas no caso 1, onde todo o bagaço vai para a cogeração e apenas o etanol hidratado é produzido. O valor máximo alcançável do NER foi de 0,8326 na faixa de 0,6447 – 0,8326, enquanto que o FER apresentou o valor máximo de 2,0894 na faixa de 0,6447 – 2,0894. Embora o objetivo da planta global não se restrinja apenas à maximização da eficiência energética e da sustentabilidade, os resultados indicam a faixa de valores sobre as quais estas métricas estão sujeitas, com respeito às variáveis dependentes.

A emissão direta de CO₂ apresentou valor mínimo de 115,8 t/h nas coordenadas reais (8,32%, 0%), propondo a designação de 8,32% do bagaço para a produção de etanol lignocelulósico. A eficiência exergética Ψ máxima foi 0,6102 nas coordenadas reais (97,2%, 0%). Assim, a maior eficiência exergética foi encontrada quando quase todo o bagaço é hidrolisado, e quando a produção de etanol hidratado é favorecida. Porém, se o não-aproveitamento de exergia for considerado, tem-se a eficiência máxima de $\eta = 0,3053$ nas coordenadas reais (6,86%, 0%). Sob tais métricas, é preferível transferir o uso do bagaço para a cogeração. Considerando que os efeitos de x_2 foram considerados estatisticamente insignificantes para as eficiências exergéticas, a coordenada x_1 por si só pode rastrear a otimização desta resposta.

Por fim, considerando os valores ótimos de cada resposta e adotando-se η como uma métrica mais relevante para a eficiência exergética, recomenda-se o uso de 6 a 8% do bagaço disponível para a produção de etanol 2G. Esta faixa mantém a eficiência exergética e a emissão direta total em torno do seu valor ótimo, ao mesmo tempo que o NER e FER se situam próximos dos seus valores máximos. Este resultado pode dar uma pista de até que ponto é interessante escalar o processo de hidrólise enzimática, se considerarmos um sistema que compreende a produção de etanol e o interesse de acoplar o biodiesel de microalgas ao setor.

5.1.6. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica

A acoplagem simplificada da produção de biodiesel de microalgas com uma destilaria de etanol é capaz de proporcionar ganhos significativos de produção de volumes (e energia) de biocombustíveis, contudo para tal há um dispêndio energético relevante, da ordem de grandeza do consumo de energia existente numa planta padrão de etanol 1G. Em especial, o sistema de cogeração consegue proporcionar ainda uma energia elétrica excedente, mas há um déficit de energia térmica relevante por parte do processamento da biomassa de microalgas, que é intensificado pela designação de bagaço para a hidrólise enzimática.

Para suprir tais déficits, a produção de biogás dos resíduos, que demonstram conter elevado conteúdo exergético desperdiçado, pode ser uma solução para mitigar a recorrência ao uso de gás natural, por exemplo. Nomeadamente, o valor exergético dos restos de microalgas (82 MW), na torta de lignina (77 MW) e no licor de pentoses (61,4 MW) destacaram-se no cenário base. Portanto, em cenários de produção de etanol 2G, o aproveitamento exergético destes resíduos é importante para se aprimorar a eficiência e manutenção da autossuficiência energética do setor.

Neste contexto, a biorefinaria avançada foi proposta justamente pensando no aproveitamento realista de resíduos, através de tecnologias que estejam avançando no setor. A digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos é interessante neste escopo, pois é uma tecnologia emergente e sendo consolidada pelo setor (para vinhaça e torta filtro), e madura em comparação com as frentes termoquímicas de exploração de biomassa. O biogás pode atender às demandas energéticas nos casos em que se designa bagaço para a hidrólise enzimática, além de poder proporcionar uma fonte de CO₂ biogênico para o cultivo autotrófico das microalgas. Embora o biogás já foi explorado em trabalhos anteriores (Zewdie e Ali, 2022; Albarelli et al., 2018), a proposta de se utilizá-lo em um design pós-combustão torna-se uma originalidade a ser integrada na biorefinaria avançada deste trabalho.

Por fim, a seguinte análise econômica simplificada demonstra a inviabilidade de se implementar a biorefinaria simples, embora tenha se observado vantagens energéticas, exergéticas e ambientais. Em 2023, o preço de gás natural para o consumidor industrial no Brasil foi em torno de 20 USD/GJ (MME, 2024), enquanto que o preço do biodiesel foi de USD 0,9/L (ANP, 2024b). Tomando-se o caso 1 da biorefinaria simples (todo o bagaço é usado na cogeração, maximizando

a produção de biodiesel), tem-se um consumo de 166,7 MW de gás natural (utilizado na planta de biodiesel), acarretando um custo operacional de 48 milhões USD por ano, e a produção de 15,05 m³/h de biodiesel, que compõe a receita de 54,2 milhões USD por ano. Assim, o lucro bruto pertinente a estas duas componentes representativas de um fluxo de caixa incremental é igual a USD 6,2 milhões. Considerando o CAPEX unitário na ordem de 12 milhões USD/(m³/h)_{biodiesel}, referente somente à planta de biodiesel de microalgas – ou seja, um investimento de 180 milhões USD –, e a anualização do investimento por 20 anos sob a taxa de desconto de 10%, obtém-se um custo de 21,2 milhões USD por ano. Assim, nesta abordagem simplificada, há um prejuízo de 15 milhões USD por ano, inviabilizando a tomada de decisão de se implementar a biorefinaria simples. Portanto, a redução de consumo do gás natural é de extrema relevância para se conseguir uma produção de biodiesel sustentável do ponto de vista econômico, além de se conquistar os atributos ambientais já relatados. Ainda, nesta abordagem econômica simples, um preço de gás natural de 13 USD/GJ seria suficiente para produzir um valor presente líquido igual a zero. Todavia, como os preços de gás natural no mercado brasileiro são historicamente elevados, em relação aos *benchmarks* internacionais, seriam necessárias mudanças estruturais e políticas energéticas para se atingir um nível de custo que viabilizasse o design da biorefinaria simples. Em outras palavras, a elaboração de um design pautado na autossuficiência energética da biorefinaria é justificado por todo espectro 4E analisado.

5.2. Análise da biorefinaria avançada

5.2.1. Análise da escala e fluxos físicos

Primeiramente, relembra-se que a biorefinaria avançada foi simulada com o intuito de se eliminar a importação de gás natural para suprir demandas energéticas (ou seja, manter a autossuficiência energética com fontes renováveis, praticada pelo setor sucroalcooleiro no Brasil), e explorar o conteúdo exergético dos resíduos identificados na biorefinaria simples através da digestão anaeróbia (ou seja, respaldar-se em uma tecnologia que vem sendo abraçada pelo mercado). Os

resultados principais derivam de uma simulação em que todo o bagaço é utilizado para cogeração, ou seja, sem produção de etanol 2G (Figura 53).

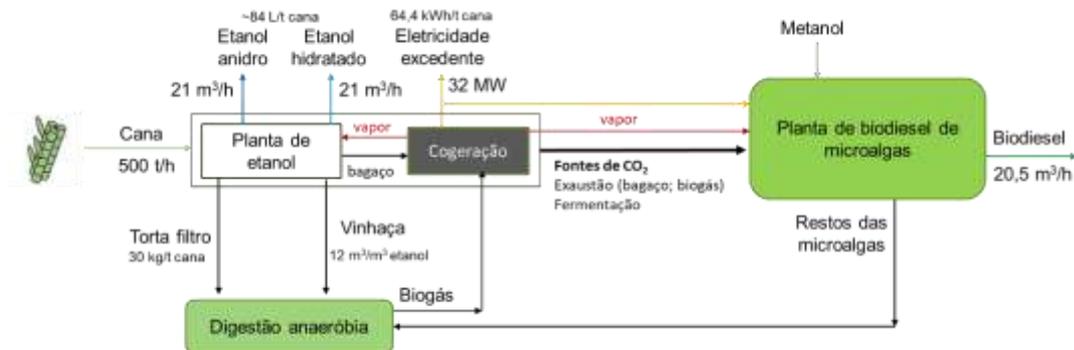


Figura 53 – Esquema simplificado da biorefinaria avançada.

O balanço material e os principais fluxos de exergia, que caracterizam a escala da biorefinaria avançada, são apresentados na Figura 54.

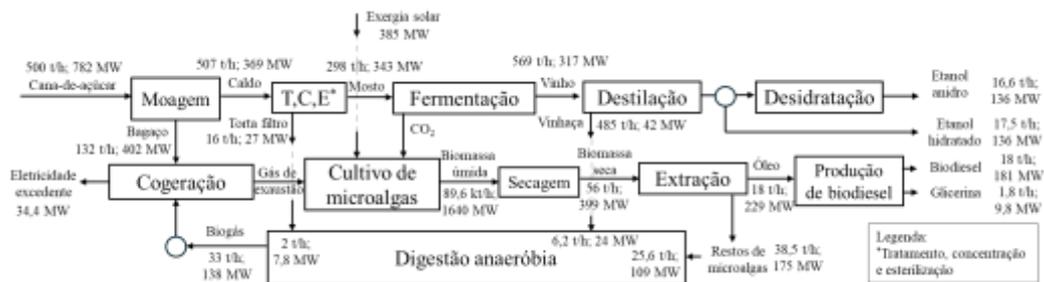


Figura 54 – Fluxos materiais e exergéticos da biorefinaria avançada.

A biorefinaria avançada produziu 47,65 t/h de biomassa de microalgas (base seca), 17,99 t/h de óleo e 20,48 m³/h de biodiesel. Assim, a apreciação da vinhaça, torta filtro, e restos de microalgas para a produção de biogás foi capaz de incrementar em 36% a escala da biorefinaria simples, que também utilize todo o bagaço para a cogeração (35,4 t/h microalgas, 13,25 t/h de óleo, e 15 m³/h biodiesel). Assim, o rendimento da biorefinaria foi incrementado de 30,2 para 41,0 L biodiesel/t cana. Por parte da eletricidade excedente, a biorefinaria avançada exporta 34,4 MW, enquanto que a biorefinaria simples análoga produzia 17,84 MW. Ou seja, a integração do biogás ao sistema de cogeração foi capaz de manter a mesma exportação de eletricidade que uma planta padrão de etanol, que utilize todo o bagaço para cogeração. Com relação ao consumo de energia elétrica,

ressalta-se que foi necessário suprir 3,6 MW para as demandas elétricas nos sistemas de digestão anaeróbia, enquanto que a planta de biodiesel de microalgas consumiu 17,4 MW.

Ainda, considerando que os volumes produzidos de etanol atingem cerca de 43 m³/h, o volume de produção de biodiesel da biorefinaria avançada passa a atingir uma escala relevante. No Brasil, as plantas de biodiesel 1G possuem uma capacidade média de 24,3 m³/h (EPE, 2023), o que foi um nível de escala atingido pela biorefinaria avançada com a capacidade de produção de 20,5 m³/h de biodiesel.

Diante do uso do gás de exaustão do biogás como matéria-prima para as microalgas, os seguintes perfis de fontes de CO₂ puderam ser identificados, de uma oferta total de 196 t CO₂/h: 24,6% provém do gás de exaustão da queima do biogás, 59,2% do gás de exaustão da queima do bagaço, e 16,2% do gás de fermentação. Em relação às fontes de biogás, os restos de microalgas compreenderam 82% de participação, enquanto a vinhaça e torta filtro participaram com 12% e 6%, respectivamente. Este resultado corrobora a importância de aproveitamento dos resíduos de microalgas.

Um resultado acerca da autossuficiência energética da biorefinaria avançada, foi a necessidade de se destinar 13% do biogás para a cogeração, de modo que a planta possa atender a todas as demandas energéticas. Como os resíduos primários do processamento da cana compreendem 18% do biogás produzido, um cenário em que haja dificuldades de se explorar o resíduo microalgal pela digestão anaeróbia pode não ser impeditivo para o desenvolvimento da biorefinaria. Ou ainda, somente a exploração da vinhaça e torta filtro, para a produção de biogás, podem ser capazes de suprir as demandas energéticas da biorefinaria avançada, ao passo que os restos de microalgas têm espaço para outras finalidades, se conveniente para o projeto. De todo modo, as experiências em curso no setor sucroalcooleiro com a biodigestão de cargas orgânicas serão fundamentais para acelerar a curva de aprendizado da tecnologia, principalmente se favorável sua implementação sobre os resíduos de microalgas (Janke et al., 2015 e 2017). Em especial, tal risco tecnológico pode ser mitigado mediante uma interlocução com outros setores experientes no processamento da biomassa de microalgas (Barros et al., 2022; Dias et al., 2023).

Como último comentário acerca da autossuficiência energética da biorefinaria avançada, obteve-se da simulação que 43% do bagaço deve ser designado para a cogeração. O contexto desse resultado considera que todo o biogás é destinado para

a cogeração, e há o aproveitamento energético dos resíduos da hidrólise enzimática: a torta de lignina que é alimentada ao sistema de cogeração, e o liquor de pentoses que é utilizado como substrato na produção de biogás. Assim, embora este caso limite de utilizar 154 MW de bagaço (em termos de PCI) na cogeração, tem-se o aproveitamento de 63,25 MW por parte da torta de lignina e 41,81 MW do biogás com lastro no liquor de pentoses. Portanto, nesta análise pautada na comparação do poder calorífico inferior e no fluxo de insumos internos do sistema, a autosuficiência energética foi possível ao se aproveitar em torno de 68% da energia térmica do bagaço que deixa de ser usado para a cogeração, em prol da produção de etanol 2G. Em especial, a composição de combustíveis sólidos utilizados na cogeração compreende 34% de torta de lignina e 66% de bagaço, em termos energéticos. Assim, este resultado pode ser relevante do ponto de vista técnico-operacional para a indústria, no sentido de que as fornalhas de biomassa devem ser adaptadas para se tolerar este tipo de mistura de biomassa. De todo modo, a biorefinaria avançada possui uma boa margem de operação para explorar o bagaço na produção de etanol 2G, pelo menos dentro das condições de contorno indicadas em que se aproveita os resíduos da hidrólise enzimática e se utiliza o biogás dentro das operações industriais.

A Figura 55 demonstra os fluxos energéticos da biorefinaria avançada em comparação com uma planta padrão de etanol.

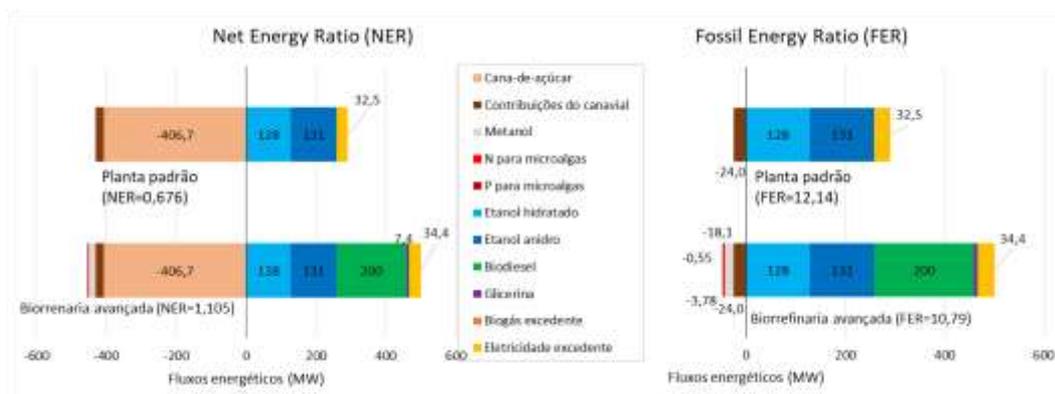


Figura 55 – NER e FER da biorefinaria avançada em comparação com uma planta padrão de etanol.

A biorefinaria avançada consegue exportar 200 MW na forma de biodiesel, o que é uma ordem de grandeza similar ao montante de 259 MW de etanol anidro e hidratado. Por parte dos insumos, a biorefinaria avançada destaca-se pelo seu

conceito de ser autossuficiente energeticamente, tal como uma planta padrão de etanol. Assim, as fontes exógenas, apontadas para a biorefinaria simples, não fazem parte do escopo indicador de eficiência energética (NER e NEB) e sustentabilidade (FER e FEB). Ou seja, os ônus energéticos adicionais para a biorefinaria avançada, além das contribuições do canavial, são os nutrientes alimentados para as microalgas (nitrogênio e fósforo) e o metanol. Esses ônus adicionais totalizaram 22,43 MW, com uma participação de 80,6% do metanol neste valor. Os nutrientes para as microalgas ainda permanecem com a menor proporção, o que valida a negligência destes insumos no contexto da biorefinaria simples, frente ao uso de fontes exógenas fósseis para viabilizar a questão energética.

A biorefinaria avançada demonstrou um NER de 1,105, sendo mais eficiente que uma planta padrão de etanol cujo valor de NER foi igual a 0,676. No que tange o indicador NEB, a biorefinaria avançada apresentou o valor de 0,345 GJ/t cana, superior ao balanço negativo de -1,00 GJ/t cana de uma planta padrão de etanol. Portanto, a biorefinaria avançada detém uma maior eficiência na exploração dos recursos energéticos, mesmo ao se considerar a cana-de-açúcar processada dentro da métrica. Por parte do FER, a biorefinaria avançada demonstrou um valor de 10,79, sendo inferior a 12,14 da planta padrão de etanol. Assim, observou-se uma redução da eficiência por parte do sistema, no que diz respeito à sua sustentabilidade. Ressalta-se que a razão energética se demonstrou maior do que a da biorefinaria simples, cujo máximo seria em torno de 2,0, ou mesmo em relação a outros sistemas de produção de biodiesel discutidos em comparação com a biorefinaria simples, tal como o biodiesel 2G com perspectivas de um FER de 5,0 (Maranduba et al., 2016). Por parte dos indicadores de balanços, obteve-se para a biorefinaria avançada um FEB de 3,27 GJ/t cana, maior que o valor de 1,92 GJ/t cana obtido para uma planta padrão de etanol.

A Figura 56 demonstra os focos de emissões de gases de efeito estufa da biorefinaria avançada, em relação ao caso de uma planta de etanol. As emissões biogênicas foram contabilizadas meramente para fins informativos, servindo para representar visualmente a eficiência das microalgas em biofixar o carbono na forma de biodiesel.

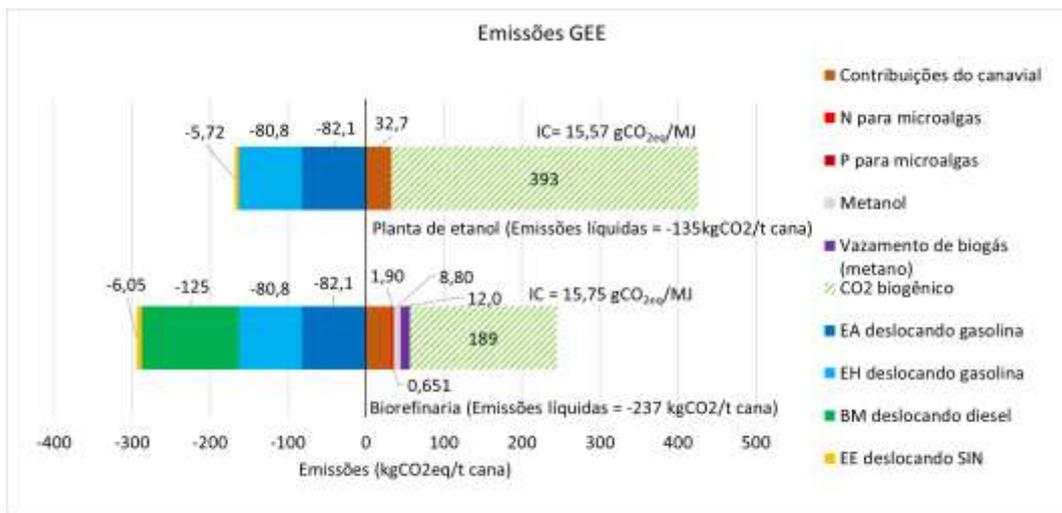


Figura 56 - Emissões de gases de efeito estufa para a biorefinaria avançada em comparação com uma planta padrão de etanol.

De modo análogo aos ônus energéticos considerados no cálculo do FER, as principais emissões adicionais da biorefinaria avançada provêm do uso de metanol e dos nutrientes para as microalgas, totalizando 11,35 kg CO_{2eq}/t cana. As emissões por parte das atividades no canavial ainda se demonstraram como o foco de maior significância (32,7 kg CO_{2eq}/ t cana). Para contornar estes tipos de emissões, devido à aplicação de fertilizantes e nutrientes, cujas cadeias produtivas baseiam-se no uso de fontes fósseis como matéria-prima e recurso energético, há uma dependência no desenvolvimento da química verde. Assim, de modo a manter uma boa produtividade da biomassa e preservar as qualificações técnicas dos biocombustíveis, acaba sendo necessário mudanças estruturais mais disruptivas nas cadeias produtivas. O sucesso, por exemplo, no desenvolvimento do mercado de hidrogênio de baixo carbono e seus derivados (metanol e amônia) seriam uma maneira de se descarbonizar os insumos (IEA, 2021), e de se melhorar o fator de emissão da biorefinaria proposta.

Em especial, o vazamento de biogás apresentou uma participação relevante dentro dessas emissões incrementais, superando aquelas relativas ao uso de recursos fósseis. Ressalta-se que foi considerado um vazamento de 2,5% do biogás produzido no sistema de digestão anaeróbia, o que levou à emissão 12 kg CO_{2eq}/t cana. O resultado demonstra que o controle e monitoramento do sistema de digestão

anaeróbia é fundamental para conseguir mitigar o vazamento de biometano. Caso contrário, o projeto de uma biorefinaria ancorado na produção de biogás pode inibir o escopo de descarbonização, se, por exemplo, as emissões fugitivas atingirem patamares superiores a 8,5% (Szumski et al., 2023).

Utilizando a metodologia de alocação energética das emissões GEE dentre os produtos, obteve-se uma intensidade de carbono (IC) de 15,75 g CO_{2eq}/MJ para a biorefinaria avançada. O uso da mesma metodologia para a planta padrão de etanol resultou em uma IC de 15,57 g CO_{2eq}/MJ. Assim, a biorefinaria apresenta um fator de emissão ligeiramente adverso em relação ao caso padrão simulado. Ressalta-se que avaliações de IC de etanol de cana levantadas por Macedo (2008), Seabra et al. (2011) e Furtado (2023) indicam um fator de emissão em torno de 20g CO_{2eq}/MJ. Embora as IC estejam próximas, vale ressaltar que a fonte de incertezas deste trabalho (que incorpora um inventário da fase agrícola de Díaz (2011)), em relação a outras modelagens e análises na literatura, provêm dos seguintes aspectos: condições ideais utilizadas na simulação (ex: negligência de combustíveis fósseis acessórios utilizados no âmbito industrial); fronteira estabelecida para a ACV e escopos de emissões adotados; escolha do tipo de alocação energética utilizada sobre a energia elétrica e outros coprodutos (ex: bagaço excedente), ou mesmo uso da técnica de deslocamento sobre uma referência arbitrada; opção por empregar todo o bagaço para produção de energia sob um ciclo de cogeração avançado em relação à média da indústria no Brasil; produtividade média adotada para o canavial; e o rendimento específico de etanol. De toda maneira, as ICs dos autores situam-se em regiões prováveis, apontadas por Jeswani et al. (2020), para o etanol de cana. Devido a isso, ressalta-se que as comparações realizadas da biorefinaria avançada são mais justas ao se adotar a planta padrão de etanol simulada como uma referência, afinal aquela é uma expansão desta, dentro de um mesmo arcabouço de simulação e de premissas.

Destaca-se que o fator de emissão da biorefinaria avançada foi sistematicamente inferior ao de outras propostas encontradas na literatura. Souza et al. (2015) indicaram um fator de emissão médio e desvio padrão de $23 \pm 3,5$ gCO_{2eq}/MJ para o biodiesel de microalgas produzida da integração com uma usina de etanol de cana, sendo maior que a IC de 15,75 gCO₂/MJ da biorefinaria avançada. Ainda assim, visto que as duas configurações se assemelham, a consideração da mesma incerteza encontrada por Souza et al. (2015), para a IC

determinística da biorefinaria avançada, implica intensidades de carbono estatisticamente equivalentes, dado que as incertezas provêm do emprego de nutrientes para microalgas e atividades no canavial. Klein et al. (2019) também avaliaram a IC de uma biorefinaria focada na produção de biodiesel (etil éster) para uso interno, em atividades no canavial. A IC do etanol, determinada por alocação econômica, foi de 18 g CO_{2eq}/MJ, o que representou uma redução de 15% em relação à planta de etanol de cana avaliada pelo autor. Como a IC da biorefinaria avançada foi similar à da planta de etanol de cana, o esquema proposto por Klein et al. (2019), que limita a escala de produção de biodiesel à demanda interna, demonstra-se mais eficiente neste quesito ambiental. Não obstante, considerando os níveis de incertezas elencados por Souza et al. (2015), as três biorefinarias podem possuir uma performance ambiental estatisticamente similar.

Quanto às emissões líquidas da biorefinaria avançada, ao se considerar a capacidade dos produtos em deslocar fontes fósseis tradicionais, obteve-se -237 kg CO₂/t cana, representando um valor 1,75 vezes superior ao da planta padrão de etanol (-135 kg/t cana). Além desta vantagem ambiental, a redução das emissões líquidas de CO₂ de origem fóssil também contribuem para a geração de valor econômico por meio de créditos de carbono.

A Figura 57 demonstra a taxa de destruição de exergia em subsistemas, enquanto a Figura 58 aponta as eficiências exergéticas.

No caso da biorefinaria avançada, o sistema de cogeração compreende o subsistema com maiores irreversibilidades, tal como identificado para a biorefinaria simples. A digestão anaeróbia – módulo novo considerado no caso de um biorefinaria avançada – demonstrou-se como um sistema com elevada destruição de exergia, possivelmente devido às reações químicas irreversíveis e intrínsecas ao escopo da tecnologia. Não obstante, a comparação da eficiência exergética entre a biorefinaria avançada e uma planta padrão de etanol demonstrou ganhos nos sistemas de tratamento e de destilação, na ordem de 7 a 13 pontos percentuais, respectivamente. Esses ganhos provêm do fato de que o subsistema do tratamento do caldo, na planta padrão, despeja a torta filtro (e sua exergia química) para o ambiente, enquanto que este insumo é designado para a digestão anaeróbia na biorefinaria avançada. O mesmo vale para a análise do sistema de destilação, o qual passa a explorar a exergia da vinhaça na digestão anaeróbia.

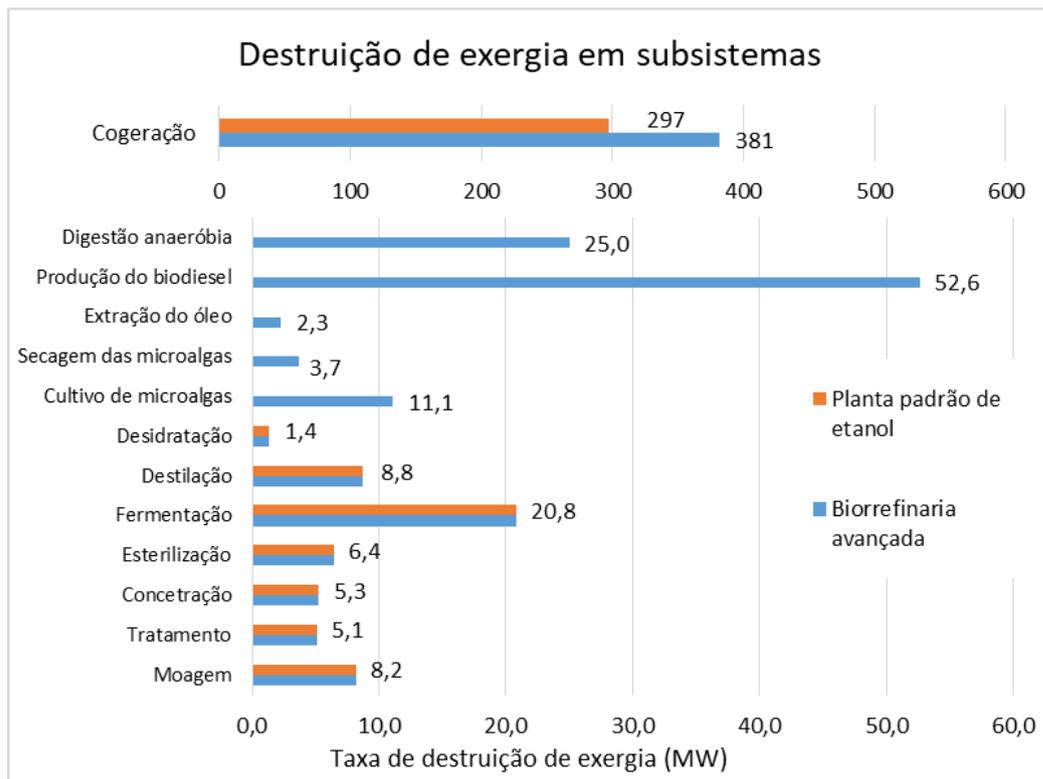


Figura 57 - Taxas de destruição de exergia por subsistema da biorrefinaria avançada.

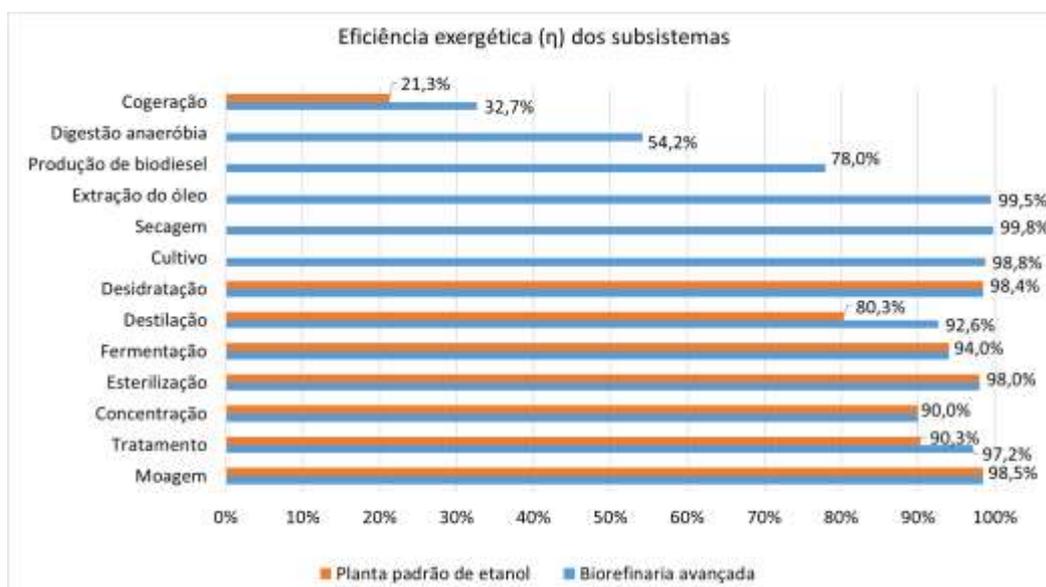


Figura 58 – Eficiência exergética de subsistemas considerando as perdas exergia.

Ainda, a capacidade da digestão anaeróbia em preservar exergia pode ser verificada através dos fluxos exérgicos indicados na Figura 54. Considerando a carga exérgica de 244 MW dos três resíduos (torta filtro, vinhaça e restos de microalgas), foi possível preservar 138 MW na forma de biogás, o que confere um aproveitamento de 56,5% do conteúdo exérgico que atualmente é desperdiçado pelas plantas de etanol que ainda carecem da tecnologia de biodigestão.

Em um panorama global, os sistemas processam 782 MW de exergia da cana-de-açúcar, sendo que a biorefinaria avançada permite a agregação de 385 MW de exergia solar. Considerando os produtos da biorefinaria, obteve-se uma preservação de 497 MW por parte dos produtos. Por fim, a eficiência exérgica global da biorefinaria avançada foi de 39,5%, enquanto que uma planta padrão de etanol apresentou o valor de 35,9%. Assim, a biorefinaria avançada possui uma maior eficiência exérgica do que uma planta padrão de etanol.

5.2.2. Avaliação econômica da biorefinaria avançada

A Figura 59 demonstra a composição de custos e de receitas obtidas da modelagem determinística da biorefinaria avançada.



Figura 59 – Decomposição do VPL anualizado da biorefinaria avançada.

Destaca-se que o caso apresentado se refere a uma produtividade de 25 g/(m².d), valor que foi considerado para conferir a escala (área da lagoa) do cultivo de microalgas, junto à vazão mássica de microalgas produzidas na simulação. Assim, a biorefinaria avançada demonstrou-se viável economicamente, como uma lucratividade anual de 7,88 milhões USD (VPLA) e uma taxa interna de retorno de 12,7% (maior que o critério de 10%). A integração da produção de biodiesel de microalgas com insumos do setor sucroalcooleiro demonstra-se eficiente, ao se considerar que os componentes significativos de custos são os investimentos em

bens de capital. Em especial, o CAPEX da planta de biodiesel de microalgas compreende 44,7% dos custos, seguido pelo CAPEX da digestão anaeróbica (15,2%). Os principais custos operacionais dizem respeito aos tributos, que tem uma participação de 19,8%, e estão relacionados com a depreciação do CAPEX total e a alíquota corporativa típica de 34%.

Por parte das receitas, o biodiesel destaca-se compondo 88,9% no fluxo de caixa incremental, relativo a uma receita nominal de 73,4 milhões USD. Considerando as correntes de etanol anidro e hidratado e seus preços, a biorefinaria possui uma receita nominal de 88,7 milhões USD. Assim, o biodiesel compõe uma receita relevante dentro do portfólio global da biorefinaria. As receitas relativas à glicerina e à energia elétrica excedente incremental contribuem de maneira acessória ao portfólio, com participações de 2,5 e 3,7%, respectivamente. Ressalta-se ainda que o crédito de carbono, valorado a 20 USD/t CO_{2eq}, compôs a segunda parcela mais significativa dentre as receitas do fluxo de caixa incremental, compreendendo uma participação de 5,0%. Considerando ainda que o preço de venda do biodiesel no Brasil foi estimado em torno de 1 USD/L, a biorefinaria avançada possui uma configuração técnico-econômica favorável a outras apresentadas na literatura. Zewdie e Ali (2022) estabeleceram um preço mínimo de venda de 2 USD/L (taxa de desconto de 10%) para viabilizar a biorefinaria, ou seja, um valor igual ao dobro do praticado no mercado brasileiro, para uma mesma taxa de custo de oportunidade de capital. Além de distinções técnicas, de custos ou aspectos mercadológicos entre os trabalhos, a economia de escala da biorefinaria avançada pode ter contribuído para a redução dos custos médios de CAPEX.

Embora a biorefinaria avançada se demonstre viável, alguns comentários e análise preliminares são pertinentes, antes de se adentrar nas avaliações probabilísticas. Primeiramente, uma análise de sensibilidade da TIR com relação a variações de $\pm 30\%$ do CAPEX total resultaram nos valores de 19,6% e 8,8% a.a., respectivamente. Essa análise preliminar de incerteza indica que a viabilidade do projeto é tênue em caso de cotações adversas para os custos de capital (ao resultar em uma TIR $< 10\%$), enquanto que também um subsídio a fundo perdido para o investimento inicial (redução de 30% CAPEX), em prol do escopo de descarbonização da biorefinaria, favorece de maneira relevante a viabilidade econômica do projeto. Retornando ao caso adverso de incerteza no CAPEX, duas medidas podem ser apontadas para elevar o valor da TIR de 8,8% ao alvo de 10%.

A primeira seria uma desoneração de 50% sobre tributos, o que poderia ser almejado por políticas energéticas. Outra maneira seria o amadurecimento do mercado de carbono, no qual o valor de 60 USD/t CO_{2eq} seria apropriado para tornar viável a biorefinaria. O valor pode ser factível no médio prazo para o caso brasileiro, considerando que mercados europeus já demonstram patamares de preço de créditos de carbono neste nível, havendo ainda projeções de se atingir 100 USD/t CO_{2eq} em 2034 (S&P Global, 2023).

A Tabela 51 sumariza os resultados de VPL (10% a.a., 20 anos) e TIR para as metodologias econômicas utilizadas para avaliar a biorefinaria avançada. Ressalta-se que os cenários se diferem pelo tratamento discreto dado às variáveis produtividade de biomassa e preço dos créditos de carbono, e pela utilização de abordagens determinísticas, probabilísticas ou estocásticas.

Tabela 51 - Cenários econômicos para a biorefinaria avançada.

Cenários discretos		Determinístico		Probabilístico			Estocástico		
Prodtv. (g/(m ² .d))	P _{CO2} (USD/t)	VPL (milhões USD)	TIR	VPL (milhões USD)	TIR	Prob. Sucesso	VPL (milhões USD)	TIR	Prob. Sucesso
11	20	-86	7,50%	-63 (-289)	8,6% (3,5%)	29,50%	63 (-505)	8,5% (n/a*)	42,60%
11	60	-44	8,70%	-21 (-232)	9,9% (4,9%)	44,90%	110 (-448)	10,4% (-7,2%)	48,20%
11	100	-2.4	9,90%	21 (-185)	11,2% (6%)	60,00%	156 (-391)	12% (-3,2%)	54,40%
25	20	67	12,70%	76 (-36)	13,7% (8,9%)	88,40%	213 (-269)	14,2% (n/a*)	62,30%
25	60	109	14,20%	118 (5)	15,3% (10,2%)	98,60%	257 (-214)	16,4% (-1,7%)	70,70%
25	100	150	15,70%	160 (47)	16,8% (11,4%)	100,00%	300 (-162)	18,2% (2,2%)	78,70%

Nota: Os valores de VPL e TIR indicados são suas respectivas médias e o valor entre parênteses é o CVaR_{5%}. A Prob. Sucesso é a probabilidade de se configurar um cenário com VPL > 0, considerando a taxa de desconto de 10%. * os valores de CVaR de TIR indicados com “n/a” não são válidos, pois dentre os 500 piores cenários, uma quantidade significativa apresentou uma TIR indeterminada, por resultar em um fluxo de caixa estritamente decrescente. O caso destacado em negrito (25 g/(m².d) e 20 USD/t CO_{2eq}) é o cenário de referência.

Com respeito à produtividade da biomassa, observou-se que a factibilidade econômica da biorefinaria fica comprometida, caso a maturação da tecnologia de cultivo de microalgas atinja patamares mais conservadores de 11 g/(m².d), propostos pela literatura (Xu et al., 2011; Slade e Bauen, 2013). Ainda assim, sob um elevado preço para o crédito de carbono (100 USD/t CO_{2eq}), o caso determinístico seria viável apesar desta baixa produtividade de biomassa.

Os resultados das abordagens probabilísticas são apresentados a seguir, nas quais se considerou funções de densidade de probabilidade para o CAPEX total e expoente de escala do sistema de cultivo. A Figura 60 enfatiza os efeitos das

produtividades aliado ao crédito de carbono a 20 USD/t CO₂eq, enquanto que a Figura 61 sumariza os histogramas para todas as discretizações consideradas.

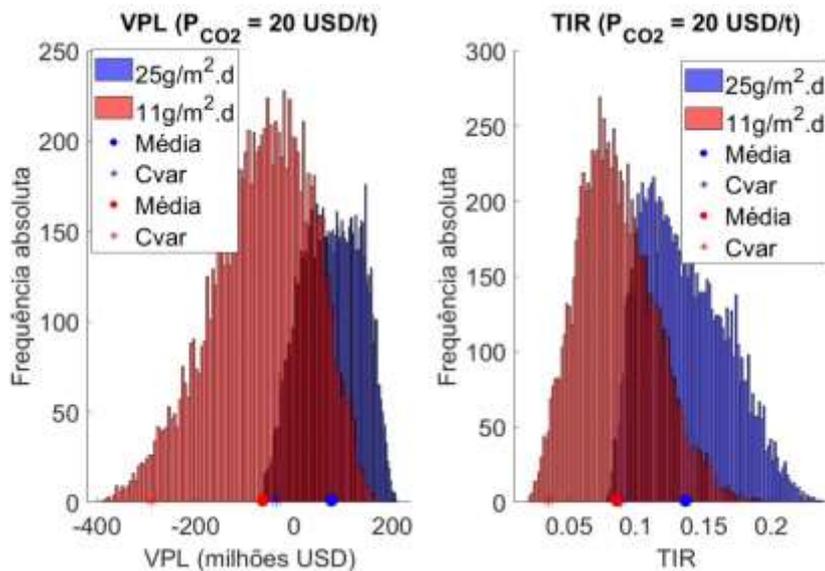


Figura 60 – VPL e TIR dos cenários probabilísticos da biorefinaria avançada para o crédito de carbono a 20 USD/t CO₂eq.

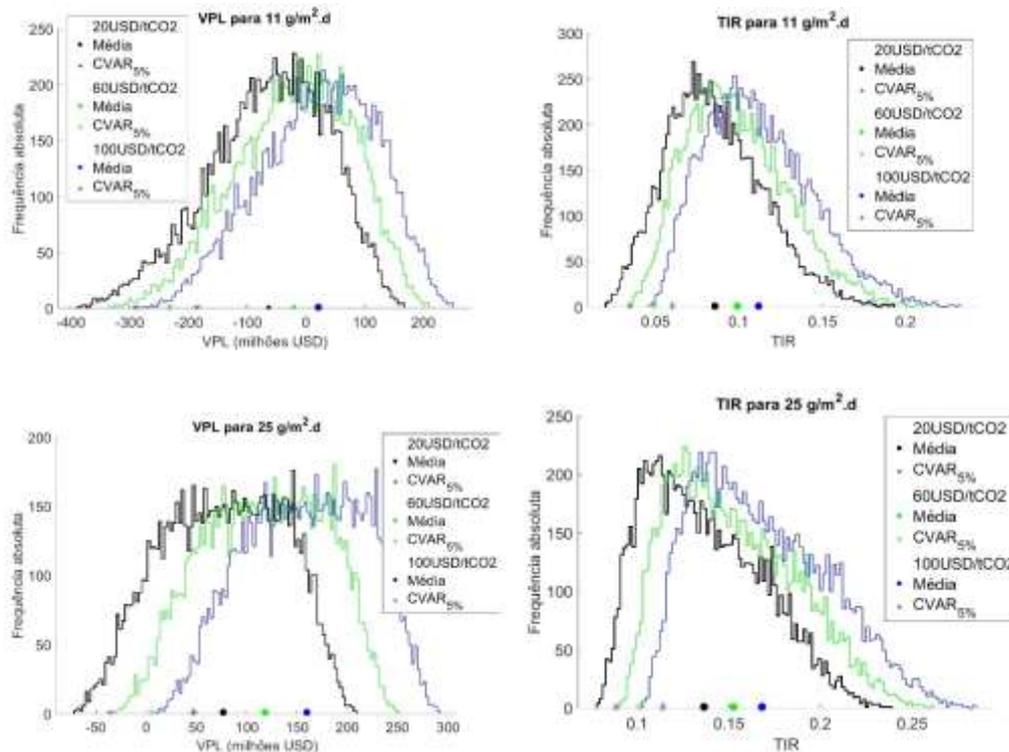


Figura 61 – VPL e TIR dos cenários probabilísticos da biorefinaria avançada.

O VPL e TIR demonstraram perfis de probabilidade favoráveis para os casos de produtividade de 25 g/(m².d). O caso de menor produtividade (11 g/(m².d)) tende a ser inviável, pois a maior escala requisitada pelo cultivo de microalgas (que compõe um parcela relevante de CAPEX) impõe sistematicamente uma maior dificuldade de se atingir lucro na biorefinaria, frente ao preço de biodiesel 0,89 USD/L. Neste caso, tanto os valores médios quanto o CVaR tornam o projeto com alta probabilidade de ser inviável, dada uma probabilidade de sucesso de 30%.

Para o caso de produtividade alta, a biorefinaria avançada tem uma probabilidade de sucesso de 88,4%, com um VPL médio 76 milhões USD e TIR média de 13,74%, superiores ao caso determinístico. No caso da ocorrência de um dos 5% piores cenários, os CVaR_{5%} do VPL e TIR foram -36 milhões USD e 8,9%, respectivamente. Uma forma de consolidar a resiliência econômica do projeto seria pela elevação sistemática do crédito de carbono para 100 USD/t CO_{2eq}, o que promoveria 100% de sucesso, com um CVaR_{5%} de VPL e TIR iguais a 47 milhões USD e 11,4%, respectivamente.

Analogamente, a Figura 62 e a Figura 63 demonstram os histogramas para os casos que incorporam o processo estocástico atribuído ao preço do biodiesel.

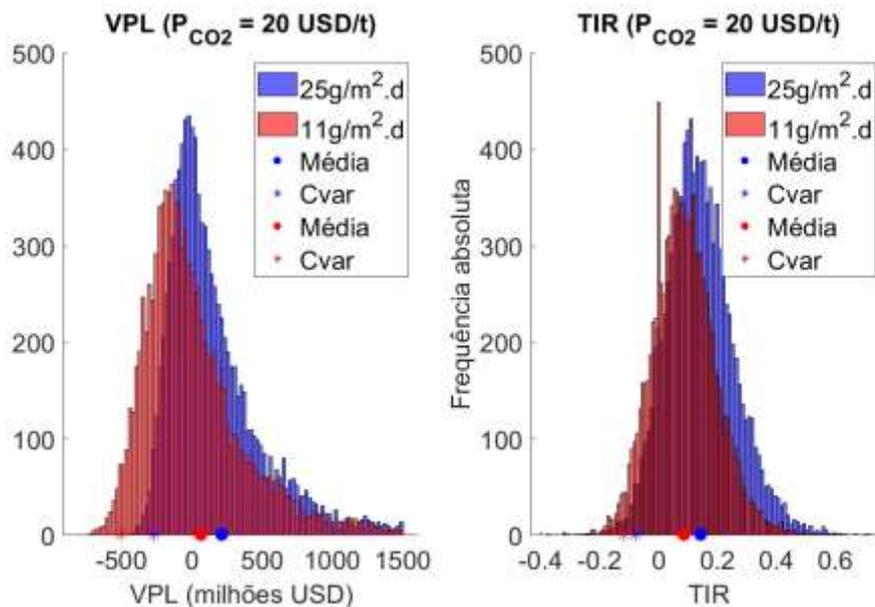


Figura 62 – VPL e TIR dos cenários estocásticos da biorefinaria avançada para o crédito de carbono a 20 USD/t CO_{2eq}.

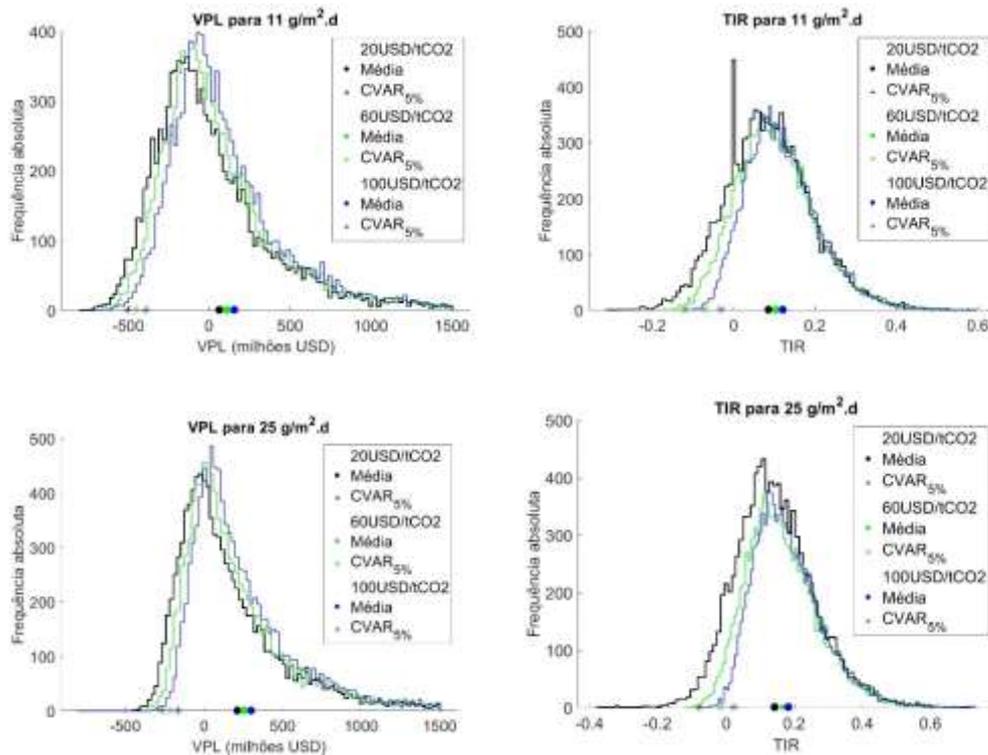


Figura 63 – VPL e TIR dos cenários estocásticos da biorefinaria avançada.

Destaca-se que a elevada frequência observada para $TIR = 0$ decorreu por se atribuir tal valor para os casos em que o cálculo da TIR demonstrou uma solução indeterminada (ex: fluxo de caixa estritamente decrescente), casos que foram somente observados para a produtividade $11\text{g}/(\text{m}^2.\text{d})$ e crédito de carbono de $20\text{ USD}/\text{t CO}_{2\text{eq}}$. Para o caso de referência, o VPL (213 milhões USD) e TIR (14,2%) médios demonstram-se melhores do que os resultados das simulações determinísticas e probabilísticas, o que se deve à esperança matemática de crescimento do preço do biodiesel no horizonte temporal simulado. Todavia, a probabilidade de sucesso reduz para 62,3%, diante da maior incerteza incorporada ao processo estocástico. No cenário de elevado preço de crédito de carbono ($100\text{ USD}/\text{t CO}_{2\text{eq}}$) e mesma produtividade ($25\text{ g}/(\text{m}^2.\text{d})$), a probabilidade de sucesso torna-se elevada (78,7%). Assim como nos casos probabilísticos, os casos estocásticos demonstram uma probabilidade de sucesso baixa para a produtividade de $11\text{ g}/(\text{m}^2.\text{d})$, acarretando perspectivas de sucesso inferiores a 50%.

Por fim, ao se considerar abordagens probabilísticas e estocásticas na avaliação econômica, pode-se concluir que a planta detém resiliência, sendo fundamental um nível de produtividade de $25\text{ g}/(\text{m}^2.\text{d})$ para o sistema de cultivo de microalgas. Ainda, considerando as perspectivas de desenvolvimento do mercado

de crédito de carbono e sua elevação de preços, a biorefinaria respaldada na descarbonização possui um horizonte futuro favorável para amortizar o investimento inicial com as receitas complementares dos créditos de carbono. Por fim, a incorporação de um processo estocástico ao preço do biodiesel tende a reduzir a probabilidade de sucesso do projeto. Assim, o empreendedor pode considerar opções reais (opção por armazenar o biodiesel na percepção de preço desfavorável; utilização do biodiesel em operações internas; verter o uso do bagaço para produção de etanol 2G; opção de acessar e utilizar mercados de CCS para alocar o CO₂ biogênico) ou desenvolver ferramentas de *hedge* (uso de derivativos no mercado financeiro, requerendo estudos de correlação e a estruturação dinâmica de operações financeiras) para defender preços favoráveis por parte do biodiesel, que é o principal componente de receita da expansão proposta. Por fim, como o CAPEX é o principal componente de custo, sua determinação com precisão nas fases iniciais de projeto acaba sendo crucial para prever de maneira preliminar a sua viabilidade, e otimizar sua performance econômica ao longo do período analisado.

5.2.3. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica

A biorefinaria avançada demonstrou boa performance dentro de uma análise 4E, o que foi possível devido à exploração da produção de biogás de resíduos diversos, melhoria na eficiência energética da recuperação do óleo por meio de uma integração energética simplificada, e preservação da autossuficiência energética da planta. De todo modo, a planta demonstrou resultados favoráveis para sua sustentabilidade, eficiência exergética e mitigação de emissões, quando comparada ao caso preliminar da biorefinaria simples.

Em especial, a avaliação econômica demonstrou-se promissora quando tratada de forma determinística, corroborando a necessidade de se elaborar um sistema energético que produza recursos de vapor e eletricidade a baixo custo, a ser aproveitado localmente, evitando assim a recorrência a fontes fósseis. Ainda, uma abordagem probabilística sobre sua viabilidade econômica, demonstrou resiliência frente às incertezas associadas ao CAPEX, ou mesmo frente a um *benchmark* projetado sobre o preço do biodiesel. De todo modo, a manutenção de uma produtividade de biomassa na ordem de 25g/(m².d) é essencial para a probabilidade de sucesso do empreendimento, bem como se atingir patamares de TIR próximos a

20% a.a. Destaca-se ainda que o aumento de preços de crédito de carbono contribui para incrementar a lucratividade do projeto, tornando-o mais facilmente aderente ao apetite ao risco de empreendedores do setor.

Indicou-se ainda uma possibilidade de uso de em torno de 60% do bagaço para a hidrólise enzimática, o que conferiria a produção de etanol 2G à biorefinaria, ao mesmo tempo que se atende às demandas de vapor e energia elétrica do sistema global. Para tanto, faz-se necessária a viabilidade técnica de exploração dos resíduos da hidrólise enzimática: a torta de lignina no sistema de cogeração e o liquor de pentoses na digestão anaeróbia.

5.3. Análise da biorefinaria arrojada

Nessa seção, os resultados são demonstrados para a biorefinaria arrojada, a qual é capaz de utilizar todo o bagaço para a hidrólise enzimática, dado que é viável tecnicamente a utilização da palha no sistema de cogeração.

5.3.1. Avaliação do impacto do uso do bagaço nos cenários limites de uso exclusivo na hidrólise e na cogeração

A biorefinaria arrojada detém como principal característica a incorporação do uso da palha da cana no âmbito industrial, o que viabiliza a alocação de todo o bagaço para a produção de etanol 2G, mantendo-se a autossuficiência energética.

Dentro do planejamento de Doehlert executado, pode-se destacar dois casos situados no centro das variáveis x_2 (eficiência de biofixação de 58%) e x_3 (teor de lipídeos de 43% m/m): o caso 2 que designa todo o bagaço para a cogeração ($x_1 = 0\%$), e o caso 5 que designa todo o bagaço para a hidrólise enzimática ($x_1 = 100\%$).

Assim, o caso 2 serve como uma referência para a biorefinaria que incorpora a palha na cogeração, maximizando a geração de energia elétrica, e não contempla os investimentos relativos à hidrólise enzimática. Este caso também é análogo à biorefinaria avançada, visto que compartilham os mesmos valores de x_2 e x_3 .

Por sua vez, o caso 5 permite a maximização da produção de etanol 2G dentro de seu portfólio, e o aproveitamento parcial de carbono biogênico (CO_2 da fermentação dos açúcares com lastro no material hidrolisado, da combustão da torta

de lignina, e do gás de exaustão da combustão de biogás com lastro no liquor de pentoses) para a produção de biodiesel de microalgas.

A Figura 64 ilustra os resultados globais destes dois casos, bem como as variações observadas nos montantes de produtos em relação à biorefinaria avançada.

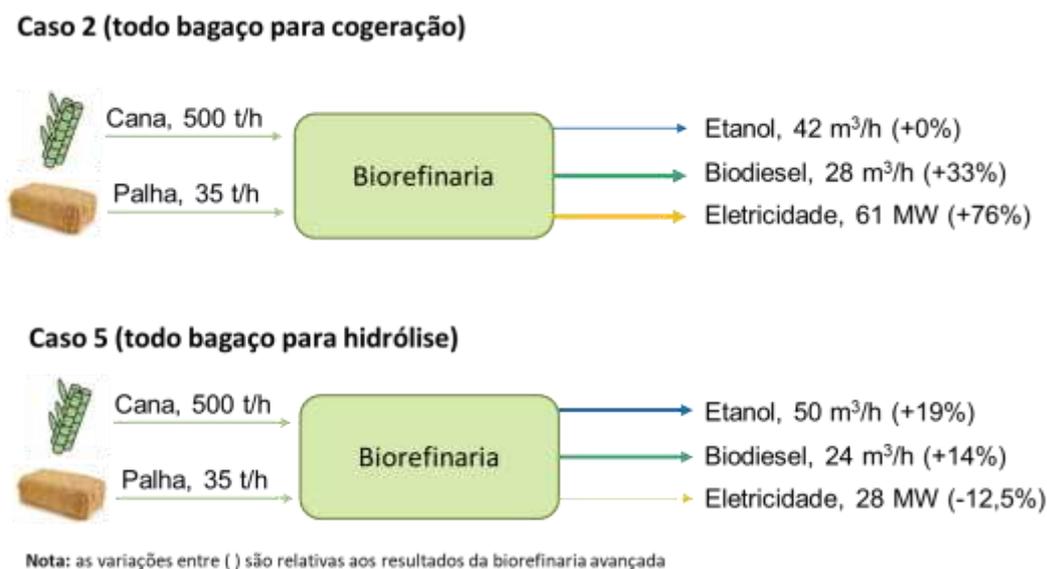


Figura 64 – Comparação entre os principais produtos obtidos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada

5.3.1.1. Análise técnica

O sumário dos principais fluxos materiais e exergéticos do caso 2 é demonstrado na Figura 65, e do caso 5 na Figura 66. Em geral, o caso 2 possui uma maior produção de biodiesel de microalgas, devido à maior condução de carbono para a biofixação, enquanto o caso 5 apresenta maior escala de exploração do biogás (maior carga de resíduos a serem processados) e maiores volumes de etanol, devido à hidrólise enzimática.

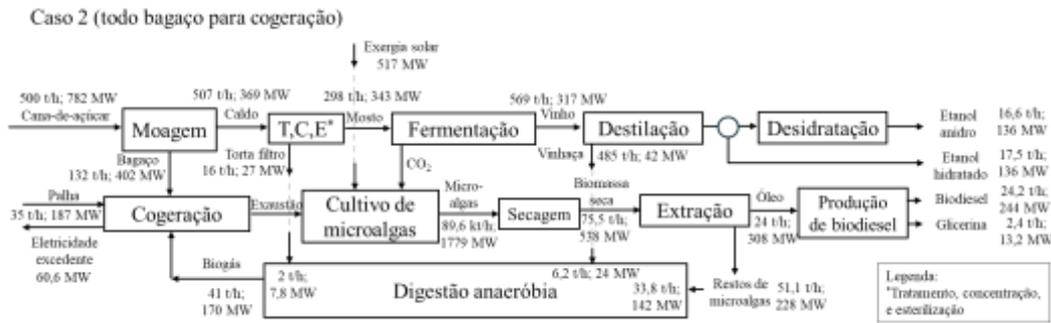


Figura 65 - Fluxos materiais e exergéticos do caso 2 (todo bagaço para cogeração) da biorefinaria arrojada.

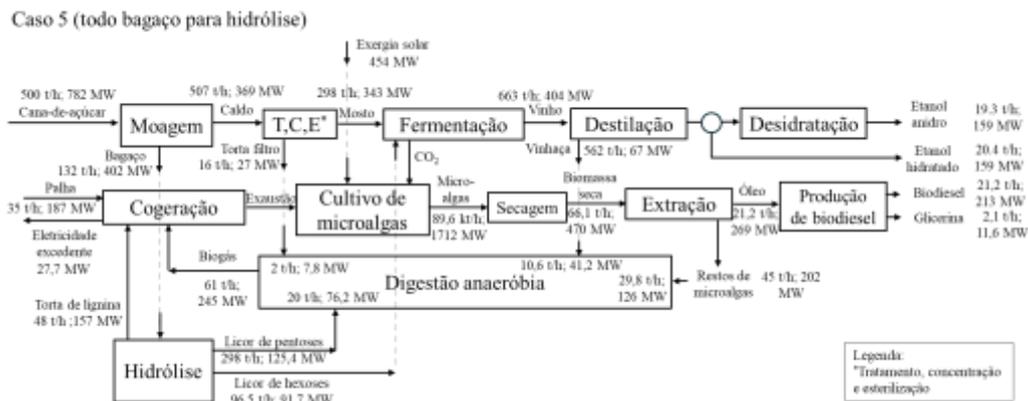


Figura 66 - Fluxos materiais e exergéticos do caso 5 (todo bagaço para hidrólise) da biorefinaria arrojada.

A Figura 67 demonstra os fluxos energéticos relativos ao cálculo do NER e NEB da biorefinaria arrojada, para os casos 2 e 5.

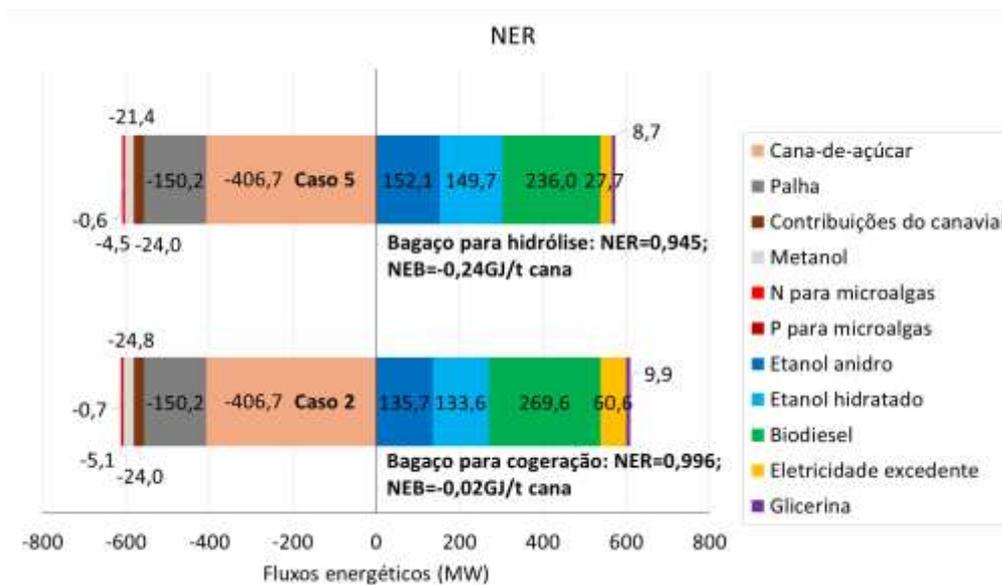


Figura 67 - NER e fluxos energéticos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.

A Figura 68 demonstra os resultados destes casos, enfatizando os fluxos energéticos pertinentes ao FER e FEB.

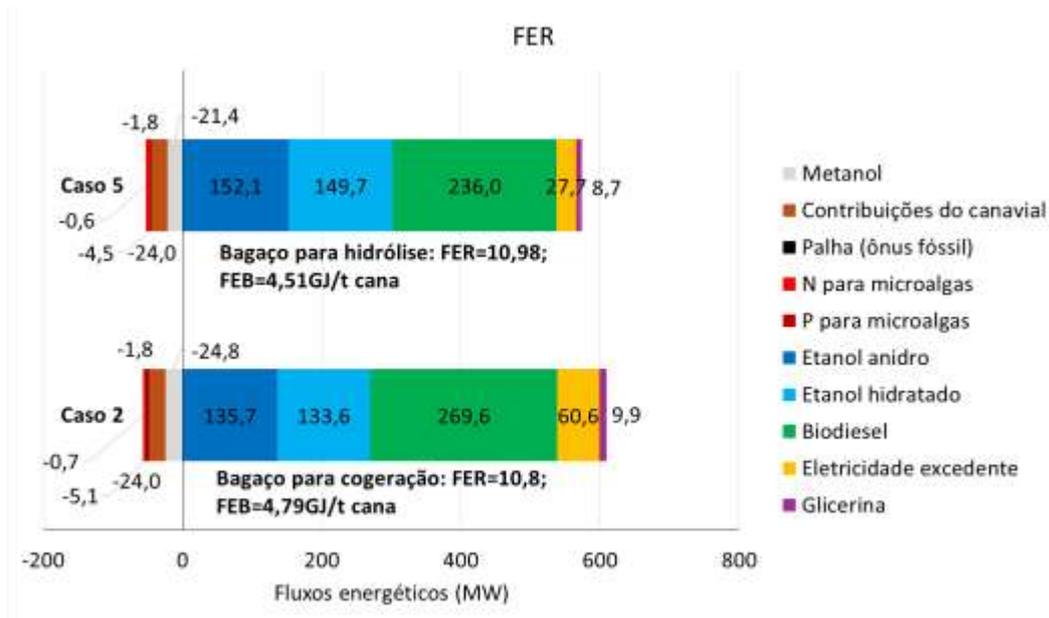


Figura 68 - FER e fluxos energéticos dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.

O caso 2 (todo bagaço para cogeração) apresentou uma escala de produção de biodiesel de 27,56 m³/h, e de 60,6 MW de eletricidade excedente, representando aumentos de 34,5% e 76%, respectivamente, em relação à escala obtida para a biorefinaria avançada. As bases destes aumentos se dão pela exploração do conteúdo energético da palha no sistema de cogeração, e da incorporação do CO₂ biogênico da combustão para o cultivo de microalgas, o que maximiza a produção de biodiesel. No caso 5 (24,12 m³/h de biodiesel e 27,7 MW de eletricidade excedente), obteve-se uma redução de 54% na eletricidade excedente exportada pela biorefinaria, em relação ao caso 2. Isto decorre do menor aproveitamento do conteúdo energético do bagaço no sistema de cogeração, além do aumento da demanda de energia elétrica requisitada pela hidrólise enzimática. A produção de biodiesel decaiu em 12,5%, representando ainda um bom aproveitamento do carbono biogênico, e um indicativo de que as escalas destes dois casos extremos se demonstram similares no que diz respeito ao cultivo autotrófico de microalgas. Esta consequência pode ser relevante no que se diz respeito à adoção da tecnologia da hidrólise enzimática como uma forma de diversificar o portfólio da biorefinaria (incluindo etanol 2G), permitindo uma flexibilidade operacional na alocação do bagaço. Em outras palavras, pode ser favorável realizar um investimento para a

escala superior da planta de biodiesel de microalgas ($x_1 = 0\%$), sabendo que no futuro pode-se alocar o bagaço para a hidrólise, sem comprometer de maneira sensível o fator de capacidade dos ativos relativos à produção de biodiesel.

Com relação aos indicadores energéticos, observa-se que as métricas NER e NEB incorporam a palha como um insumo relevante, contribuindo com 150 MW em base do PCI. Em especial, o consumo de diesel para coletar a palha no sistema de *baling* possui uma participação de 1,76 MW, ou seja, uma participação fóssil de 1% frente à energia explorada da palha. Ainda, o ônus fóssil de se coletar a palha gira em torno de 7%, considerando as demais atividades rurais contempladas nas contribuições do canavial (24 MW). Assim, pode-se dizer que é uma contribuição relevante adicionada pelo sistema de *baling*, mas que compensa do ponto vista energético, pois o ônus de 1,76 MW de diesel entrega 150 MW de palha.

No caso 2, dada a escala atingida para a produção de biodiesel, ocorreu um maior ônus fóssil por parte do uso de metanol (24,8 MW), que atinge uma relevância similar às atividades rurais (incluindo a coleta da palha). Da mesma maneira que na análise da biorefinaria avançada, a sustentabilidade da biorefinaria arrojada pode ser melhorada através da adoção de metanol com menor intensidade de carbono, dada a maturação da cadeia produtiva da química verde. Ainda, esta prática pode favorecer também a cadeia de fertilizantes nitrogenados, contribuindo para a redução do uso de insumos fósseis nas atividades agrícolas, ou mesmo nos nutrientes providos às microalgas (5,1 MW relativos à demanda de nitrogênio, e 0,7 MW à de fósforo).

Finalmente, a exportação de biodiesel atingiu 269 MW no caso 2, sendo igual a energia imbuída nas correntes de etanol (269,3 MW). Assim, a biorefinaria arrojada demonstra-se uma proposta disruptiva, tendo o biodiesel como um produto significativo em termos energéticos, frente ao escopo inicial de se processar cana-de-açúcar em etanol.

Em termos gerais, o caso 2 apresentou um NER de 0,996, representando um valor intermediário entre uma planta padrão de etanol (0,676) e a biorefinaria avançada (1,105). Para o NEB, obteve-se -0,02 GJ/t cana para a biorefinaria arrojada, em comparação a -1,0 GJ/t cana para uma planta padrão de etanol, e a 0,35 GJ/t cana para a biorefinaria avançada. Essas performances no uso dos recursos energéticos se dão pela forma de exploração da palha, que é o componente incremental presente na biorefinaria arrojada. No caso 5, em que o bagaço é enviado

para a produção de etanol 2G, obteve-se um NER de 0,945 e NEB de -0,24 GJ/t cana, representando resultados piores em relação ao caso 2.

Por parte dos indicadores energéticos que consideram somente o ônus fóssil como a base de referência para os insumos, os casos 2 e 5 apresentam valores de FER de 10,80 e 10,98, respectivamente. Diante da variação de somente 1,66% entre estes casos extremos que se diferem por x_1 , ambos cenários são equiparáveis sob esta métrica. Em termos do FEB, os casos 2 e 5 apresentaram os valores de 4,79 e 4,51 GJ/t cana, respectivamente, representando métricas similares, com diferenças na ordem de 6%. De todo modo, a biorefinaria arrojada possui uma sustentabilidade relevante, incrementada pelo aproveitamento da biomassa da palha, quando comparados com os resultados de FEB de 1,9 GJ/t cana para uma planta padrão de etanol, e de 3,27 GJ/t cana obtido na biorefinaria avançada. Em especial, o FER da biorefinaria arrojada (10,8 – 10,98) também se demonstrou similar à biorefinaria avançada (10,79). Embora os designs de biorefinarias demonstrem FER piores em relação a uma planta padrão de etanol (12,14) – provavelmente devido às novas etapas sequenciais de conversão, que contribuem para a redução da eficiência global do sistema – os demais indicadores energéticos demonstram-se favoráveis, considerando os casos discretos referentes à variação de x_1 .

5.3.1.2. Análise ambiental

A Figura 69 demonstra os focos de emissões da biorefinaria arrojada, bem como os deslocamentos de emissões produzidos pelos produtos.

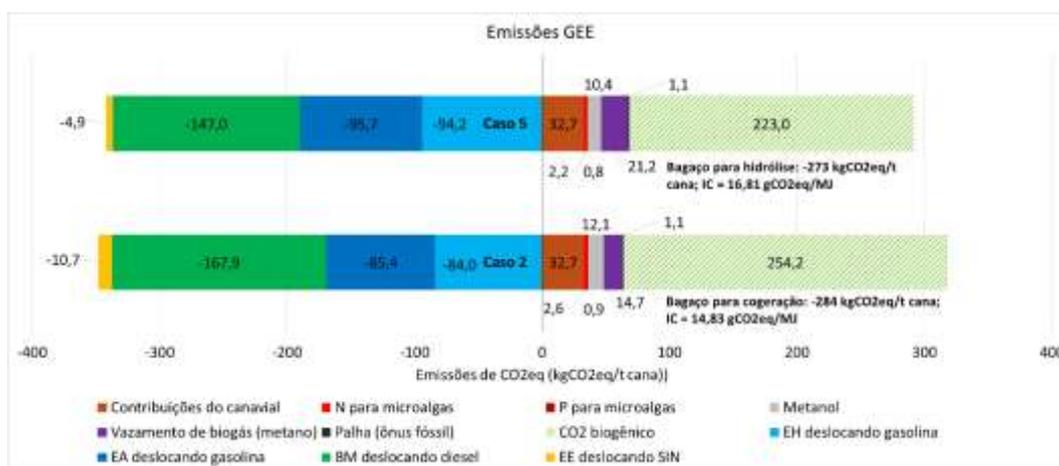


Figura 69 - Emissões de gases de efeito estufa dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.

As emissões por parte do consumo de diesel para coleta da palha resultaram em 1,1 kg CO_{2eq}/ t cana, sendo pequenas frente às outras emissões das atividades agrícolas do canavial (32,7 kg CO_{2eq}/t cana). Fora estes focos de emissões, o vazamento de biogás pode atingir valores entre 14,7 e 21,2 kg CO_{2eq}/t cana (casos 2 e 5, respectivamente), devido ao ganho de escala promovido pela queima da palha, a biofixação do CO₂ por parte das microalgas, e o aumento da produção de biogás por parte da maior carga de substratos.

Com relação ao deslocamento de emissões, a maior escala de produção de biodiesel e de energia elétrica contribuem para a descarbonização promovida pela biorefinaria. Em especial, no caso 2 (todo bagaço para a cogeração), as emissões mitigáveis pela produção de biodiesel (167,8 kg CO_{2eq}/t cana) são equiparáveis ao efeito pertinente à produção de etanol (169,4 kg CO_{2eq}/t cana). De todo modo, a palha contribui ainda na descarbonização por via da geração elétrica, abatendo 10,7 kg CO_{2eq}/t cana. Ressalta-se que embora a energia elétrica produzida pela biorefinaria arrojada, no caso 2, seja 76% superior em relação à biorefinaria avançada, o efeito deste produto sobre a redução de emissões do sistema é pequeno, devido à elevada presença de fontes renováveis na geração elétrica brasileira.

As emissões líquidas da biorefinaria arrojada situaram-se em 273 e 284 kg CO_{2eq}/t cana, para os casos 5 e 2, respectivamente. Os resultados são favoráveis em relação à mitigação de 237 kg CO_{2eq}/t cana por parte do design da biorefinaria avançada, e principalmente em relação à mitigação de 135 kg CO_{2eq}/t cana da planta padrão de etanol. Assim, a biorefinaria arrojada possui um potencial que supera o dobro da descarbonização de uma planta padrão de etanol de cana, independente da opção por se utilizar o bagaço para a produção de etanol 2G ou para geração elétrica.

Em relação à intensidade de carbono dos produtos, os casos 2 e 5 resultaram nas ICs de 14,83 e 16,81 g CO_{2eq}/MJ, respectivamente. Considerando que se obteve uma IC em torno de 15,7 g CO_{2eq}/MJ para a biorefinaria avançada (ou mesmo para uma planta padrão de etanol simulada), a designação do bagaço para a cogeração resultou em uma melhor pontuação para os produtos, superando estas duas referências. A designação de bagaço para a hidrólise, em prol da produção de etanol 2G, resultou em uma IC maior. Ainda assim, dentro das incertezas comentadas para a biorefinaria avançada, a IC dos casos 2 e 5 são promissoras quando comparadas a outras biorefinarias propostas na literatura (Souza et al., 2015; Klein et al., 2019).

5.3.1.3. Análise econômica

A Figura 70 demonstra a decomposição dos custos e receitas dentro do valor presente líquido anualizado (VPLA), dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada. A construção do fluxo de caixa destes casos é apresentada no Apêndice D.

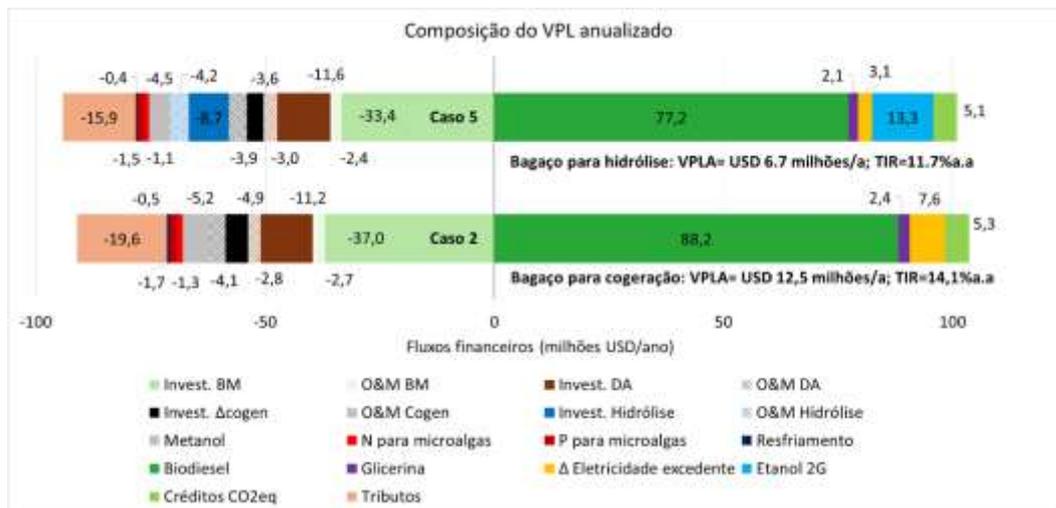


Figura 70 - Decomposição do VPLA dos casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.

A receita anual por parte do biodiesel foi de 88,2 (caso 2) e de 77,2 (caso 5) milhões USD (82,6% e 76,6% das receitas, respectivamente), contemplando assim maiores receitas em relação à biorefinaria avançada, dada a maior escala de produção de biodiesel. Não obstante, a participação do biodiesel dentro das receitas diminuiu, devido à agregação de energia elétrica em ambos os cenários por parte da exploração da palha. No caso 5, o fluxo de caixa incremental também contempla receitas por parte do etanol 2G, compondo 13% das receitas (13,3 USD milhões por ano). Todavia, a incorporação do módulo de hidrólise enzimática emerge como uma fonte relevante de custos, compreendendo uma participação negativa de USD 8,7 milhões por ano por parte do CAPEX e de 4,2 milhões USD por ano por parte do OPEX. Assim, o custo anual equivalente de 12,9 milhões USD por ano chega a ser tão significativo quanto os investimentos do módulo de digestão anaeróbia (14,6 milhões USD por ano: 11,6 milhões USD de CAPEX e 3 milhões USD de OPEX).

Em termos de investimentos, o caso 2 apresentou um CAPEX total de 470 milhões USD, e o caso 5 um CAPEX de 506 milhões USD. Assim, os investimentos necessários, para produzir a expansão de uma planta padrão de etanol em uma

biorefinaria arrojada, representam aportes significativos, mas dentro do patamar que o setor considera para investimentos em novas plantas de etanol de cana, estimado em 355 milhões USD (UDOP, 2023). Os volumes financeiros são naturalmente maiores que no caso da biorefinaria avançada (367 milhões USD), diante da incorporação dos custos de coleta da palha e os da maior escala em geral dos módulos tecnológicos. O caso 5 (todo o bagaço para hidrólise) implicou um investimento ainda superior, provavelmente associado aos custos da hidrólise enzimática, tecnologia menos madura e mais custosa.

O caso 2 demonstra um lucro anualizado de 12,5 milhões USD e TIR de 14,1% a.a., demonstrando um melhor desempenho econômico do que o caso 5 (VPLA de 6,7 milhões USD e TIR de 11,7% a.a.). Portanto, a designação de bagaço para a cogeração e a negligência da produção de etanol 2G demonstrou-se o melhor tipo de projeto. De todo modo, ambos projetos são viáveis, considerando uma taxa de desconto de 10%. Considerando ainda os resultados obtidos para a biorefinaria avançada (VPLA de 7,88 milhões USD e TIR de 11,21%), a biorefinaria arrojada demonstrou-se mais atrativa economicamente somente no caso 2, em que se usa todo o bagaço para a cogeração. Todavia, o caso 5 pode deter a diversificação do portfólio como um atributo diferenciado. Em especial, a receita derivada do etanol incremental produzido tem seu preço embasado em dados do CEPEA (2024), que configuram o preço de venda médio etanol de 1G. A depender dos agentes envolvidos na negociação, o preço de venda do etanol 2G pode ter um prêmio agregado, o que favoreceria o fluxo de caixa incremental analisado. De todo modo, dado que tal prêmio esteja correlacionado com as reduções de emissões implicadas por uma análise de ciclo de vida dedicada sobre o etanol 2G, vale também a interpretação de que esse prêmio já se encontraria dentro das receitas totais oriundas das emissões de créditos de carbono por parte da biorefinaria.

Por fim, um ponto relevante que afeta os resultados é a margem de lucro relacionado aos produtos. Assim, uma redução dos custos de capital e operacionais dos sistemas de hidrólise enzimática e o aumento da eficiência do processamento de hexoses em açúcares, frente ao patamar de preço esperado para a venda do etanol, podem contribuir para tornar a margem de lucro do etanol 2G mais favorável do que a margem relacionada à venda de energia elétrica excedente perante os custos de expansão do sistema de cogeração. Portanto, a possibilidade do caso 5 (todo bagaço para a hidrólise) gerar mais valor econômico que o caso 2 (todo o

bagaço para a cogeração) depende de avanços tecnológicos, além das questões mercadológicas.

Por fim, as avaliações econômicas probabilísticas e estocásticas dos casos 2 e 5 são apresentadas a seguir. A Tabela 52 sumariza os resultados de VPL (10% a.a., 20 anos), TIR, os respectivos CVaR_{5%} destes indicadores, e a probabilidade de sucesso.

Tabela 52 - Análises econômicas conduzidas sobre os casos 2 e 5 da biorefinaria arrojada.

Casos	Determinístico		Probabilístico			Estocástico		
	VPL	TIR	VPL	TIR	Prob. Sucesso	VPL	TIR	Prob. Sucesso
Caso 2 (11 g/(m ² .d))	-65	8,5%	-34 (-340)	9,8% (4,2%)	44,0%	141 (-623)	10% (-10,3%)	47,6%
Caso 5 (11 g/(m ² .d))	-120	7,3%	-95 (-405)	8,3% (2,9%)	28,3%	55 (-648)	8,4% (-10,6%)	41,4%
Caso 2 (25 g/(m².d))	134	14,1%	147 (-10)	15,2% (9,8%)	96,8%	333 (-309)	16,1% (-4,8%)	69,0%
Caso 5 (25 g/(m².d))	57	11,7%	69 (-97)	12,6% (7,7%)	73,8%	228 (-367)	13,3% (-5,9%)	59,6%

Nota: Os valores de VPL e TIR indicados são suas respectivas médias e o valor entre parênteses é o CVaR_{5%}. A Prob. Sucesso é a probabilidade de se configurar um cenário com VPL > 0, considerando a taxa de desconto de 10%. Os casos marcados em negrito são os casos de referência, derivados do planejamento de experimentos, cujas produtividades foram de 25 g/(m².d) e utilizadas para o dimensionamento da área de cultivo de microalgas e do CAPEX.

Os histogramas dos casos 2 e 5 são apresentados na Figura 71, considerando a análise probabilística sobre as incertezas do CAPEX, e na Figura 72, relativa à incorporação do processo estocástico sobre o preço do biodiesel. As análises dos casos 2 e 5 foram conduzidas com as produtividades de 11 e 25 g/(m².d), de maneira análoga à avaliação conduzida sobre a biorefinaria avançada, e mantendo-se o preço dos créditos de carbono em 20 USD/t CO_{2eq}.

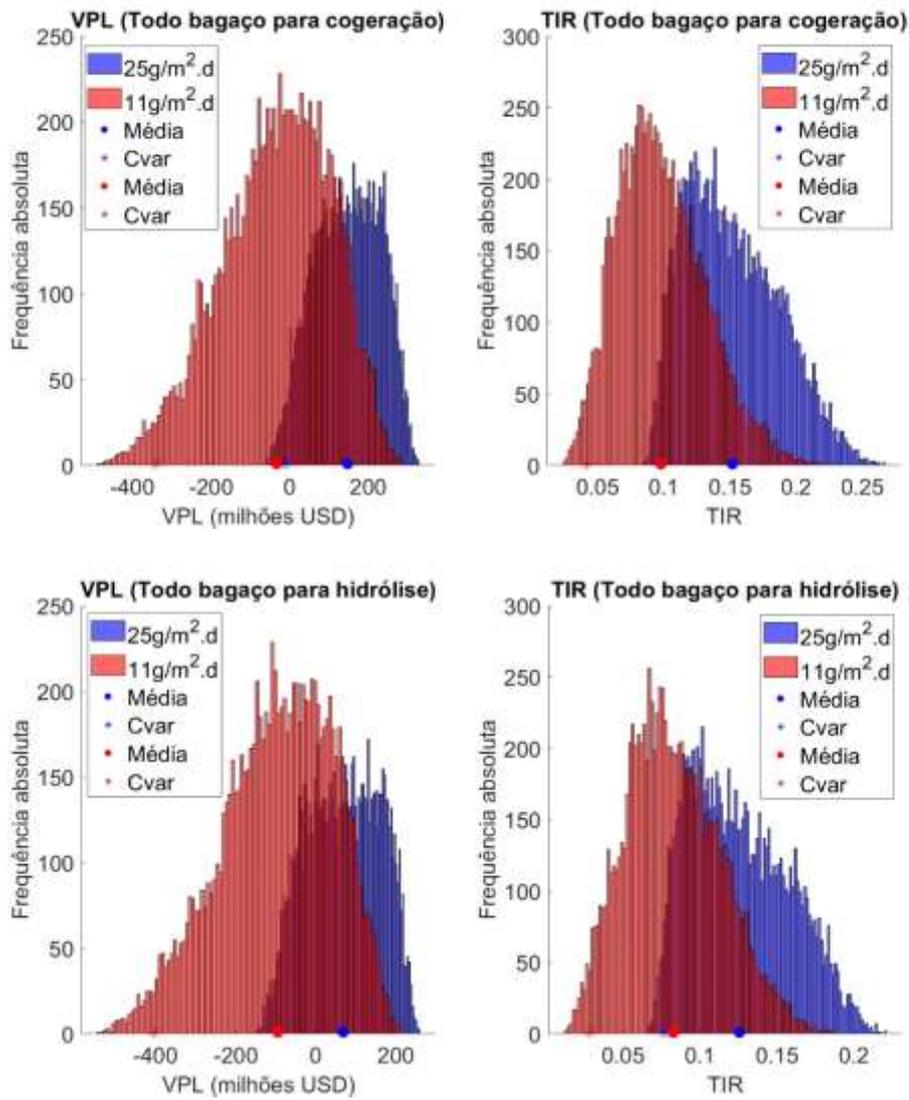


Figura 71 - Histogramas derivados da análise probabilística dos casos 2 (todo bagaço para cogeração) e 5 (todo bagaço para hidrólise).

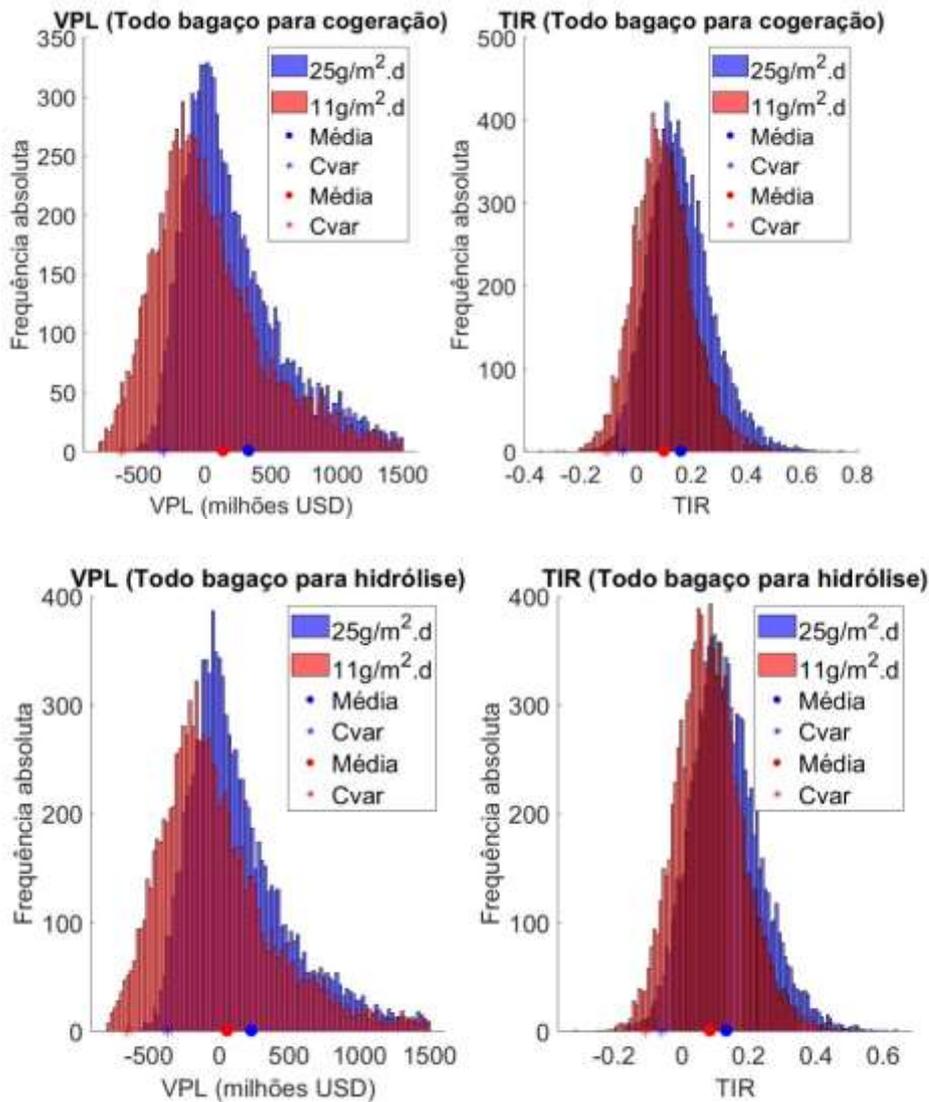


Figura 72 - Histogramas derivados da análise estocástica dos casos 2 (todo bagaço para cogeração) e 5 (todo bagaço para hidrólise).

Ao incorporar as incertezas sobre o CAPEX, na análise probabilística, a biorefinaria arrojada apresenta probabilidades de sucesso de 96,8 e 73,8% para os casos 2 e 5, respectivamente. Portanto, a exploração da palha da cana é favorável do ponto de vista econômico, principalmente quando todo o bagaço é usado na cogeração. Ressalta-se que a probabilidade de sucesso da biorefinaria avançada foi de 88,4%, dada as mesmas premissas de produtividade e preço de créditos de carbono. Assim, o caso 5 (todo bagaço para a hidrólise) propõe uma expansão com menor probabilidade de sucesso. Ainda, no caso da decorrência dos 5% piores cenários, tanto o caso 2 e 5 apresentam VPL negativo. Esse cenário pode alterar

dado uma taxa de desconto menor exigida pelo setor, visto que o CVaR_{5%} da TIR dos casos 2 e 5 foram 9,8 e 7,7%, respectivamente.

Para fins de se comparar a performance econômica probabilística da biorefinaria arrojada, tem-se como uma referência as biorefinarias avaliadas por Klein et al. (2019), focadas na produção de biodiesel (etil éster) para uso em atividades no canavial, na venda dos restos de microalgas como ração animal, e na incorporação da palha na cogeração. O caso 2 (25 g/m².d) da biorefinaria arrojada apresentou uma TIR média de 15% e probabilidade de sucesso 97%, enquanto as biorefinarias de Klein et al. (2019) demonstraram histogramas com estes valores sendo iguais a 13,5% e 70%, respectivamente. Não obstante, um caso em que os autores consideraram o uso de microalgas para capturar CO₂ do biogás, obtendo biometano como produto para o maquinário agrícola, apresentou estes valores em 17,5% a.a. e 99,4%. Embora as biorefinarias apresentem diferenças em suas concepções técnicas ou mesmo nas premissas econômicas, a comparação permite refletir acerca de se manter o uso do biogás para outras atividades, tal como seu processamento em biometano para outras finalidades. Não obstante, vale lembrar que a biorefinaria arrojada tem a vantagem de se pautar em um conceito BtL, focado na maximização do volume de biodiesel para ser comercializado, o que confere benefícios em lidar com um biocombustível líquido (em vez de se manusear e gerenciar o combustível gasoso como o biometano), e designado a incorporar a mistura com diesel no mercado de distribuição, em vez de ser utilizado juntamente com biometano em maquinários agrícolas que devem ser compatíveis tecnicamente com esta mistura combustível. De todo modo, constatou-se a resiliência econômica dos contextos avaliados para as biorefinarias, diante das elevadas probabilidades de sucesso.

Ao incorporar o processo estocástico, as probabilidades de sucesso da biorefinaria arrojada reduzem para 69 e 59,6%, para os casos 2 e 5, respectivamente. Isso reforça a relevância de se recorrer a ferramentas de *hedge* durante a operação da planta, em prol da resiliência econômica da biorefinaria. De todo modo, o caso 2 apresenta uma boa probabilidade de sucesso caso a planta fique à mercê da incerteza do preço de venda do biodiesel. Ainda, diante da expectativa de crescimento médio do preço do biodiesel, a planta possui VPL e TIR relevantes para ambos os casos, como a TIR média de 16,1% para o caso 2 e de 13,3% para o caso 5.

Ao considerar produtividade média de 11 g/(m².d), a biorefinaria arrojada possui uma deterioração da sua viabilidade econômica, tal como observado para a biorefinaria avançada. As piores probabilidades de sucesso, determinadas na análise puramente probabilística, foram de 44 e 28,3% para os casos 2 e 5, respectivamente. Assim, é importante atividades de pesquisa e desenvolvimento de cepas de microalgas com elevada produtividade, associadas ao teor lipídico na ordem de 40% m/m, de modo a se reduzir a área necessária para o cultivo, e consequentemente o CAPEX de implantação da planta de biodiesel 3G.

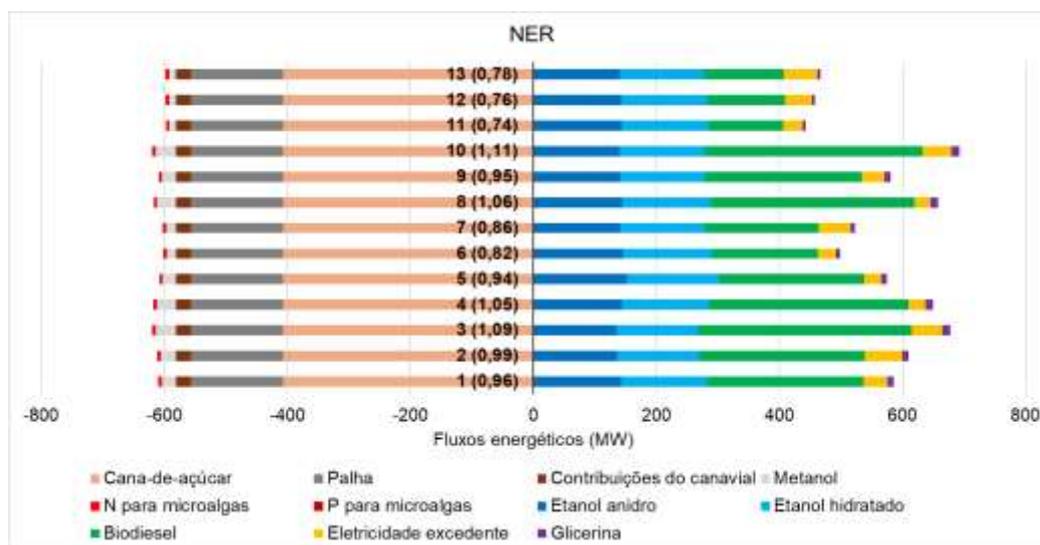
5.3.2. Resultados do planejamento de Doehlert

A Tabela 53 demonstra os resultados das respostas avaliadas em cada caso produzido segundo o planejamento de Doehlert. Como forma de mensurar a dispersão de cada resposta dentre os cenários, calculou-se a amplitude referente aos maior e menor valor, assumida pelo indicador, dentre os casos simulados, e dividindo-a pelo menor valor. Dependendo da resposta, encontrou-se que o módulo desta dispersão para a maioria das respostas foi relevante, variando de 50 a 388%. Somente o FER demonstrou uma pequena elasticidade frente aos cenários produzidos, com uma dispersão de 6%.

Tabela 53 - Resultados das respostas em cada caso no planejamento de Doehlert para a biorefinaria arrojada.

Casos	NER	FER	NEB (GJ/t cana)	FEB (GJ/t cana)	Ef. Exergética η	IC (g CO _{2eq} /MJ)	AbtCO2 (kg CO ₂ /t cana)	VPL (milhões USD)	TIR
1	0,960	10,76	-0,175	3,82	31,14%	15,96	277	82,0	12,4%
2	0,996	10,80	-0,016	3,98	31,75%	14,83	284	134,0	14,1%
3	1,092	10,43	0,410	4,41	32,48%	15,38	320	167,1	14,1%
4	1,052	10,45	0,229	4,23	31,96%	16,38	311	123,2	13,0%
5	0,945	10,98	-0,240	3,76	28,54%	16,81	273	57,2	11,7%
6	0,829	10,91	-0,740	3,26	29,29%	17,05	235	-0,377	10,0%
7	0,867	11,08	-0,577	3,42	30,19%	15,51	242	45,1	11,7%
8	1,066	10,71	0,292	4,29	34,60%	14,67	324	234,9	16,7%
9	0,954	10,90	-0,203	3,79	32,85%	14,68	280	155,2	15,4%
10	1,117	10,79	0,523	4,52	35,65%	13,49	338	296,0	18,5%
11	0,741	10,65	-1,113	2,88	25,43%	20,00	197	-166,9	3,8%
12	0,765	10,84	-1,010	2,99	26,04%	18,98	202	-134,1	5,1%
13	0,780	10,95	-0,946	3,05	26,33%	18,19	204	-113,3	5,8%
Máx	1,117	11,08	0,523	4,52	35,65%	20,00	338	296	18,5%
Min	0,741	10,42	-1,113	2,88	25,43%	13,49	197	-167	3,8%
(Máx- Min)/Min	51%	6%	-147%	57%	40%	48%	72%	-277%	388%

A Figura 73 demonstra os fluxos energéticos utilizados para o cálculo do NER e NEB, em todos os casos do planejamento de Doehlert.

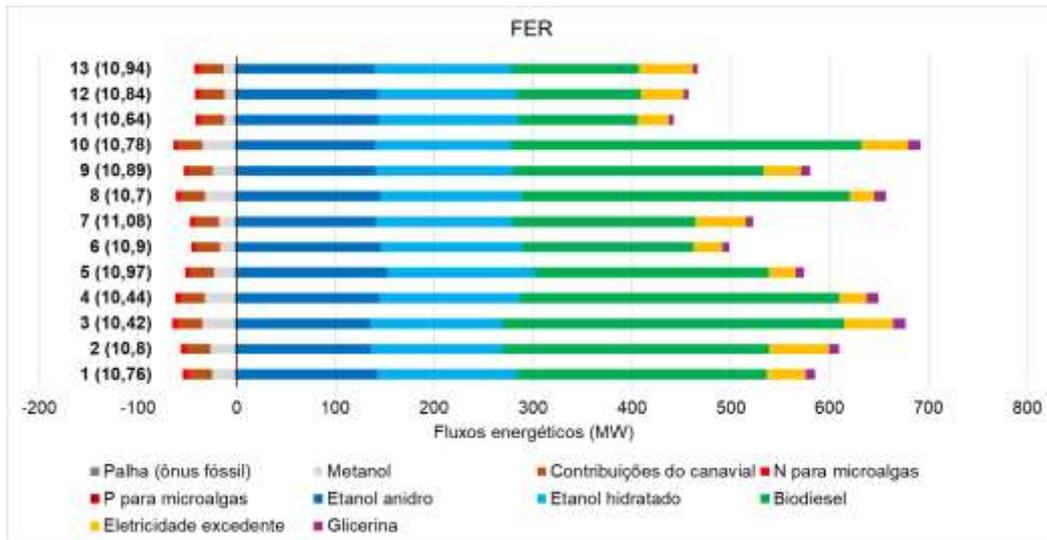


Nota: a sequência de 1 a 13 representam os casos simulados, e os valores entre parênteses são o NER respectivo do caso.

Figura 73 - NER e fluxos energéticos dos casos produzidos para a biorefinaria arrojada.

Os valores de NER variaram entre 0,741 e 1,117, enquanto o NEB variou entre -1,113 e 0,523 GJ/t cana. De modo geral, a biorefinaria arrojada pode apresentar uma maior energia associada aos produtos, em relação aos insumos energéticos considerados nos indicadores. Assim, é possível atingir valores de NER maiores que 1 e de NEB maiores que zero, indicando que a biorefinaria é capaz de integrar energia solar na forma de produtos, em detrimento dos recursos energéticos não gratuitos, os quais contemplam consideravelmente a cana-de-açúcar e a palha.

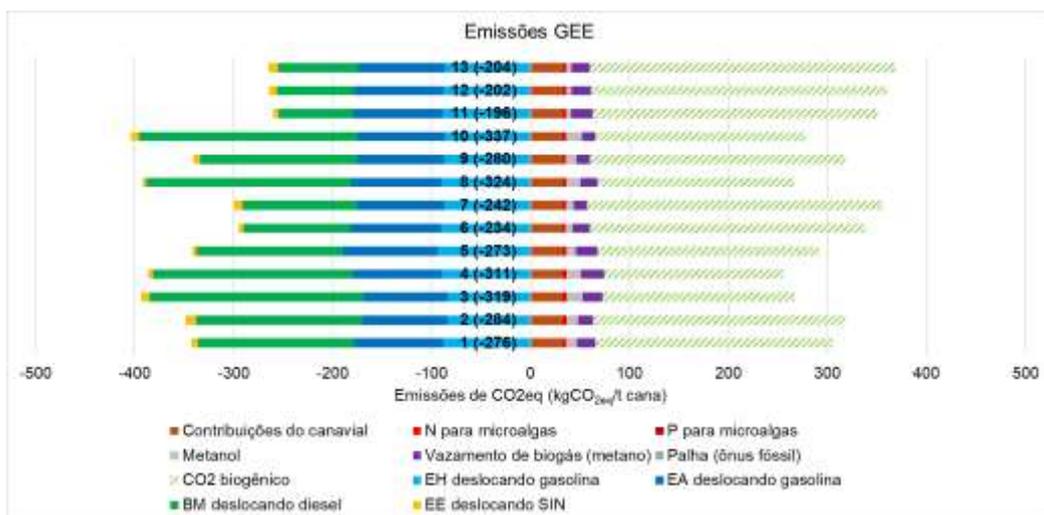
Com relação ao uso de recursos energéticos fósseis, a Figura 74 apresenta as métricas utilizadas para o cálculo do FER e FEB. O FER possui uma baixa sensibilidade às variáveis dependentes contempladas no planejamento de experimentos, situando-se entre 10,43 e 11,08, ou seja, praticamente constante. O FEB possui uma variação mais sensível, compreendendo-se entre 2,88 e 4,52 GJ/t cana. De todo modo, a biorefinaria arrojada é capaz de manter valores relevantes de FER e FEB, representando um patamar similar a uma planta padrão de etanol de cana, e sanando os valores desfavoráveis, na ordem de 2, dentro da abordagem da biorefinaria simples.



Nota: a sequência de 1 a 13 representam os casos simulados, e os valores entre parênteses são o FER respectivo do caso.

Figura 74 – FER e fluxos energéticos dos casos produzidos para a biorefinaria arrojada.

A Figura 75 ilustra as emissões de GEE da biorefinaria, bem como os deslocamentos potencialmente realizados pelos seus produtos. O potencial de abatimento de emissões ficou entre 196 a 337 kg CO_{2eq}/t cana processada, havendo uma dispersão entre 13,49 e 20,00 g CO_{2eq}/MJ para a intensidade de carbono dos produtos.



Nota: a sequência de 1 a 13 representam os casos simulados, e os valores entre parênteses são as emissões líquidas de GEE respectivos do caso.

Figura 75 – Emissões e potenciais de deslocamento nos casos da biorefinaria arrojada.

A Tabela 54 demonstra as eficiências exergeticas (η) dos subsistemas em cada caso. De um cenário para outro, observou-se pequenas variações entre as eficiências exergeticas dos subsistemas. Isto decorre, tal como discutido nas análises anteriores da biorefinaria simples e avançada, devido às condições operacionais, estados termodinâmicos e composição química dos fluxos materiais serem similares em todos os casos. A sensibilidade entre os cenários foi maior para a cogeração, devido às variações dos combustíveis que alimentam o sistema (palha, biogás, torta de lignina, e bagaço), e para a digestão anaeróbia, que varia na participação nos substratos (liquor de pentoses, restos de microalgas, vinhaça e torta filtro).

Tabela 54 – Eficiência exergetica dos subsistemas em cada caso da biorefinaria arrojada.

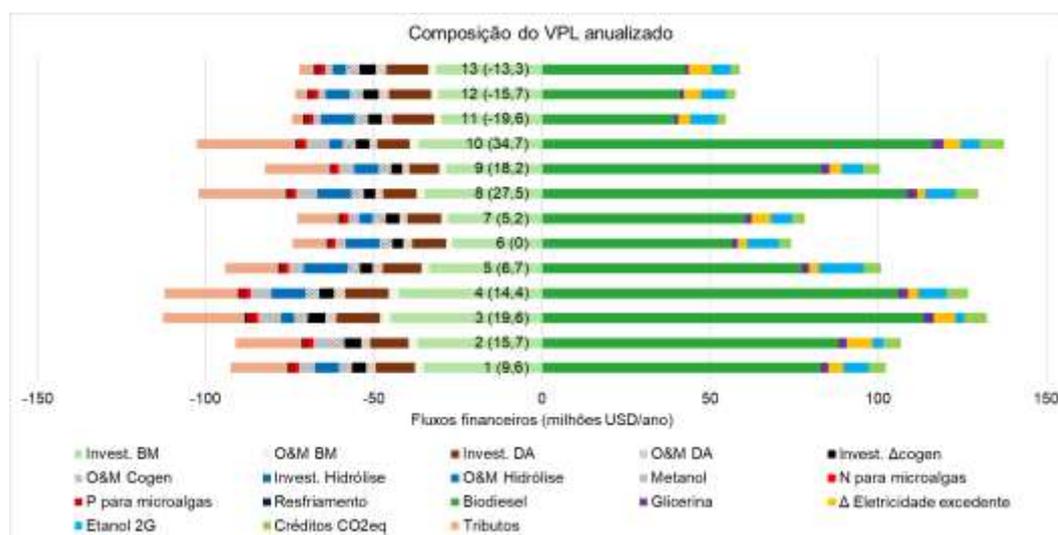
Subsistema	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Moagem	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
Tratamento	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3
Concentração	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
Esterilização	97,8	98,0	97,9	97,8	97,7	97,8	97,9	97,8	97,8	97,9	97,8	97,8	97,9
Fermentação	94,3	94,0	94,2	94,4	94,5	94,4	94,2	94,4	94,3	94,2	94,4	94,3	94,2
Destilação	91,6	95,7	91,4	88,8	89,2	89,6	94,4	89,3	90,5	94,0	88,4	91,6	93,9
Desidratação	98,5	98,4	98,4	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
Cogeração	28,7	24,7	27,9	32,1	34,8	29,8	25,1	29,7	26,4	25,1	31,5	29,3	27,3
Hidrólise	81,2	81,2	81,2	81,2	82,1	81,2	81,2	81,2	81,2	81,2	81,2	81,2	81,2
Cultivo	98,5	98,5	98,6	98,6	89,9	98,4	98,4	99,1	98,9	99,1	97,8	97,8	97,8
Secagem	99,8	99,8	99,7	99,7	99,7	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8
Extração de óleo	98,4	98,3	99,2	98,8	98,3	98,5	98,5	98,8	98,8	98,6	98,5	98,5	98,5
Transesterificação	77,9	77,9	77,9	77,9	77,6	78,1	78,0	78,2	78,2	78,1	77,5	77,5	77,6
Biodigestão	55,8	54,8	55,8	56,4	56,4	56,0	54,7	56,1	55,2	54,9	56,2	55,8	55,4
Sistema global	31,1	31,8	32,5	32,0	28,5	29,3	30,2	34,6	32,9	35,7	25,4	26,0	26,3

Nota: valores em termos percentuais.

A eficiência exergetica global da biorefinaria arrojada situou-se entre 25,43 e 35,65%. Tomando-se o caso 2 (todo bagaço para a cogeração, no centro das variáveis x_2 e x_3), a eficiência foi de 31,8%, sendo menor que o valor de 39,5% obtido da biorefinaria avançada, que opera sob as mesmas condições. A provável causa deste efeito adverso na eficiência é a exploração da palha da cana no sistema de cogeração, o que implica a introdução de exergia química em um subsistema com elevada geração de entropia. A eficiência exergetica da biorefinaria arrojada também é inferior ao valor de 35,9% encontrado para a planta padrão de etanol. Todavia, ressalta-se que a ineficiência deste caso contempla perdas de exergia, por parte do não aproveitamento da vinhaça e torta filtro na digestão anaeróbia,

enquanto na biorefinaria imperam as irreversibilidades intrínsecas das tecnologias implementadas.

Por fim, a Figura 76 demonstra os fluxos financeiros e o VPLA dos casos. A viabilidade econômica dos casos pode ser favorável ou não, contemplando valores de VPLA entre -167 e 296 milhões USD por ano, ao passo que a TIR dos casos se situou entre 3,8% e 18,5%.



Nota: a sequência de 1 a 13 representam os casos simulados, e os valores entre parênteses são o VPLA respectivo do caso.

Figura 76 –VPLA para os casos da biorefinaria arrojada.

5.3.2.1. Modelos matemáticos e variação dos indicadores

A Tabela 55 demonstra os coeficientes das superfícies de respostas determinadas para cada indicador, relacionados às variáveis normalizadas X_i .

Tabela 55 – Coeficientes das superfícies de respostas e de correlação.

Coefs	NER	FER	NEB (GJ/t cana)	FEB (GJ/t cana)	Ex	IC (g CO ₂ /MJ)	AbtCO2 (kg CO ₂ /t cana)	VPL (milhões USD)	TIR
b ₀	0,9601	10,7610	-0,1750	3,8219	0,3114	15,962	276,69	82,000	0,1244
b ₁	-0,0340	-0,0234	-0,1488	-0,1488	-0,0122	1,1872	-7,3268	-44,715	-0,0142
b ₁₁	0,0106	0,1273	0,0470	0,0470	-0,0099	-0,1413	1,9432	13,619	0,0044
b ₂	0,1175	-0,2584	0,5144	0,5144	0,0143	-0,2758	40,9566	69,974	0,0154
b ₂₂	-0,0039	-0,1023	-0,0082	-0,0082	0,0012	0,2050	-0,3049	-2,214	-0,0045
b ₃	0,1737	-0,0081	0,7518	0,7518	0,0517	-2,9287	69,1856	224,789	0,0733
b ₃₃	-0,0862	0,0605	-0,3620	-0,3620	-0,0126	1,0456	-29,0851	-57,931	-0,0237
b ₁₂	-0,0013	0,1103	-0,0101	-0,0101	0,0022	-0,3094	-0,5066	0,923	0,0037
b ₁₃	-0,0070	0,0978	-0,0353	-0,0353	-0,0017	-0,2792	-3,6188	-4,949	0,0002
b ₂₃	0,0892	-0,2183	0,3990	0,3990	0,0189	-0,2190	34,1038	68,273	0,0102
R ²	0,99037	0,76536	0,99055	0,99055	0,99508	0,99524	0,99407	0,99895	0,99853
R ² _a	0,97305	0,34301	0,97353	0,97353	0,98622	0,98667	0,98339	0,99707	0,9959

Nota: os coeficientes b_i relacionam-se os as variáveis normalizadas X_i; valores em vermelho e negrito detém significância estatística para uma significância de 5%.

Assim, os modelos produzidos são robustos e precisos, com exceção do FER, cujos valores de R^2 e R^2_a foram 0,76536 e 0,34301, respectivamente. Ainda, o FER da biorefinaria arrojada teve como único parâmetro estatisticamente significativo o efeito linear com a eficiência de biofixação (x_2). Assim, a imprecisão do modelo em prever o FER pode se dar pela baixa sensibilidade deste indicador com relação às variáveis dependentes analisadas, o que pôde ser observado de forma preliminar dos resultados obtidos para cada caso. Assim, o FER da biorefinaria arrojada é aproximada constante, apresentando um valor no centro equivalente a 10,76.

As demais respostas das biorefinaria arrojada demonstraram-se sensíveis a todas as variáveis dependentes analisadas, sempre envolvendo um efeito linear.

No caso da designação do bagaço à hidrólise, somente foi observado um efeito quadrático para a resposta da eficiência exergética. Por parte da eficiência de biofixação (x_2), somente foram observados efeitos lineares sobre as respostas, com exceção de algumas interações desta variável (b_{23}) com o teor de lipídeos. Esse resultado reforça a relevância de se desenvolver microalgas com conteúdo lipídico apropriado, aliada a uma boa capacidade de biofixação do CO_2 por parte do sistema de cultivo. Por fim, o teor de lipídeos (x_3), além da interação mencionada, apontou efeitos relevantes lineares e quadráticos sobre a maioria das respostas. Em especial, o efeito linear b_3 demonstrou-se o mais relevante em todos os indicadores analisados (exceto no FER). Ainda, os efeitos lineares (b_3) e de interação (b_{23}) relacionados a X_3 , estatisticamente significativos, foram sinérgicos (quando X_3 tende a +1, a resposta analisada aumenta) para todas as funções que se deseja maximizar, e inibitório (quando X_3 tende a -1, a resposta diminui) para a intensidade de carbono (IC), a qual se deseja minimizar. Assim, cepas de microalgas com maiores teores de lipídeos tendem a otimizar os indicadores analisados, principalmente visto que o efeito linear b_3 participa com o maior módulo dentre os demais coeficientes para uma dada resposta. Todavia, como houve efeitos quadráticos (b_{33}), estatisticamente significativos, inibitórios para as várias respostas e sinérgico para a IC, existe uma concavidade das superfícies analisadas com relação a X_3 , o que contribui de maneira adversa aos efeitos lineares favoráveis à otimização das respostas.

A Figura 77 sumariza as superfícies de resposta para os indicadores da biorefinaria arrojada, tomando-se o valor de referência de $X_2 = 0$, ou seja, o centro da biofixação. Assim, é possível visualizar as variações dos indicadores com

relação a x_1 (fração de bagaço para a hidrólise) e x_3 (teor de lipídeos). Pode-se observar que as variações das respostas com relação a x_1 tendem a ser lineares e sutis, conforme observado estatisticamente na análise dos coeficientes. Por parte da variável x_3 , as respostas tendem a apresentar variações mais sensíveis, além de demonstrarem curvaturas, dada a existência do efeito quadrático.

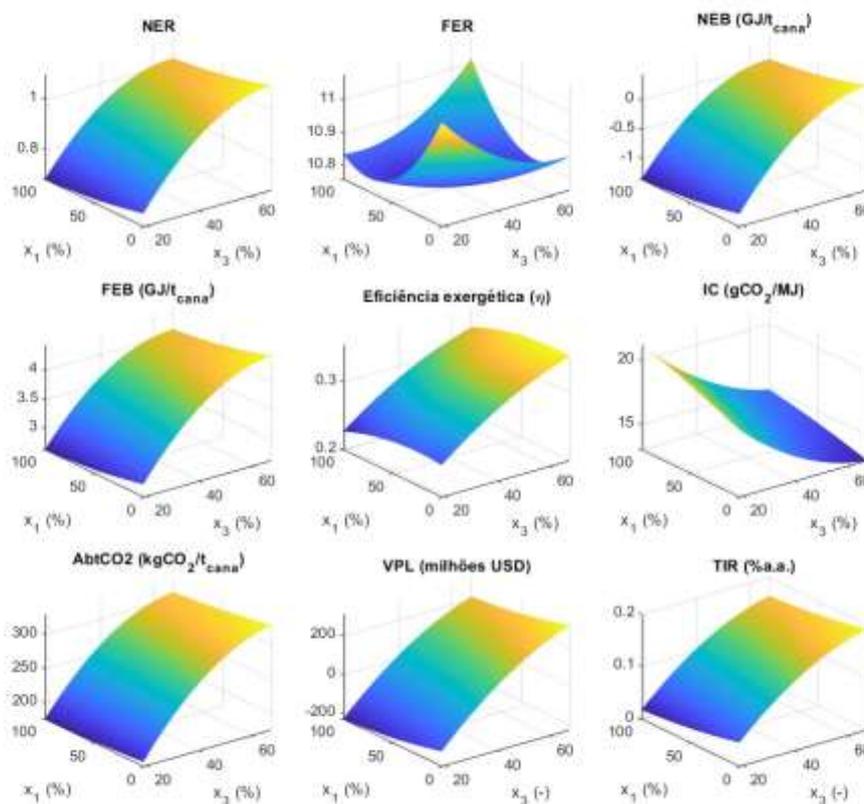


Figura 77 - Superfícies de resposta no centro da eficiência de biofixação ($X_2=0$) variando com relação a fração de bagaço para hidrólise (x_1) e o teor de lipídeos das microalgas (x_3).

Por sua vez, a Figura 78 demonstra o comportamento das respostas no centro do teor de lipídeos ($X_3 = 0$), com relação à fração de bagaço designado à hidrólise (x_1) e à eficiência de biofixação (x_2). As respostas NER, NEB FEB, AbtCO2 (abatimento de emissões da biorefinaria) tendem a apresentar efeitos lineares leves em relação à designação de uso do bagaço, enquanto variações mais sensíveis podem ser visualizadas para a eficiência exergetica, IC (intensidade de carbono), VPL e TIR. Além disso, destaca-se uma concavidade da eficiência exergetica com relação a esta variável, que inflexiona dentro do domínio. Isto acusa a capacidade

do modelo em prever a existência de um ponto ótimo para a eficiência exergética do sistema com relação a x_1 , fato que não pode ser avaliado nas análises discretas dos casos extremos 2 e 5. Ainda nas mesmas superfícies de respostas, observa-se uma variação sensível destas com a eficiência de biofixação, representadas por crescimentos monotônicos das respostas.

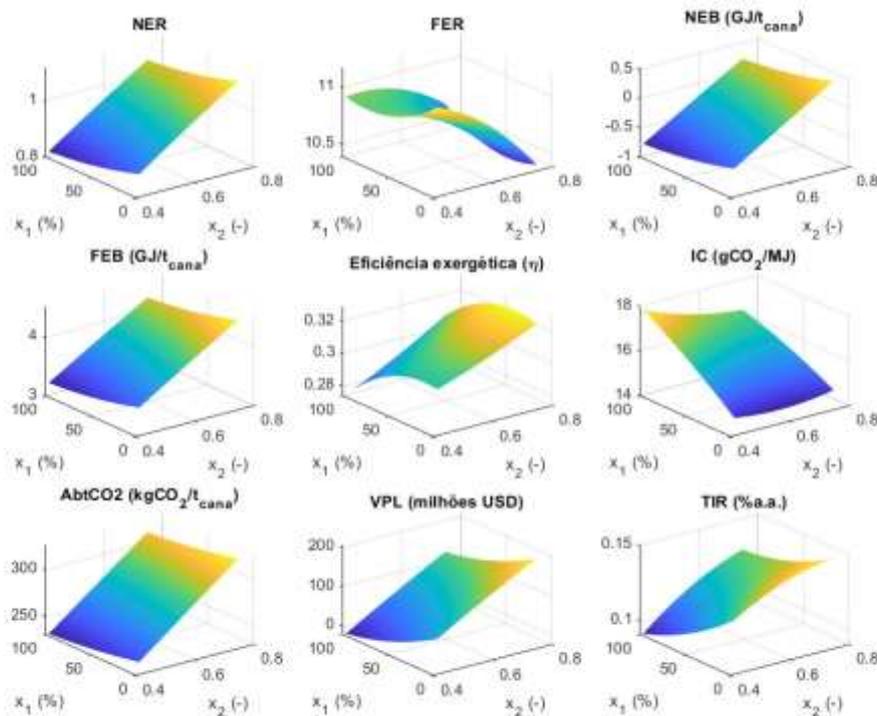


Figura 78 – Superfícies de resposta no centro do teor de lipídeos ($X_3=0$) variando com relação a fração de bagaço para hidrólise (x_1) e a eficiência de biofixação (x_2).

Portanto, após a análise do centro do domínio de estudo com relação a X_2 e X_3 , pode-se reforçar que os indicadores da análise 4E são dependentes da experiência que o setor deve desenvolver com relação à bioengenharia de produção de microalgas com alto teor lipídico e elevada capacidade de biofixação. A alocação do bagaço para uso na hidrólise (x_1) ainda é estatisticamente relevante – conforme também indicado no planejamento de experimentos conduzido sobre a biorefinaria simples –, afetando de forma mais significativa a eficiência exergética do sistema, a IC dos produtos, e a performance econômica do projeto de expansão. Ainda, os coeficientes e superfícies analisados propõem que é mais relevante a produção de microalgas com elevado teor lipídico, em prol da produção de biodiesel, do que

eventualmente se buscar um conteúdo inferior para a produção de biogás e seu uso interno no sistema de cogeração. Mesmo por parte dos indicadores energéticos (NER, NEB e FEB), pode-se constatar efeitos sinérgicos da variável x_3 sobre eles, o que corrobora a constatação preliminar de Sialve et al. (2009) de que maiores teores de lipídeos em microalgas favorecem o balanço energético, no que diz respeito à energia contida nos produtos biodiesel e biogás. Embora esta indicação tenha sido encontrada para o design da biorefinaria arrojada, as oportunidades de usos finais do biogás (exportação de biometano, uso veicular em maquinários agrícolas, uso em motogeradores de maior eficiência, dentre outras) aliadas ao contexto do mercado brasileiro, podem alterar os resultados obtidos, e têm mérito para avaliação em trabalhos futuros.

5.3.2.2. Análise de superfícies de respostas particulares

A Tabela 56 demonstra os pontos ótimos para as respostas das superfícies analisadas anteriormente, dentro do domínio estabelecido por $X_i = [-1 \ 1]$.

Tabela 56 – Valores ótimos dos indicadores para as superfícies com valores centrais para a teor de lipídeos e eficiência de biofixação.

Otimização dos modelos das respostas para $X_3 = 0$							
Respostas	Valor ótimo	X_1^*	X_2^*	X_3	x_1^* (%)	x_2^*	x_3 (%)
NER	1.119	-1	1	0	0	0.7474	43
FER	11.18	-1	-1	0	0	0.4126	43
NEB	0.537	-1	1	0	0	0.7474	43
FEB	4.534	-1	1	0	0	0.7474	43
Ex	0.3294	-0.5094	1	0	24.53	0.7474	43
IC	14.63	-1	-0.08194	0	0	0.5663	43
AbtCO2	327	-1	1	0	0	0.7474	43
VPL	207	-1	1	0	0	0.7474	43
TIR	0.1502	-1	1	0	0	0.7474	43
Otimização dos modelos das respostas para $X_2 = 0$							
Respostas	Valor ótimo	X_1^*	X_2	X_3^*	x_1^* (%)	x_2	x_3^* (%)
NER	1,099	-1	0	1	0	0,580	67,5
FER	11,08	-1	0	-1	0	0,580	18,5
NEB	0,446	-1	0	1	0	0,580	67,5
FEB	4,443	-1	0	1	0	0,580	67,5
Ex	0,3554	-0,7048	0	1	14,76	0,580	67,5
IC	13,03	-1	0	1	0	0,580	67,5
AbtCO2	330	-1	0	1	0	0,580	67,5
VPL	312	-1	0	1	0	0,580	67,5
TIR	0,1926	-1	0	1	0	0,580	67,5

Nota: * coordenadas encontradas pela otimização da resposta dentro das restrições $X_i = [-1 \ 1]$.

Os indicadores energéticos determinados como robustos (NER, NEB e FEB), o abatimento de emissões de CO₂ (AbtCO₂) e os indicadores econômicos (VPL e TIR), para o caso de teor de lipídeos de 43%, apresentaram valores ótimos nas coordenadas (-1; 1; 0), equivalente aos valores reais (0; 0,7474; 43%). Assim, a otimização indicou que essas respostas têm seu valor ótimo quando se designa todo o bagaço para a cogeração (variável manipulável dentro do empreendimento), e se tem uma eficiência máxima de biofixação.

Por sua vez, a intensidade de carbono apresentou um valor ótimo de 14,63 g CO_{2eq}/MJ em (0; 0,5663; 43). Assim, uma menor intensidade de carbono decorreu quando a eficiência de biofixação encontra-se praticamente no centro de X₂, e todo o bagaço é usado na cogeração, sendo a solução referente ao caso 5. Assim, ressalta-se que foi observado perspectivas opostas pelas respostas, referente ao abatimento total de emissões (AbtCO₂) e a intensidade de carbono dos produtos, que compõe a classe de indicadores ambientais. De todo modo, o indicador AbtCO₂ representa o maior potencial de descarbonização da biorefinaria, visto que incorpora os efeitos dos produtos nas cadeias à jusante, e também a maior geração de créditos de carbono. A IC pode ser um indicador de maior relevância dentro de esquemas de certificação. Neste sentido, o eventual estabelecimento de valores teto para a IC de produtos por parte de tais programas, tem uma propensão de influenciar a qualificação da biorefinaria. Vale por fim mencionar que os valores deste indicador são favoráveis mesmo no caso que se maximiza as emissões evitadas, cujo IC foi de 16,81 g CO_{2eq}/MJ, e representando uma IC competitiva frente às experiências de produção de biocombustíveis (Jeswani et al., 2020; Maranduba et al., 2016).

Por fim, a eficiência exergética apresentou um valor ótimo nas coordenadas reais (24,53%, 0,7474, 43%), indicando que vale a utilização de até cerca de 25% do bagaço para a produção de etanol 2G. Esta coordenada é interessante no que diz respeito à alocação do bagaço, considerando que outros trabalhos que consideraram o uso do bagaço para a hidrólise enzimática tendem a reportar uma escala de aproveitamento de 45 a 55% do material lignocelulósico (Palacios-Bereche et al., 2013; Albarelli et al., 2018). O dimensionamento de um sistema de hidrólise, portanto, seria superior ao recomendado para a biorefinaria arrojada, o que permitiria uma flexibilidade operacional. Ainda, a designação complementar de 75% do bagaço para a cogeração, permite um cenário tecnicamente menos arriscado na operação da biorefinaria, ao contemplar grande parte do bagaço disponível para

fins de queima, evitando-se assim complexidades relativas a uma maior composição de palha e torta lignina na biomassa sólida a ser utilizada como combustível.

Observando-se os pontos ótimos para o centro da eficiência de biofixação ($X_2 = 0$), as coordenadas ótimas das respostas convergiram para a maximização do teor de lipídeos. Portanto, o desenvolvimento de cepas de microalgas com capacidades relevantes de acumular lipídeos, tais como a possibilidades de espécies que atinjam 80% m/m de óleo (Nodooshan et al., 2018), de maneira confiável e sob grandes escalas, mantém-se como uma recomendação por parte da otimização realizada sobre os modelos de superfície de respostas. Em contrapartida, o FER apontou uma otimização para microalgas com 18,5% m/m de lipídeos, no extremo do domínio analisado para X_3 . Contudo, recomenda-se negligenciar este resultado devido à baixa robustez encontrada para o modelo deste indicador energético.

De modo geral, as respostas ótimas para $X_2 = 0$ encontraram-se na coordenada (0; 0,580; 67,5%), indicando assim o uso do bagaço para cogeração em vez da hidrólise enzimática. Novamente, como exceção, a eficiência exergética teve valor ótimo nas coordenadas reais (17,76%; 0,58; 67,5%). Em relação às superfícies analisadas para $X_3 = 0$, há uma recomendação de se utilizar menos bagaço para a hidrólise, ou seja, 17,76%, em vez de 25% encontrado anteriormente.

Por fim, a Tabela 57 demonstra as otimizações dentro do cubo estabelecido por $X_i = [-1 \ 1]$. A otimização mais geral indicou também, para a maioria dos indicadores, a designação do bagaço para a cogeração, a maximização da eficiência de biofixação, e do conteúdo lipídico das microalgas.

Tabela 57 – Otimização das superfícies de resposta dentro do domínio de $X_i = [-1 \ 1]$.

Respostas	Valor ótimo	X_1^*	X_2^*	X_3	x_1^* (%)	x_2^*	x_3^* (%)
NER	1.303	-1	1	1	0	0,747	67,5
FER	11.351	-1	-1	1	0	0,413	67,5
NEB	1.361	-1	1	1	0	0,747	67,5
FEB	5.358	-1	1	1	0	0,747	67,5
Ex	0.388	-0,5952	1	1	20,24	0,747	67,5
IC	12.99	1	-1	-1	100	0,413	18,5
AbtCO2	405	-1	1	1	0	0,747	67,5
VPL	447	-1	1	1	0	0,747	67,5
TIR	0.210	-1	1	1	0	0,747	67,5

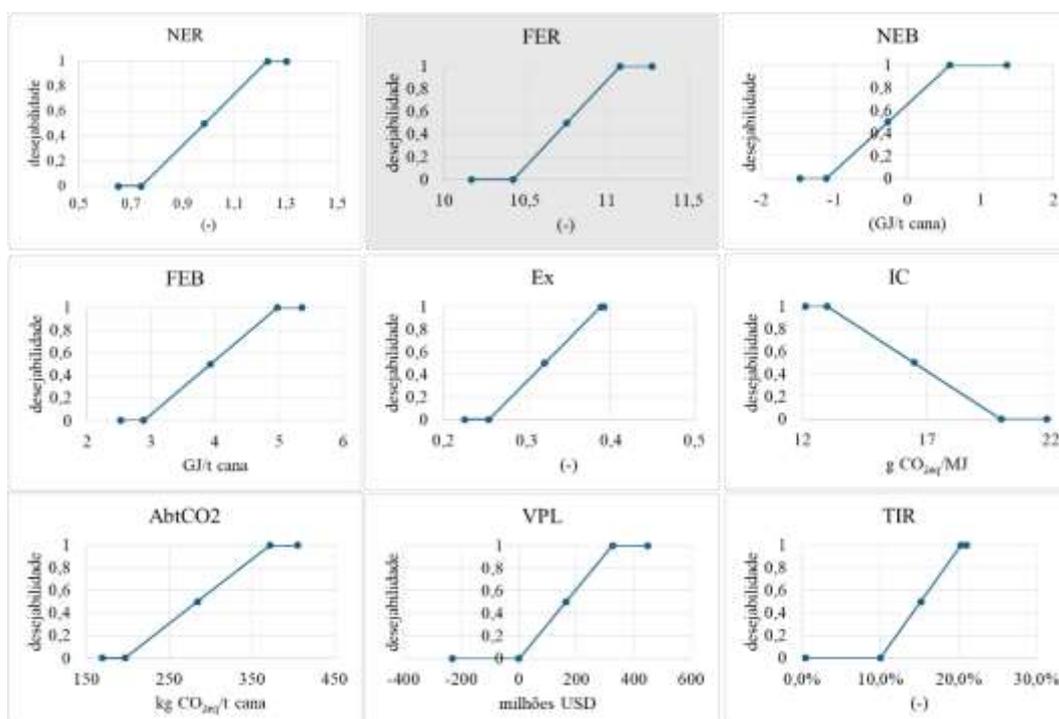
Nota: * coordenadas encontradas pela otimização da resposta dentro das restrições $X_i = [-1 \ 1]$.

Como exceção, a eficiência exergetica foi maximizada para um valor meio termo de x_1 (20,24%), em relação aos casos particulares de superfícies analisados. Assim, tendo-se como escopo a maximização da preservação da exergia por parte da biorefinaria, a designação de bagaço à hidrólise deve-se situar entre 18 e 25%, havendo um ponto ótimo em 20% para o caso particular de microalgas com 67,5% m/m de lipídeos e 0,747 de eficiência de biofixação. Por fim, o valor ótimo para a IC ocorreu quando se designa todo o bagaço para a hidrólise, havendo o potencial de se atingir 13 g CO_{2eq}/MJ para os produtos da biorefinaria arrojada.

5.3.2.3. Otimização através da desejabilidade global

5.3.2.3.1. Definição das funções desejabilidades individuais

As funções desejabilidades individuais efetivamente utilizadas na análise foram ilustradas na Figura 79, contendo as seguintes adaptações. Ressalta-se que o indicador FER foi descartado da análise por não apresentar robustez estatística.



Nota: O FER (destacado em cinza) foi negligenciado na construção da desejabilidade global devido à baixa robustez de seu modelo matemático.

Figura 79 - Panorama das desejabilidades individuais definidas para cada resposta.

Primeiramente, a resposta FER foi descartada da análise, devido a sua baixa precisão. Além disso, o peso de 5,9% do FER foi alocado ao indicador NER, visto que ambos dizem respeito a eficiências energéticas adimensionais. Para as respostas com o objetivo de se maximizar (NER, NEB, FEB, Ex, AbtCO₂, VPL e TIR), agregou-se uma margem de 10% sobre valor máximo observado, enquanto para a IC (objetivo de minimizar), subtraiu-se uma margem de 10%. Deste modo, todos os casos experimentais detiveram desejabilidades globais inferiores a 1,0, permitindo espaço para se encontrar coordenadas ótimas. Em especial, ao se otimizar a função objetivo da desejabilidade global foi possível convergir sempre para uma mesma coordenada ótima ao se partir de diferentes pontos iniciais.

5.3.2.3.2. Identificação dos cenários otimizados

As funções desejabilidades globais, considerando pesos uniformes para as classes em que se encontram os indicadores, bem como o caso em que os pesos foram arbitrados de maneira hierárquica, são apresentadas na Figura 80 ($X_3 = 0$, centro do teor de lipídeos) e na Figura 81 ($X_2 = 0$, centro da eficiência de biofixação).

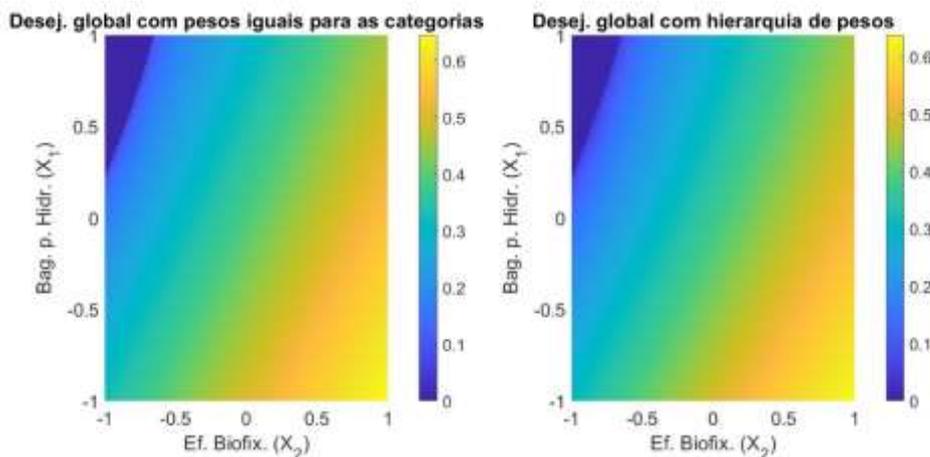


Figura 80 - Desejabilidade global no centro do teor de lipídeos ($X_3 = 0$).

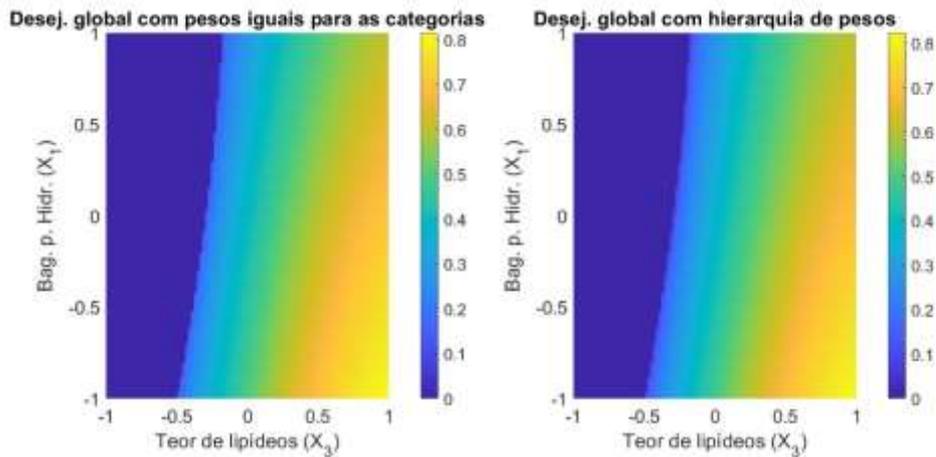


Figura 81 - Desejabilidade global no centro da eficiência de biofixação ($X_2 = 0$).

O comportamento da desejabilidade global foi similar, independentemente das duas formas de arbitragem de pesos. Assim, a performance geral do sistema demonstrou-se insensível à opinião dos pesquisadores. Em outras palavras, a depender das mudanças de critérios que podem ocorrer futuramente, por parte de demandas da sociedade, governos ou empreendedores, provavelmente não haveria alteração na performance do design proposto. A insensibilidade da desejabilidade global à arbitragem de pesos pode ter sua causa da convergência comum dos indicadores econômicos e energéticos para as mesmas coordenadas ótimas, conforme nas análises anteriormente descritas. A eficiência exérgica e a IC foram os poucos indicadores que convergiram para coordenadas ótimas diferentes. Em especial, dentre os indicadores ambientais (AbtCO₂ e IC), o abatimento de emissões acompanhou o sentido de otimização das respostas energéticas. A IC e a eficiência exérgica detêm um peso somado de 27%, sendo menor que o peso de 37,5% dentro da avaliação isonômica. De todo modo, essa diferença não foi suficiente para gerar uma mudança relevante no comportamento da função objetivo da desejabilidade global, como função da hierarquia atribuída aos indicadores.

Na Figura 80 observou-se que os maiores valores da desejabilidade encontram-se na direção de X_1 tendendo a -1 (uso do bagaço para cogeração), sendo favorecida para altas eficiências de biofixação. A desejabilidade colapsa para zero para baixas eficiências de biofixação e elevada designação de bagaço para a hidrólise, visto que esses cenários conduzem à inviabilidade econômica, pois o VPL

é menor que zero e a TIR é menor que 10% (ocorrência de desejabilidade(s) individual(ais) igual zero).

Por parte da Figura 81, observa-se que para valores de X_3 entre -0,50 e -0,23 (teor de lipídeos entre 30,7 e 37,3%), a desejabilidade global pode colapsar a zero, devido a inviabilidade econômica. Assim, o sistema é indesejável para cenários em que as microalgas consigam acumular lipídeos em um teor tão baixo quanto 30% m/m, principalmente devido ao colapso da viabilidade econômica do sistema, independentemente da eficiência de biofixação e da designação do bagaço,.

A Tabela 58 demonstra os resultados da otimização aplicada para a desejabilidade global, considerando as duas formas de atribuições de pesos para os indicadores. De maneira análoga às superfícies singulares discutidas anteriormente, as otimizações encontraram coordenadas próximas, reforçando a baixa sensibilidade da performance com relação aos critérios.

Tabela 58 – Coordenadas ótimas encontradas para as desejabilidades globais distinguidas pela forma de atribuição de pesos aos indicadores.

Pesos	Otimização no domínio do Doehlert (esfera)				Otimização no domínio extrapolado (cubo)			
	Desej. Global	X_1	X_2	X_3	Desej. Global	X_1	X_2	X_3
Uniformes por categoria	0,8495	-0,2344	0,6002	0,7647	0,9753	-1,0	1,0	1,0
Distintos por hierarquia	0,8531	-0,2358	0,6021	0,7628	0,9804	-1,0	1,0	1,0

Por fim, a Tabela 59 demonstra os resultados (obtidos da simulação e processamento de dados do Aspen Hysys, e obtidos pelos modelos de superfícies de respostas) dos indicadores dos casos ótimos e suas desejabilidades globais.

Mais especificamente, são apresentados o caso 10 do planejamento de Doehlert (experimento que atingiu a maior desejabilidade global real); as coordenadas ótimas obtidas da otimização da desejabilidade global, restrita ao domínio do planejamento de experimentos (esfera de raio de 1); e as coordenadas ótimas encontradas ao se permitir extrapolar o domínio do planejamento de experimentos (cubo), visto que as coordenadas fazem sentido físico, e permitem verificar coordenadas irrestritas com relação a designação do bagaço ($X_1 = -1$ e 1).

Tabela 59 - Indicadores e desejabilidade global de casos ótimos: valores observados e preditos.

	Simulados no Hysys			Preditos pelos modelos matemáticos		
	Melhor caso simulado (caso 10)	Otimização Doehlert (esfera)	Otimização extrapolada (cubo)	Melhor caso simulado (caso 10)	Otimização Doehlert (esfera)	Otimização extrapolada (cubo)
X₁	0,500	-0,236	-1,000	0,500	-0,236	-1,000
X₂	0,288	0,602	1,000	0,288	0,602	1,000
X₃	0,816	0,763	1,000	0,816	0,763	1,000
NER	1,12	1,14	1,27	1,08	1,16	1,30
FER	10,79	10,49	10,42	10,74	10,48	10,18
NEB	0,523	0,628	1,226	0,360	0,723	1,361
FEB	4,519	4,625	5,223	4,357	4,720	5,358
Ex	0,357	0,356	0,382	0,345	0,364	0,387
IC	13,490	13,914	12,670	14,555	13,951	13,050
AbtCO₂	338	348	395	329	355	405
VPL	296	300	456	242	305	447
TIR	0,185	0,180	0,215	0,170	0,182	0,210
Desej.Global	0,817	0,837	0,992	0,711	0,853	0,980

Nota: os resultados referem-se à otimização da desejabilidade global considerando a hierarquia de pesos. O valor do FER está apresentando de maneira meramente indicativa, não compondo desejabilidade global utilizada.

Primeiramente, observou-se que a otimização se orientou em direção aos limites do domínio para encontrar os pontos ótimos. Embora o caso ótimo simulado encontre-se no limite da esfera ($X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 = 1$), o método encontrou um outro ponto ótimo neste mesmo limite. Ao se tirar a restrição da esfera, expandindo a busca dentro do cubo imposto pelas variáveis, um ponto ótimo de maior desejabilidade foi encontrado no vértice, nas coordenadas (-1, 1, 1). A simulação destas coordenadas (teste de modelo) conseguiram efetivamente demonstrar desejabilidades globais ótimas, quando comparadas aos demais experimentos realizados. Em especial, o caso ótimo na esfera (desejabilidade global de 0,837) demonstrou-se melhor que o caso 10 (desejabilidade global de 0,817). Ao se avaliar os indicadores, o caso ótimo apresentou experimentalmente melhores valores de NER, NEB, FEB, AbtCO₂ e VPL; em contrapartida, os demais indicadores demonstram-se piores em uma comparação individual. De todo modo, a agregação dos indicadores dentro da desejabilidade global indicam o ponto (-0,236; 0,602; 0,763), equivalente às coordenadas reais (38,20%; 0,681; 61,7% m/m), como sendo o caso ótimo, e com validade estatística, já que está contido no domínio do planejamento de Doehlert. Assim, mesmo sem robustez estatística sobre a

qualidade da extrapolação, o modelo se mostrou assertivo, conforme demonstrado pela comparação com os resultados obtidos no Hysys.

Salienta-se ainda que o nível de incerteza conferido à desejabilidade global, ao se combinar os oito indicadores, ficou suficientemente baixo à ponto de que os resultados observados foram sistematicamente corroborados pelos resultados preditos dos modelos matemáticos.

5.3.2.3.3. Análise econômica probabilística e estocástica dos cenários otimizados

Os resultados da resiliência econômica dos casos ótimos, encontrados no domínio do planejamento de Doehlert e na extrapolação que abrange a flexibilidade na designação do bagaço, são apresentados na Tabela 60. De modo geral, os casos ótimos têm altas probabilidades de sucesso (62 a 87%) ao se considerar incertezas no CAPEX ou mesmo um processo estocástico na formação do processo do biodiesel.

Tabela 60 – Sumário de resultados da análise econômica probabilística e estocástica dos casos ótimos.

Otimização no domínio do Doehlert	Determinístico		Probabilístico			Estocástico		
	VPL	TIR	VPL	TIR	Prob. Sucesso	VPL	TIR	Prob. Sucesso
11 g/(m ² .d)	105	12,1%	137 (-156)	13,5% (7,6%)	82%	395 (-564)	14,1% (-7,6%)	62%
25 g/(m².d)	300	18,0%	313 (147)	19,2% (13,1%)	100%	578 (-278)	20,4% (-2,3%)	80%
Otimização no domínio extrapolado	VPL	TIR	VPL	TIR	Prob. Sucesso	VPL	TIR	Prob. Sucesso
11 g/(m ² .d)	241	14,4%	277 (-38)	16,1% (9,5%)	96%	597 (-523)	17% (-5,3%)	71%
25 g/(m².d)	456	21,5%	470 (300)	23% (16%)	100%	797 (-219)	24,5% (0,7%)	87%

Nota: Os valores de VPL e TIR indicados são suas respectivas médias e o valor entre parênteses é o CVaR_{5%}. A Prob. Sucesso é a probabilidade de se configurar um cenário com VPL > 0, considerando a taxa de desconto de 10%. Os casos marcados em negrito são os casos de referência, com produtividade de 25 g/(m².d).

A Figura 82 demonstra a distribuição estatística (análise probabilística) do VPL e TIR para as coordenadas reais (38,20%; 0,681; 61,7% m/m), referente à otimização realizada dentro do domínio esférico do planejamento de Doehlert.

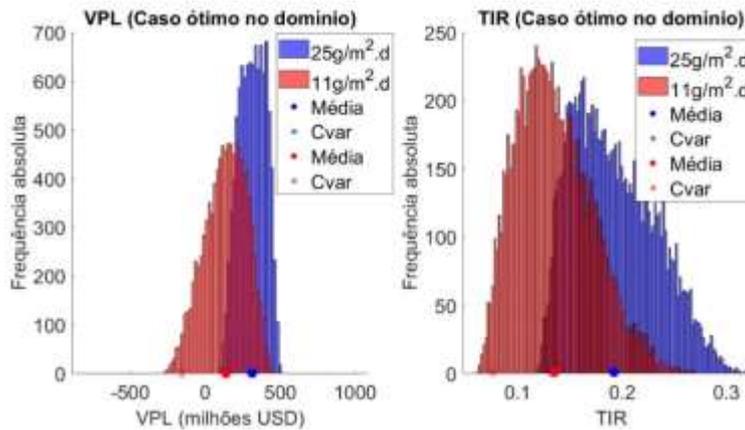


Figura 82 - Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio do Doehlert considerando a metodologia probabilística.

Assim, de maneira complementar à análise econômica, pode-se observar que o caso ótimo possui uma lucratividade média relevante, bem como $CVaR_{5\%}$ representativos, configurando um risco nulo ao projeto quando se tem uma produtividade de $25g/(m^2.d)$ para as microalgas. Mesmo num cenário adverso, no que se diz respeito à construção de uma área de cultivo para microalgas com produtividades de $11 g/(m^2.d)$, os histogramas demonstram probabilidade de sucesso favoráveis. Observando a TIR para este caso, obteve-se um $CVaR_{5\%}$ de 7,6%. Assim, o valor esperado, caso os 5% piores cenários decorram, permite uma taxa de retorno próxima à média da inflação brasileira. O acesso a linhas de crédito com taxas de juros competitivas poderia contribuir para a viabilidade econômica de tal projeto, dado todos os outros atributos energéticos e ambientais reportados anteriormente para esta biorefinaria. Não obstante, o caso ótimo do planejamento de experimentos é uma possibilidade virtual, visto que seria necessário estabelecer microalgas com a eficiência de biofixação de 68,1% e com teor de lipídeos de 61,7% m/m. Mesmo considerando resultados de cultivo de microalgas ricas em lipídeos em escala laboratorial (Nodooshan et al., 2018; Jain et al., 2019), há o desafio técnico de se conseguir atingir esta eficiência em escalas maiores, com microalgas geneticamente modificadas, e com um gerenciamento otimizado do ciclo e fases de cultivo (ex: *timing* da aplicação da privação de nitrogênio); desta maneira, seria necessário superar as experiências comumente implementadas que produzem a biomassa microalgal de forma estável e confiável (Barros et al., 2022; Dias et al., 2023). Ainda neste caso particular, a biorefinaria é incentivada a destinar

38,2% para a hidrólise enzimática, o que do ponto de vista de pesquisa e desenvolvimento seria um fomento para a produção de etanol lignocelulósico.

Por fim, além dos atributos ótimos encontrados para o caso do planejamento de experimentos, pode-se concluir que este caso detém resiliência econômica ao se considerar as incertezas do CAPEX. Ao se incorporar o processo estocástico no preço do biodiesel (Figura 83), a resiliência econômica fica comprometida, embora também decorra o aumento da lucratividade média do projeto.

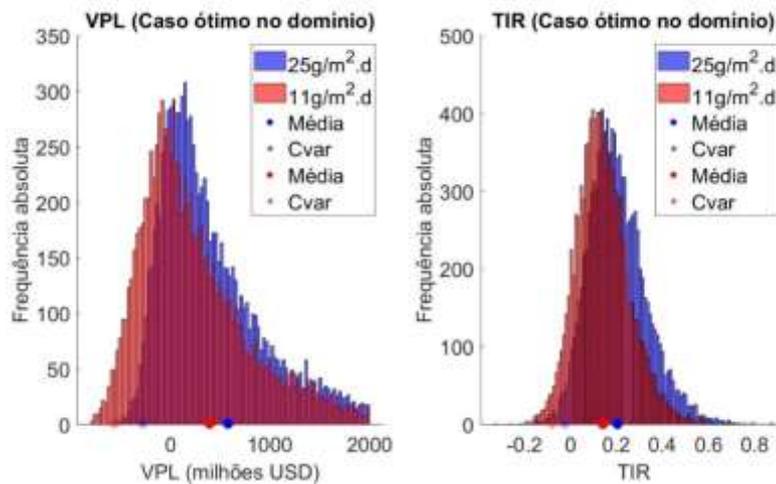


Figura 83 - Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio do Doehlert incorporando o processo estocástico.

A Figura 84 demonstra a distribuição estatística esperada para o VPL e TIR para as coordenadas reais (0%; 0,747; 67,5 %m), referente à otimização realizada no cubo, e considerando somente a incerteza do CAPEX na análise probabilística.

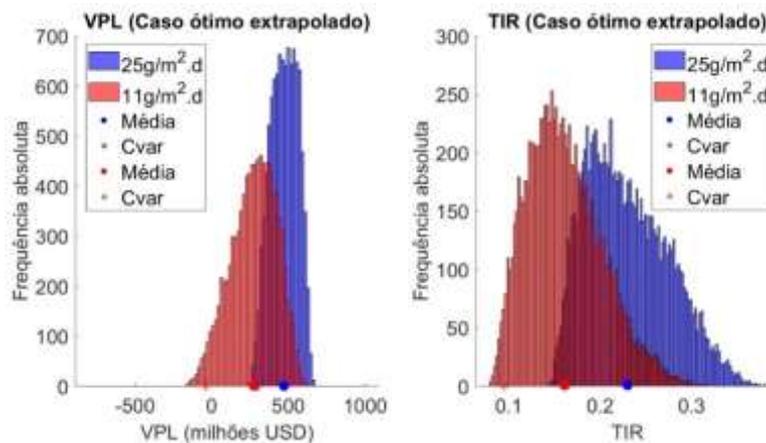


Figura 84 – Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio extrapolado considerando a metodologia probabilística.

Em geral, a coordenada ótima encontrada também apresenta uma elevada resiliência econômica, favorecida pela exploração de algas com elevada produtividade e alto conteúdo lipídico. Em comparação ao caso ótimo restrito ao domínio, a resiliência econômica também é favorecida no caso extrapolado, dado, por exemplo, um CVaR de 9,5% a.a. para a TIR, para a produtividade de 11 g/(m².d). O valor do CVaR é considerável, visto que já se encontra bem próximo da taxa de custo de oportunidade de capital de 10%, arbitrada como o mínimo necessário nas análises determinísticas. Assim, esse contexto demonstra que a biorefinaria é extremamente favorável, caso as barreiras tecnológicas na exploração da biomassa microalgal imponha baixas produtividades.

Finalmente, ao se incorporar a incerteza estocástica na análise (Figura 85), a TIR média do projeto situou-se entre 17 e 25%, demonstrando probabilidades de sucesso entre 70 e 80%.

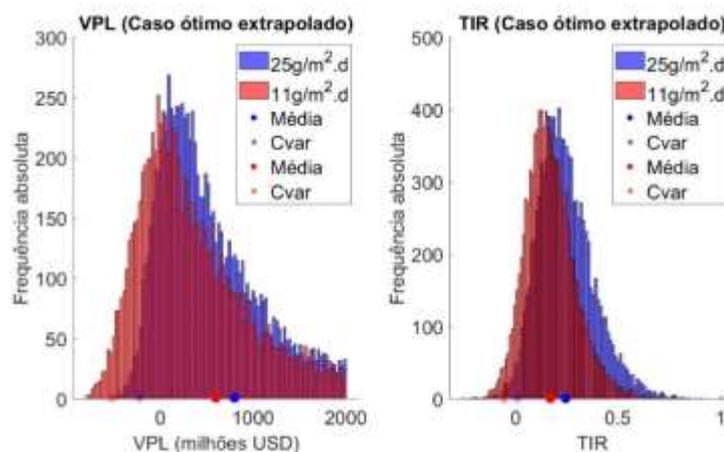


Figura 85 – Histogramas do VPL e TIR do caso ótimo no domínio extrapolado incorporando o processo estocástico.

Em suma, além do caso se consistir de uma biorefinaria com os atributos conciliados no planejamento de experimentos, o projeto detém uma resiliência econômica relevante.

5.3.3. Conclusão parcial sobre a viabilidade técnico-econômica

A biorrefinaria arrojada foi capaz de apresentar atributos sob o espectro 4E em ambos cenários particulares, quanto a designar todo o bagaço para a cogeração (caso 2) ou para a hidrólise (caso 5). Considerando o aspecto econômico, em que a questão ambiental foi valorada por créditos de carbono à 20 USD/t CO_{2eq}, a análise

determinística apontou para estes casos os valores de TIR em torno de 11 e 14%, respectivamente, resultados que são potencialmente superiores à biorefinaria avançada. Portanto, considerar a recuperação da palha e a tecnologia de hidrólise enzimática, além da exploração da biodigestão dos resíduos, favorecem os atributos econômicos e ambientais da biorefinaria.

Embora designar o bagaço para hidrólise tenha acarretado uma menor performance econômica, empreendedores do setor que pretendam incorporar o etanol de 2G sobre outras justificativas (ex: diversificação de portfólio, expansão tecnológica para explorar outros materiais lignocelulósicos, perspectivas de se aprimorar a margem de lucro para o etanol 2G) ainda são capazes de obter um retorno equiparável ao custo de oportunidade de capital de 10%. Em particular, caso a eficiência exergética esteja no escopo, o sistema pode ser dimensionado para comportar 25% do bagaço disponível nas usinas. Fora este caso singular, a performance global da planta tende a ser melhor quando todo o bagaço é designado para a cogeração. Por fim, a biorefinaria arrojada possui boa resiliência econômica, ao se considerar incertezas probabilísticas e processos estocásticos, havendo probabilidades de sucesso de 50% mesmo para casos de baixa produtividade de microalgas (11 g/(m².d)).

O estudo dos modelos matemáticos obtidos com o planejamento de experimentos (robustos e precisos, com exceção do FER, que tende a ser constante) indicaram a necessidade de o sistema ser capaz de desenvolver microalgas com teor de lipídeos de pelo menos 30% m/m, caso contrário o aspecto econômico fica prejudicado, embora a biorefinaria apresente ainda sustentabilidade e potencial de mitigação de emissões.

Por fim, foram indicadas condições operacionais de regiões isodesejáveis, como função da designação do bagaço e para valores de referências de teor lipídicos e eficiência de cultivo das microalgas. Ainda, as otimizações indicaram a preferência por designar todo o bagaço para cogeração, desenvolver cepas de microalgas com elevado conteúdo lipídico, e dimensionar sistemas de cultivo que favoreçam a eficiência de biofixação. Ressalta-se que este resultado pode mudar, conforme outras oportunidades, tal como a possibilidade de outros usos para o biogás – segundo o contexto de mercado e acesso a infraestruturas (Rocha, 2024) – , ou mesmo da qualificação técnica da palha para a hidrólise enzimática.

6. Conclusão

Este trabalho avaliou paulatinamente três configurações de biorefinarias, sob o espectro 4E, enfatizando combustíveis líquidos como produtos escopo do processo (BtL) e pautando-se na digestão anaeróbia de resíduos industriais e combustão de materiais lignocelulósicos como as tecnologias factíveis de implementação no curto e médio prazo. Abaixo são discutidas as conclusões relacionadas aos objetivos específicos.

Como resultado chave da caracterização da escala, a biorefinaria simples pode produzir entre 7,5 a 30 L biodiesel/t cana – conforme a designação de todo bagaço para a hidrólise ou cogeração, respectivamente –; a biorefinaria avançada produz 41 L biodiesel/t cana, resultante da produção e uso local do biogás para fins energéticos; e a biorefinaria arrojada pode produzir entre 48 e 56 L biodiesel/t cana devido à incorporação de carbono biogênico da palha na cogeração, conforme a designação de todo bagaço para hidrólise ou cogeração, respectivamente. Estes valores incorporam a limitação de se produzir microalgas com 37,5 %m/m de TAGs, com eficiência de biofixação de 58% (4 kg CO₂/kg microalgas secas), representando volumes de biocombustíveis adicionáveis sobre o rendimento de etanol 1G2G entre 75,5 e 94 L/t cana.

Os elevados dispêndios energéticos relacionados ao cultivo, secagem, e processamento das microalgas em biocombustíveis podem ser atendidos com excedentes energéticos vigentes do setor sucroalcooleiro, mas dependem da exploração do conteúdo energético em resíduos. Embora esse atributo não se mostrou atingível para a configuração mais simples, a biorefinaria avançada possui capacidade de mantê-lo se 13% do biogás for utilizado na cogeração, ou então 50% do bagaço (e todo o biogás) para este fim, permitindo a produção de etanol 2G. Por fim, a incorporação de 50% da palha do canavial na cogeração (biorefinaria arrojada) permite manter a autossuficiência energética em qualquer cenário.

Os principais fluxos exergéticos foram quantificados para as biorefinarias. Em geral, a exergia não-aproveitada (destaque para os resíduos das microalgas, ou mesmo para o liquor de pentoses e torta de lignina ao se considerar resíduos da hidrólise do bagaço) deve ser explorada, visto que tais fluxos exergéticos têm relevância perante as irreversibilidades intrínsecas nos subsistemas. Para tanto, a

digestão anaeróbia (54% de eficiência exergética) foi capaz de preservar a exergia (principalmente química) de resíduos (restos das microalgas, vinhaça e torta filtro) em biogás. Assim, o acoplamento dos módulos tecnológicos para configurar a biorefinaria avançada, em relação a uma planta padrão de etanol, permitiu aumentar a eficiência exergética total em 3,6%.

Os indicadores 4E foram calculados para as três configurações. A biorefinaria simples possui potencial de sustentabilidade limitado (encontrou-se a recomendação de se utilizar 50% do bagaço para se ter FER maior que 1,0), quando comparada as razões energéticas com outras matérias-primas utilizadas com o biodiesel 2G (FER em torno de 5,0); ainda, o uso de gás natural implica inviabilidade econômica, em uma análise preliminar. As biorefinarias avançada e os casos de biorrefinaria arrojada possuem potencial sob todo espectro 4E, conforme a comparação dos seguintes indicadores intensivos: as razões energéticas (FER de 11) e intensidades de carbono dos produtos (ex: 15,75 gCO₂/MJ para avançada) foram similares a usinas modernas de etanol de cana (FER de 12); há melhor exploração da exergia ao se incorporar a biodigestão de resíduos; e os projetos foram economicamente viáveis para casos de referência, apresentando TIR entre 11,7 e 14,1%. Ainda, na avaliação econômica, as biorefinarias podem ter sua viabilidade incrementada através de políticas públicas de incentivos fiscais ou de linhas de crédito de baixo juro para desonerar o CAPEX dos projetos. Por fim, o Planejamento Composto Central forneceu modelos robustos e precisos para se determinar respostas da biorefinaria simples, identificando-se somente a designação de bagaço para a hidrólise ou cogeração como uma variável crítica, por mérito estatístico. Analogamente, o Planejamento de Doehlert produziu modelos válidos para a biorefinaria arrojada (com exceção do FER), sendo identificadas relevância estatística para as duas variáveis adicionalmente analisadas: teor de lipídeos e eficiência de biofixação. Em especial, os efeitos do teor de lipídeos promovem maiores variações sobre as respostas avaliadas, indicando a importância de se desenvolver cultivo de cepas microalgas adequadas para a acumulação de lipídeos saponificáveis, e de forma confiável para grandes escalas.

Quanto às otimizações dentro do domínio estabelecido pelas variáveis analisadas no planejamento de experimentos, encontrou-se que a performance energética, econômica e ambiental das biorefinarias (simples e arrojada) foi favorecida quando se designa todo o bagaço para cogeração e se negligencia a

hidrólise enzimática. Para a biorefinaria simples, a eficiência exergética foi otimizada ao designar 6,6% do bagaço para a hidrólise, e entre 15-25% para a biorefinaria arrojada. Assim, dentro do escopo de se produzir biodiesel 3G e diversificar o portfólio com etanol 2G, o setor pode escalar a hidrólise enzimática para comportar até 25% do bagaço localmente disponível. Ressalta-se que esta conclusão negligencia a possibilidade de se utilizar a palha ou de se adquirir materiais lignocelulósicos de terceiros para a produção de etanol 2G das hexoses.

A avaliação econômica probabilística demonstrou que a biorefinaria avançada detém resiliência econômica, com uma probabilidade de VPL maior que zero de 88% para casos de elevada produtividade (25 g/(m².d)), verificando-se CVaR_{5%} da TIR de 8,9%. A avaliação estocástica, todavia, reduz a chance de sucesso econômico para 62%, ressaltando que ferramentas de proteção de preços ou opções reais podem contribuir para elevar a performance econômica, além do aumento estrutural no preço dos créditos de carbono vislumbrados no longo prazo. Para a biorefinaria arrojada, obteve-se probabilidades superiores a 60% (caso de designação de bagaço para a hidrólise) para a produtividade de referência, destacando-se que o uso da palha na cogeração, e como fonte de carbono biogênico, proporciona vantagens econômicas. Por fim, a resiliência econômica dos casos ótimos da biorefinaria arrojada viabilizam o uso de microalgas com produtividades de 11 g/(m².d), contudo requerem a factibilidade técnica de se conseguir microalgas com teor de lipídeos elevados e sistemas de cultivo de alta eficiência.

Na análise multicritério da biorefinaria arrojada, identificou-se que a performance do sistema é insensível quanto à arbitragem de pesos investigados, conferindo estabilidade na sua performance caso a sociedade altere sua percepção quantitativa sobre os indicadores 4E. De todo modo, aliando-se os nove indicadores 4E através da desejabilidade global, mapeou-se a desejabilidade para casos de referência no centro da eficiência de biofixação e no centro do teor de lipídeos disponível para microalgas. Basicamente, quanto maior o teor de lipídeos das microalgas, maior a tolerância em se desenvolver o projeto em torno da produção de etanol 2G. Em especial, microalgas com teor de lipídeos menor que 30% m/m implicaram desejabilidade zero, devido à inviabilidade econômica (TIR < 10%). O resultado é relevante, pois, caso este nível de macronutriente não seja atingível em escala menores, sob um cultivo confiável, a produção de biodiesel 3G é contraproducente, requerendo incentivos econômicos para se viabilizar. Por fim, a

otimização da desejabilidade global indicou a produção de microalgas com alto teor de lipídeos, elevada eficiência de biofixação, e de se utilizar o bagaço na cogeração.

Assim, conclui-se que existem boas perspectivas para o setor sucroalcooleiro promover pesquisa e desenvolvimento para a produção em larga escala de biocombustíveis derivados de microalgas. Para tanto, o desenvolvimento da experiência com a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, bem como diálogos com outros setores que lidam com biomassa microalgal e seu processamento em bioprodutos, são pontos cruciais para se mitigar as barreiras tecnológicas e econômicas. Desta maneira, o setor pode incrementar a eficiência global das usinas existentes, além de adentrar no mercado de biodiesel através da introdução competitiva de biocombustíveis na matriz energética. Assim, a sinergia pode contribuir para a descarbonização sustentável do setor de transportes no Brasil.

Como sugestão de trabalhos futuros, propõem-se:

- Mapear empresas e instituições de ciência e tecnologia (ICTs) no Brasil que possuam dados experimentais de microalgas, com os quais pode-se mensurar a performance teórica das biorefinarias através dos modelos criados por Planejamento de Experimentos;
- Validar experimentalmente os resultados da simulação sobre cultivo e processamento de microalgas, considerando condições e recursos verossímeis com a realidade da indústria, a fim de se identificar gargalos técnicos acerca da confiabilidade de produção e composição da biomassa em grandes escalas, bem como da performance dos sistemas com fontes de CO₂ e energia disponibilizáveis pelo setor;
- Identificar áreas não-aráveis dentro do canavial ou nas proximidades do âmbito industrial das usinas, que sejam favoráveis à implementação de sistemas de cultivo de microalgas;
- Incorporar na modelagem e na avaliação restrições quanto à área disponível para o cultivo de microalgas, permitindo realizar uma avaliação 4E considerando limitações de recursos e o objetivo de se otimizar suas alocações, bem como a escala de módulos tecnológicos;
- Determinar o custo exergético de fluxos físicos relevantes, através de metodologias já estabelecidas para o tratamento dos fluxos exergéticos pertinentes aos subsistemas de escopos diversos, e realizar uma avaliação exergoeconômica;
- Considerar outras finalidades do biogás (purificação e injeção em rede de gás, uso de sistemas de cogeração mais eficientes, atendimento de demandas térmicas de terceiros), de forma a avaliar os impactos 4E que tais usos venham a compor à performance do sistema global;
- Expandir o uso da metodologia desenvolvida para outras rotas tecnológicas de processamento de microalgas, tal como a rota úmida ou termoquímica, que viabilize a produção de biocombustíveis ou produtos com especificações técnicas diversas daquelas do biodiesel à base de ésteres.

7. Referências Bibliográficas

ABSOLAR. Mercado de energia solar no Brasil. *Portal Solar*, 2024. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/mercado-de-energia-solar-no-brasil.html>. Acesso em: 09 ago. 2024.

AGARWAL, N. K. et al. Anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production and digestate valorization. *Chemosphere*, v. 295, p. 133893, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133893>.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP n. 907 de 2022. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP n. 758, de 23 de novembro de 2018. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52003440/do1-2018-11-27-resolucao-n-758-de-23-de-novembro-de-2018-52003305.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Crédito de descarbonização (CBIO). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio/credito-de-descarbonizacao-cbio>. 2024. Acesso em: 05 jan. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Documentos e resultados de leilões de biodiesel. 2024a. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/leiloes-biodiesel/documentos-resultados-leiloes-biodiesel>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biodiesel. 2024b. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>.

AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 584-593, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.09.018.

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; ENSINAS, A. V.; MARÉCHAL, F.; COCERO, M. J.; MEIRELES, M. A. A. Comparison of extraction techniques for product diversification in a supercritical water gasification-based sugarcane-wet microalgae biorefinery: thermoeconomic and environmental analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 201, p. 697-705, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.137.

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. DOI: 10.1016/j.renene.2016.09.035.

ALMEIDA, G. A. P.; FERREIRA, M. A.; SILVA, J. L.; CHAGAS, J. C. C.; VÉRAS, A. S. C.; BARROS, L. J. A.; ALMEIDA, G. L. P. Sugarcane bagasse as exclusive roughage for dairy cows in smallholder livestock system. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, v. 31, n. 3, p. 379-385, 2018. DOI: 10.5713/ajas.17.0205.

ALVES, D. G.; ABDALLA, M. F.; LIMA, A. Aplicação da torta de filtro como adubo em canaviais. In: ENCONTRO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AGROINDUSTRIAIS, 2019, Uberaba. Anais... Uberaba: Universidade de Uberaba, 2019. Disponível em: <http://dspace.uniube.br:8080/jspui/handle/123456789/877>. Acesso em: 09 ago. 2024.

AMARO, H. M.; GUEDES, A. C.; MALCATA, F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. *Applied Energy*, v. 88, p. 3402-3410, 2011. DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.12.014.

APOSTOLAKOU, A.A.; KOOKOS, I.K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K.C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 7-8, p. 1023-1031. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.017>.

AQUINO, G. S. de; MEDINA, C. de C.; COSTA, D. C. da; SHAHAB, M.; SANTIAGO, A. D. Sugarcane straw management and its impact on production and development of ratoons. *Industrial Crops and Products*, v. 102, p. 58-64, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.028>.

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> >.

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 Bicomcombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

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> >.

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: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.12.008>.

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> >.

B3. Crédito de Descarbonização (CBIO). 2024. Disponível em: https://www.b3.com.br/pt_br/b3/sustentabilidade/produtos-e-servicos-esg/credito-de-descarbonizacao-cbio/. Acesso em: 09 ago. 2024.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). *De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar*. 2013. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/4283/1/BS41-De%20promessa%20a%20realidade_como%20o%20etanol%20celul%20sico%20pode%20revolucionar%20a%20ind%20ustria%20da%20cana-de-a%20a%27%20bacar.pdf. Acesso em: 12 ago. 2024.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). *Gás para o desenvolvimento*. 2020. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/publicacoes/relatorios/gas-para-o-desenvolvimento>.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). *Gás para o desenvolvimento: gás e desenvolvimento: perspectivas de oferta e demanda de gás natural do Brasil*. Rio de Janeiro: BNDES, 2021. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/20581/1/Relatorio_Gas_Desenvolvimento%20Final.pdf. Acesso em: 12 ago. 2024.

BARROS, R. et al. Biogas production from microalgal biomass produced in the tertiary treatment of urban wastewater: assessment of season variations. *Energies*, v. 15, p. 5713, 2022. DOI: 10.3390/en15155713.

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> >.

BECHO, R. F. B. *Potencial do aproveitamento energético de subprodutos do cultivo de cana de açúcar: uma análise técnico-ambiental*. 2023.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

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> >.

BRASIL. Brasil bate recorde de expansão da energia solar em 2023. *Ministério de Minas e Energia*, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-bate-recorde-de-expansao-da-energia-solar-em-2023>. Acesso em: 26 dez. 2023.

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. *Dispõe sobre o programa de incentivos ao desenvolvimento de energia solar e dá outras providências*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 27 dez. 2017. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2017/Lei/L13576.htm. Acesso em: 09 ago. 2024.

BRITO, T. L. F.; GALVÃO, C.; FONSECA, A. F.; COSTA, H. K. M.; SANTOS, E. M. de. A review of gas-to-wire (GtW) projects worldwide: state-of-art and developments. *Energy Policy*, v. 163, art. 112859, 2022. DOI: 10.1016/j.enpol.2022.112859.

BROWNBRIDGE, G. et al. The future viability of algae-derived biodiesel under economic and technical uncertainties. *Bioresource Technology*, v. 151, p. 166-173, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.062>.

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> >.

CÂMARA DE COMERCIALIZAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA (CCEE). *Relatórios Mensais*. 2024. Disponível em: <https://www.ccee.org.br/web/guest/mensal>.

CANILHA, L. et al. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 2012, p. 989572, 2012. DOI:

10.1155/2012/989572. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2012/989572>. Acesso em: 09 ago. 2024.

CARDOSO, T. F.; CAVALLETTI, O.; CHAGAS, M. F.; MORAIS, E. R.; CARVALHO, J. L. N.; FRANCO, H. C. J.; GALDOS, M. V.; SCARPARE, F. V.; BRAUNBECK, O. A.; CORTEZ, L. A. B.; BONOMI, A. Technical and economic assessment of trash recovery in the sugarcane bioenergy production system. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, v. 70, n. 5, p. 321-328, Oct. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-90162013000500010>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

CARVALHO, D. J. et al. Assessment of the self-sustained energy generation of an integrated first and second generation ethanol production from sugarcane through the characterization of the hydrolysis process residues. *Energy Conversion and Management*, v. 203, p. 112267, 1 jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112267>. Acesso em: 09 ago. 2024.

CARVALHO, D. J.; VEIGA, J. P. S.; BIZZO, W. A. Analysis of energy consumption in three systems for collecting sugarcane straw for use in power generation. *Energy*, v. 119, p. 178-187, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.067>. Acesso em: 09 ago. 2024.

CASTIÑEIRAS-FILHO, S. L. P. MATLAB_code_CastiñeirasFilho_thesis. 2024. Disponível em: https://github.com/sorig09/MATLAB_code_CastineirasFilho_thesis

CASTINEIRAS-FILHO, S. L. P. *Potencial de integração da produção de biodiesel derivado de microalgas à indústria sucroalcooleira no Brasil: análise termodinâmica e ambiental*. 2020. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.48687>

CASTIÑEIRAS-FILHO, S. L. P.; PRADELLE, F. Modeling of microalgal biodiesel production integrated to a sugarcane ethanol plant: Energy and exergy efficiencies and environmental impacts due to trade-offs in the usage of bagasse in the Brazilian context. *Journal of Cleaner Production*, v. 395, art. 136461, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136461>.

CASTIÑEIRAS-FILHO, S. L. P.; PRADELLE, F. Modelling of a Brazilian ethanol plant: impact of the bagasse use and the ethanol dehydration on energy efficiency and sustainability. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 42, p. 568, 2020. DOI: 10.1007/s40430-020-02653-3.

CAVALCANTI, E. J. C.; et al. Energy, exergy and exergoenvironmental analyses of a sugarcane bagasse power cogeneration system. *Energy Conversion and Management*, v. 222, art. 113232, 2020. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113232.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). *Indicador Etanol*. 2024 Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>.

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> >.

CHISTI, Y. 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> >.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.005>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

CIBiogas. Biogasmap. 2023. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiNDZiYTYyNGQtYzliYS00NTMyLTk1Y2EtOWZmZjE4OTgwY2VklwidCI6ImMzOTg3Zml3LTQ5ODMtNDA2Ny1iMTQ2LTc3MGU5MWE4NGViNSJ9>.

COELHO, R. et al. Techno-economic assessment of heterotrophic microalgae biodiesel production integrated with a sugarcane bio-refinery. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v. 15, p. 416-429, 2020. DOI: 10.1002/bbb.2174.

COLLET, P.; HÉLIAS, A.; LARDON, L.; RAS, M.; GOY, R.-A.; STEYER, J.-P. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 1, p. 207-214, jan. 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.154. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.154>.

COMEXSTAT. Importações e exportações gerais. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. 2024. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>.

COSTA, I. G.; VARGAS, J. V. C.; BALMANT, W.; RAMOS, L. P.; ZANDONÁ FILHO, A.; TAHER, D. M.; MARIANO, A. B.; YAMAMOTO, C. I.; CONCEIÇÃO, D.; KAVA, V. M. Microalgae-derived green diesel. *Chemical Engineering & Technology*, [s. l.], 10 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.202100647>.

CULTIVAR. Chega de fake news sobre biodiesel. *Revista Cultivar*, 2023. Disponível em: <https://revistacultivar.com.br/artigos/chega-de-fake-news-sobre-biodiesel>. Acesso em: 12 ago. 2024.

DAVIS, R.; ADEN, A.; PIENKOS, P. T. *Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production*. *Applied Energy*, v. 88, n. 10, p. 3524-3531, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.018>.

DEBOWSKI, M.; ŚWICA, I.; KAZIMIEROWICZ, J.; ZIELIŃSKI, M. Large scale microalgae biofuel technology—development perspectives in light of the barriers and limitations. *Energies*, v. 16, n. 1, p. 81, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en16010081>.

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, F. G.; VARGAS, J. V. C.; MARTINS, L. S.; ROSA, M. P.; BALMANT, W.; MARIANO, A. B.; PARISE, J. A. R.; ORDONEZ, J. C.; KAVA, V. M. Modeling, simulation, and optimization of hydrogen production from

microalgae in compact photobioreactors. *Algal Research*, v. 71, p. 103065, abr. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103065>.

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> >.

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. S. et al. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogenerations systems. *Energy*, v. 36, n. 6, p. 3691-3703, 2011. DOI: 10.1016/j.energy.2010.09.024.

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.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. *Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development*. 2. ed. Elsevier, 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), Balanço 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>>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço energético nacional 2023. *EPE*, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>. Acesso em: 09 ago. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Investimentos, custos e oportunidades para o biometano no Brasil 2024-2033*. Nota Técnica EPE, n. 05/2023. Empresa de Pesquisa Energética, 2023. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-783/NT-EPE-DPG-SDB-2023-05_Investimentos_Custos_O_e_M_Bios_2024-2033.pdf.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Panorama de Biometano*. Rio de Janeiro: EPE, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-781/Panorama%20de%20Biometano.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2031*. 2022. Available at:

<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2031>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Plano Indicativo de Gasodutos de Transporte*. 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-indicativo-de-gasodutos-de-transporte-pig>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *WebMap EPE*. 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/webmap-epe>. Acesso em: 02 fev. 2024.

EPBR. Cocal inicia construção de segunda planta de biometano de resíduos de cana no Oeste Paulista. 2023. Disponível em: <https://epbr.com.br/cocal-inicia-construcao-de-segunda-planta-de-biometano-de-residuos-de-cana-no-oeste-paulista/>.

EUROPEAN COMMISSION. Memo: Commission welcomes the adoption of the new Renewable Energy Directive. *European Commission*, Bruxelas, 2012. Disponível em: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_12_787. Acesso em: [data de acesso].

FUESS, L. T. et al. Designing full-scale biodigestion plants for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: How phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? *Chemical Engineering Research and Design*, v. 119, p. 209-220, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.01.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.023>.

FURLAN, F. F. et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers & Chemical Engineering*, v. 43, p. 1-9, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.04.002.

FURTADO, L. A. *Análise técnica, econômica e ambiental de usinas termelétricas alimentadas por biomassa residual operando com ciclos combinados híbridos*. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/65845/65845.PDF>

GAZETA DIGITAL. Com 100% da frota movida a biodiesel, fazenda de MT se torna modelo em produção sustentável. *Gazeta Digital*, 2024. Disponível em: <https://www.gazetadigital.com.br/editorias/economia/com-100-da-frota-movida-a-biodiesel-fazenda-de-mt-se-torna-modelo-em-producao-sustentavel/776560>. Acesso em: 12 ago. 2024.

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> >.

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>>.

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

HALL, C. et al. What is the minimum EROI that a sustainable society must have? *Energies*, v. 2, p. 25-47, 2009. DOI: 10.3390/en20100025.

HEO, H. Y.; HEO, S.; LEE, J. H. Comparative techno-economic analysis of transesterification technologies for microalgal biodiesel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 40, p. 18772-18779, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03235>.

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> >.

HOFFMAN, J.; PATE, R. C.; DRENNEN, T.; QUINN, J. C. Techno-economic assessment of open microalgae production systems. *Algal Research*, v. 23, p. 51-57, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.01.005>.

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> >.

ILLMAN, A. M.; SCRAGG, A. H.; SHALES, S. W. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 27, n. 8, p. 631-635, 1 nov. 2000. DOI: 10.1016/S0141-0229(00)00266-0.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution*

to the IPCC Fifth Assessment Report. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *Net zero by 2050*. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Produção de biocombustíveis por país, região e tipo de combustível (2016-2022). IEA, 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/biofuel-production-by-country-region-and-fuel-type-2016-2022>. Acesso em: 09 ago. 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *The role of critical minerals in clean energy transitions*. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>. Acesso em: 13 ago. 2024.

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> >.

JANKE, L. et al. Improving anaerobic digestion of sugarcane straw for methane production: Combined benefits of mechanical and sodium hydroxide pretreatment for process designing. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 378-389, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.083>.

JANKE, L.; LEITE, A.; NIKOLAUSZ, M.; SCHMIDT, T.; LIEBETRAU, J.; NELLES, M.; STINNER, W. *Biogas Production from Sugarcane Waste: Assessment on Kinetic Challenges for Process Designing*. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 16, n. 9, p. 20685-20703, 2015. DOI: [10.3390/ijms160920685](https://doi.org/10.3390/ijms160920685).

JANKE, L.; WEINRICH, S.; LEITE, A. F.; STRÄUBER, H.; NIKOLAUSZ, M.; NELLES, M.; STINNER, W. Pre-treatment of filter cake for anaerobic digestion in sugarcane biorefineries: Assessment of batch versus semi-continuous experiments. *Renewable Energy*, v. 143, p. 1416-1426, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.029>.

JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, [S.l.], v. 476, n. 2243, p. 20200351, nov. 2020. DOI: [10.1098/rspa.2020.0351](https://doi.org/10.1098/rspa.2020.0351). Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7735313/>. Acesso em: 09 ago. 2024.

KAMAHARA, H. et al. Improvement potential for net energy balance of biodiesel derived from palm oil: a case study from Indonesian practice. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 12, p. 1818-1824, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.07.014>.

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> >.

KLEIN, B.C. et al. Low carbon biofuels and the New Brazilian National Biofuel Policy (RenovaBio): a case study for sugarcane mills and integrated sugarcane-microalgae biorefineries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 115, Article 109365, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109365.

KOTAS, T. J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. London: Butterworth, 2012.

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>>.

KOWALSKI, Z. et al. Second-generation biofuel production from the organic fraction of municipal solid waste. *Frontiers in Energy Research*, v. 10, p. 919415, 24 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.919415>.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. d. *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*. Brasília: Embrapa Suínos e Aves, 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1108617/fundamentos-da-digestao-anaerobia-purificacao-do-biogas-uso-e-tratamento-do-digestato>

LAGE, S. et al. Algal biomass from wastewater and flue gases as a source of bioenergy. *Energies*, v. 11, p. 664, 2018. DOI: 10.3390/en11030664.

LEITE, M. A. H.; BASTIAN-PINTO, C. de L.; DIAS, A. de O.; PRADELLE, F.; CASTIÑEIRAS-FILHO, S. L. P.; FRUTUOSO, L. F. M.; FERNÁNDEZ y FERNÁNDEZ, E. Investment decision of photovoltaic projects based on stochastic modelling of solar irradiation and shortfall penalties foreseen in centralized-generation auction's contracts. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 44, art. 608, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40430-022-03775-4>.

LEITE, R. C. D. C. *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil*, Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Energéticos, 2009.

LIMA, B. V. de M. *Produção de biogás a partir de vinhaça 1° e 2° geração e licor de pentoses em sistemas de 1 e 2 fases* [recurso eletrônico]. 2020. 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1157957>. Acesso em: 09 ago. 2024.

LIU, X.; KWON, H.; WANG, M.; O'CONNOR, D. Life cycle greenhouse gas emissions of Brazilian sugar cane ethanol evaluated with the GREET model using data submitted to RenovaBio. *Environmental Science & Technology*, v. 57, n. 32, p. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01956>. Acesso em: 09 ago. 2024.

LONGATI, A. A.; LINO, A. R. A.; GIORDANO, R. C.; FURLAN, F. F.; CRUZ, A. J. G. Biogas production from anaerobic digestion of vinasse in sugarcane biorefinery: A techno-economic and environmental analysis. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, p. 4573–4591, 2020. DOI: 10.1007/s12649-019-00734-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00734-6>.

LOZANO, M. A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. *Energy*, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.

MACEDO, I. C. Situação atual e perspectivas do etanol. *Estudos Avançados*, v. 21, n. 59, p. 59-78, abr. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-40142007000100012>. Acesso em: 09 ago. 2024.

MACEDO, I. C.; SEABRA, J. E. A.; SILVA, J. E. A. R. Greenhouse gas emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 7, p. 582-595, 2008. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.12.006.

MAKOWSKI, T. Natural Gas Is a Fossil Fuel, but the EU Will Count it as a Green Investment – Here's Why. *The Conversation UK*, 2022. Disponível em: <https://theconversation.com/natural-gas-is-a-fossil-fuel-but-the-eu-will-count-it-as-a-green-investment-heres-why-175867>. Acesso em: 16 jan. 2023.

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> >.

MARANDUBA, H. L. et al. 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> >.

MARIANO, A. P.; DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CUNHA, M. P.; BONOMI, A.; MACIEL FILHO, R. Utilization of pentoses from sugarcane biomass: Techno-economics of biogas vs. butanol production. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 390-399, ago. 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.052>.

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> >.

MARTINOPOULOS, G. et al. A comparative review of heating systems in EU countries, based on efficiency and fuel cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 90, p. 687-699, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.060.

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> >.

MAYER, F. D.; BRONDANI, M.; CARRILLO, M. C. V.; HOFFMANN, R.; LORA, E. E. S. Revisiting energy efficiency, renewability, and sustainability indicators in biofuels life cycle: Analysis and standardization proposal. *Journal of Cleaner Production*, v. 252, art. 119850, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119850>.

MAYER, F.D. et al. Environmental and energy assessment of small scale ethanol fuel production. *Energy & Fuels*, v. 29, p. 6704-6716, 2015. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01358.

MENEZES, R. S. C. de. *Termodinâmica e o uso eficiente de recursos: análise energética de uma biorrefinadora de cana de açúcar*. 2015. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015. Disponível em: https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=3537645

METHANOL INSTITUTE. Carbon footprint of methanol. 2022. Disponível em: https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2022/01/CARBON-FOOTPRINT-OF-METHANOL-PAPER_1-31-22.pdf. Acesso em: 21 mai. 2024.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). *Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural: janeiro de 2024*. Brasília, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/publicacoes-1/boletim-mensal-de-acompanhamento-da-industria-de-gas-natural/2024/01-boletim-de-acompanhamento-da-industria-de-gas-natural-janeiro-de-2024.pdf/view>. Acesso em: 13 ago. 2024.

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.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 888-903, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>.

MOREIRA, J. M. L. et al. Sustainability deterioration of electricity generation in Brazil. *Energy Policy*, v. 87, p. 334-346, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.09.021>.

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> >.

MOTA, G. F. et al. Biodiesel production from microalgae using lipase-based catalysts: Current challenges and prospects. *Algal Research*, v. 62, p. 102616, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102616>.

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> >.

NODOOSHAN, K.G.; MORAGA, R. J.; CHEN, S.-J. G.; NGUYEN, C.; WANG, Z.; MOHSENI, S. Environmental and economic optimization of algal biofuel supply chain with multiple technological pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 20, p. 6910–6925, 2 maio 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02956>.

NOVACANA. Aspectos do plantio da cana-de-açúcar. 2024. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/aspectos-plantio-cana-de-acucar>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

OKUNO, F. M.; CARDOSO, T. de F.; DUFT, D. G.; LUCINO, A. C. dos S.; NEVES, J. L. M.; SOARES, C. C. dos S. P.; LEAL, M. R. L. Technical and economic parameters of sugarcane straw recovery: baling and integral harvesting. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 930–943, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10058-5>.

OLIVEIRA, C. Y. B. et al. An overview on microalgae as renewable resources for meeting sustainable development goals. *Journal of Environmental Management*, v. 320, p. 115897, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115897>.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. 2024. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em 12 fev. 2024.

ORPLANA. Renovabio: Geração de CBIOS. Audiência Pública de 14 de outubro de 2021. 2021. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/capadr/apresentacoes-em-eventos/eventos-de-2021/audiencia-publica-14-de-outubro-de-2021-orplana>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

ORTIZ, P. A. S.; MARÉCHAL, F.; OLIVEIRA JUNIOR, S. Exergy assessment and techno-economic optimization of bioethanol production routes. *Fuel*, v. 279, 118327, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118327>.

OSAKI, M. R.; SELEGHIM Jr., P. Bioethanol and power from integrated second generation biomass: A Monte Carlo simulation. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 274-284, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.076>.

OURWORLDINDATA. *Energy Data Explorer*. 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/>. Acesso em: 20 out. 2022.

PALACIOS-BERECHE, M. C.; PALACIOS-BERECHE, R.; NEBRA, S. A. Techno-economic evaluation and GHG emission assessment of different options for vinasse treatment and disposal aiming at reducing transport expenses and its energy use. *BioEnergy Research*, v. 14, p. 1223-1252,

2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12155-021-12345-6>.

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> >.

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.; ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A. Double-effect distillation and thermal integration applied to the ethanol production process. *Energy*, v. 82, p. 512-523, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.062>.

PASSOS, F. et al. Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment. *Water Research*, v. 49, p. 351-359, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.013>.

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. *Journal of Cleaner Production*, v. 111, p. 62-68, 2016. DOI: [10.1016/j.jclepro.2015.07.089](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.089).

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> >.

PIŃKOWSKA, H. et al. Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrothermolysis of rapeseed meal in subcritical water. *Fuel*, v. 106, p. 258-264, 2013. DOI: [10.1016/j.fuel.2012.12.023](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.023).

PODER360. Governo eleva adição de biodiesel ao diesel de 12% para 14%. 2023 Disponível em: <https://www.poder360.com.br/anuncios-do-governo/governo-eleva-adicao-de-biodiesel-ao-diesel-de-12-para-14/>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

PRADELLE, F. et al. 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> >.

PURWANTA; BAYU, A. I.; MELLYANAWATY, M.; BUDIMAN, A.; BUDHIJANTO, W. Techno-economic analysis of reactor types and biogas utilization schemes in thermophilic anaerobic digestion of sugarcane vinasse. *Renewable Energy*, v. 201, p. 864-875, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.10.087>.

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> >.

RAÍZEN. Como o biogás contribui para a produção de biometano e bioeletricidade? 2021. Disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=Bi-QzZimvzl>. Acesso em: 22 dez. 2023.

RAÍZEN. Raízen anuncia a construção da sua segunda planta de biogás, a primeira dedicada à produção de gás natural renovável. 2024. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/sala-de-imprensa/raizen-anuncia-a-construcao-da-sua-segunda-planta-de-biogas-a-primeira-dedicada-a-producao-de-gas-natural-renovavel>.

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> >.

RAVAGNANI, M.A.S.S. et al. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: a solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 67-73, 2010. DOI: 10.1016/j.psep.2009.11.005.

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> >.

ROCHA, F. F. O mercado de biometano em construção – Parte III: A ilusão do pré-sal caipira: a escassez de infraestrutura de transporte como barreira ao desenvolvimento do mercado de biometano no Brasil. *Ensaio Energético*, 05 de agosto de 2024. Disponível em: <https://ensaioenergetico.com.br/o-mercado-de-biometano-em-construcao-parte-iii-a-ilusao-do-pre-sal-caipira-a-escassez-de-infraestrutura-de-transporte-como-barreira-ao-desenvolvimento-do-mercado-de-biometano-no-brasil/>. Acesso em: 01 ago. 2024.

RUMIN, J. et al. Analysis of scientific research driving microalgae market opportunities in Europe. *Marine Drugs*, v. 18, n. 5, 2020. DOI: 10.3390/md18050264.

S&P GLOBAL. EU carbon border adjustment mechanism to raise \$80B per year by 2040. 2023. Disponível em: <https://www.spglobal.com/esg/insights/featured/special-editorial/eu-carbon-border-adjustment-mechanism-to-raise-80b-per-year-by-2040>.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S.; ROCHA, M. H.; ALMAZÁN DEL OLMO, O. Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization. *Sugar Industry/Zuckerindustrie*, v. 136, n. 4, p. 217-223, 2011. DOI: <https://doi.org/10.36961/si11311>.

SAMANEZ, Carlos Patrício. *Engenharia Econômica*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

SAMPAIO, I. L. M.; CARDOSO, T. F.; SOUZA, N. R. D.; WATANABE, M. D. B.; CARVALHO, D. J.; BONOMI, A.; JUNQUEIRA, T. L. *Electricity Production from Sugarcane Straw Recovered Through Bale System: Assessment of Retrofit Projects*. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 865-877, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10004-0>. Acesso em: 09 ago. 2024.

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> >.

SCOTT, S. A.; DAVEY, M. P.; DENNIS, J. S.; HORST, I.; HOWE, C. J.; LEA-SMITH, D. J.; SMITH, A. G. Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 21, n. 3, p. 277-286, jun. 2010. DOI: 10.1016/j.copbio.2010.03.005.

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.

SEABRA, J.E.A. et al. Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, p. 519-532, 2011. DOI: 10.1002/bbb.289.

SFORZA, E.; ENZO, M.; BERTUCCO, A. Design of microalgal biomass production in a continuous photobioreactor: An integrated experimental and modeling approach. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 6, p. 1153-1162, jun. 2014. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.08.017.

SHAPOURI, H.; DUFFIELD, J.A.; WANG, M. The energy balance of corn ethanol revisited. *Transactions of the ASAE*, v. 46, p. 959, 2003. DOI: 10.13031/2013.13951.

SIALVE, B. et al. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 409-416, 2009. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2009.03.001.

SINGH, O.K. Exergy analysis of a grid-connected bagasse-based cogeneration plant of sugar factory and exhaust heat utilization for running a cold storage. *Renewable Energy*, v. 143, p. 149-163, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.05.012.

SLADE, R.; BAUEN, A. Review of the potential of biomass energy in the European Union. *Biomass and Bioenergy*, [s.l.], v. 50, p. 88-95, 2013. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.019>. Acesso em: [data de acesso].

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> >.

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. 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*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de

Pernambuco (UFPE), Recife, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6345>.

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> >.

SUEN, Y.; HUBBARD, J.; HOLZER, G.; TORNABENE, T. G. Total lipid production of the green alga *Nannochloropsis* sp. Q11 under different nitrogen regimes. *Journal of Phycology*, v. 23, n. s2, p. 289-296, abr. 2007. DOI: 10.1111/j.1529-8817.1987.tb04137.x.

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology - a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 521-532, nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>. Acesso em: 09 ago. 2024.

SZARGUT, J. *Exergy Method Technical and Ecological Applications*. Southampton: WITpress, 2005.

SZUMSKI, C. *Danish biogas plants to be checked for methane leakage*. EURACTIV. 2023. Disponível em: <https://www.euractiv.com/section/politics/news/danish-biogas-plants-to-be-checked-for-methane-leakage/>.

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> >.

TERCERO, E. A. R.; DOMENICALI, G.; BERTUCCO, A. Autotrophic production of biodiesel from microalgae: An updated process and economic analysis. *Energy*, v. 76, p. 807-815, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.077>.

TURDERA, M. V. Energy balance, forecasting of bioelectricity generation and greenhouse gas emission balance in the ethanol production at sugarcane mills in the state of Mato Grosso do Sul. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 19, p. 582-588, mar. 2013.

TURTON, Richard; WELSH, Richard E.; BROWN, James S.; FONDA, Robert J.; CROWL, Daniel A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. 5. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2018.

UDOP. *Demanda maior atrai investimentos em novas usinas de etanol de cana*. UDOP, 9 out. 2023. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2023/10/9/demanda-maior-atrai-investimentos-em-novas-usinas-de-etanol-de-cana.html#:~:text=O%20investimento%20%C3%A9%20de%20R,de%20c,apacidade%22%2C%20diz%20Rodrigues>.

UDUMAN, N.; QI, Y.; DANQUAH, M. K.; FORDE, G. M.; HOADLEY, A. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. *J. Renewable Sustainable Energy*, v. 2, 012701, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3294480>.

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.

VEGA, L. P.; BAUTISTA, K. T.; CAMPOS, H.; DAZA, S.; VARGAS, G. Techno-economic and environmental assessment of algae-based biofuels: a case study on the Argentinean industry. *Energy Reports*, v. 9, p. 355-368, 2023. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.10.060. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.10.060>.

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. Disponível em: <https://open.library.ubc.ca/soa/cIRcle/collections/ubctheses/831/items/1.0058812>

WOOLEY, R.J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1996. 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>>.

YIN, Z.; ZHU, L.; LI, S.; HU, T.; CHU, R.; MO, F.; HU, D.; LIU, C.; LI, B. A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions. *Bioresource Technology*, v. 301, 122804, abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122804>.

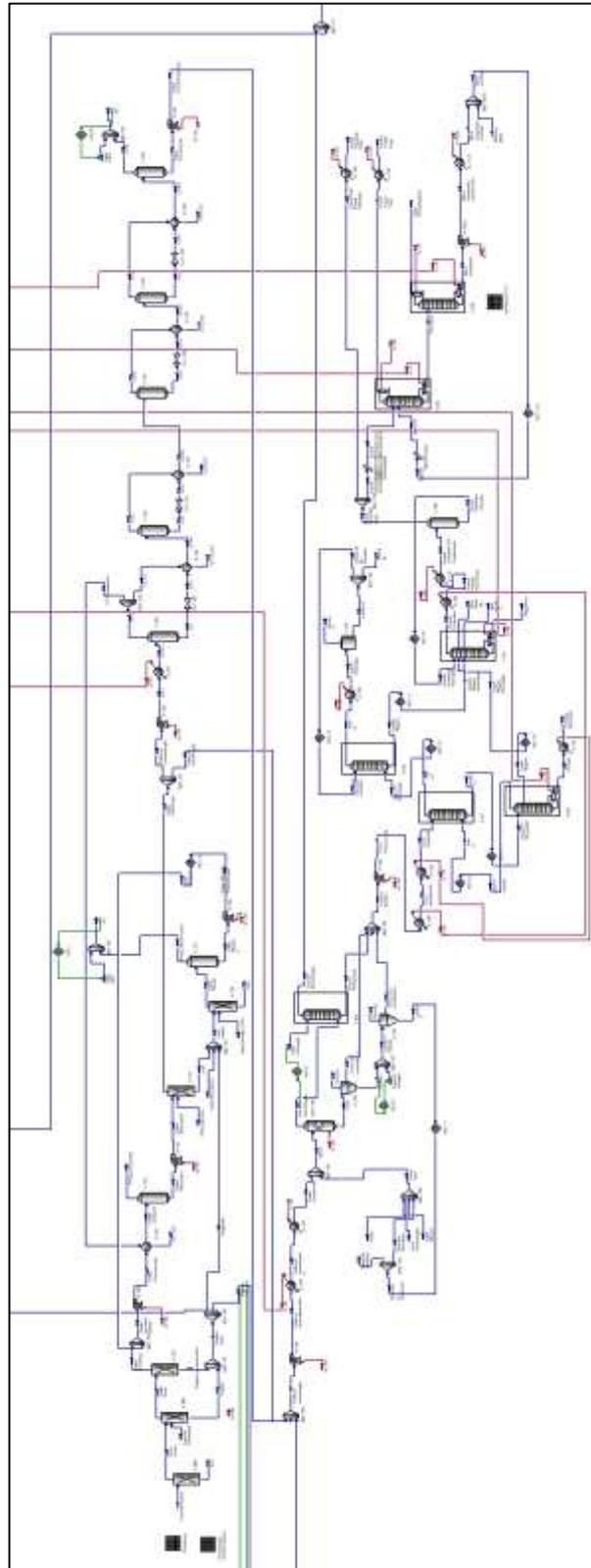
ZEWDIE, D. T.; ALI, A. Y. Cultivation of microalgae for biofuel production: coupling with sugarcane-processing factories. *Energy, Sustainability and Society*, v. 10, art. 27, 5 ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13705-020-00248-8>.

ZEWDIE, D. T.; ALI, A. Y. Techno-economic analysis of microalgal biofuel production coupled with sugarcane processing factories. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 40, p. 70-79, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.006>.

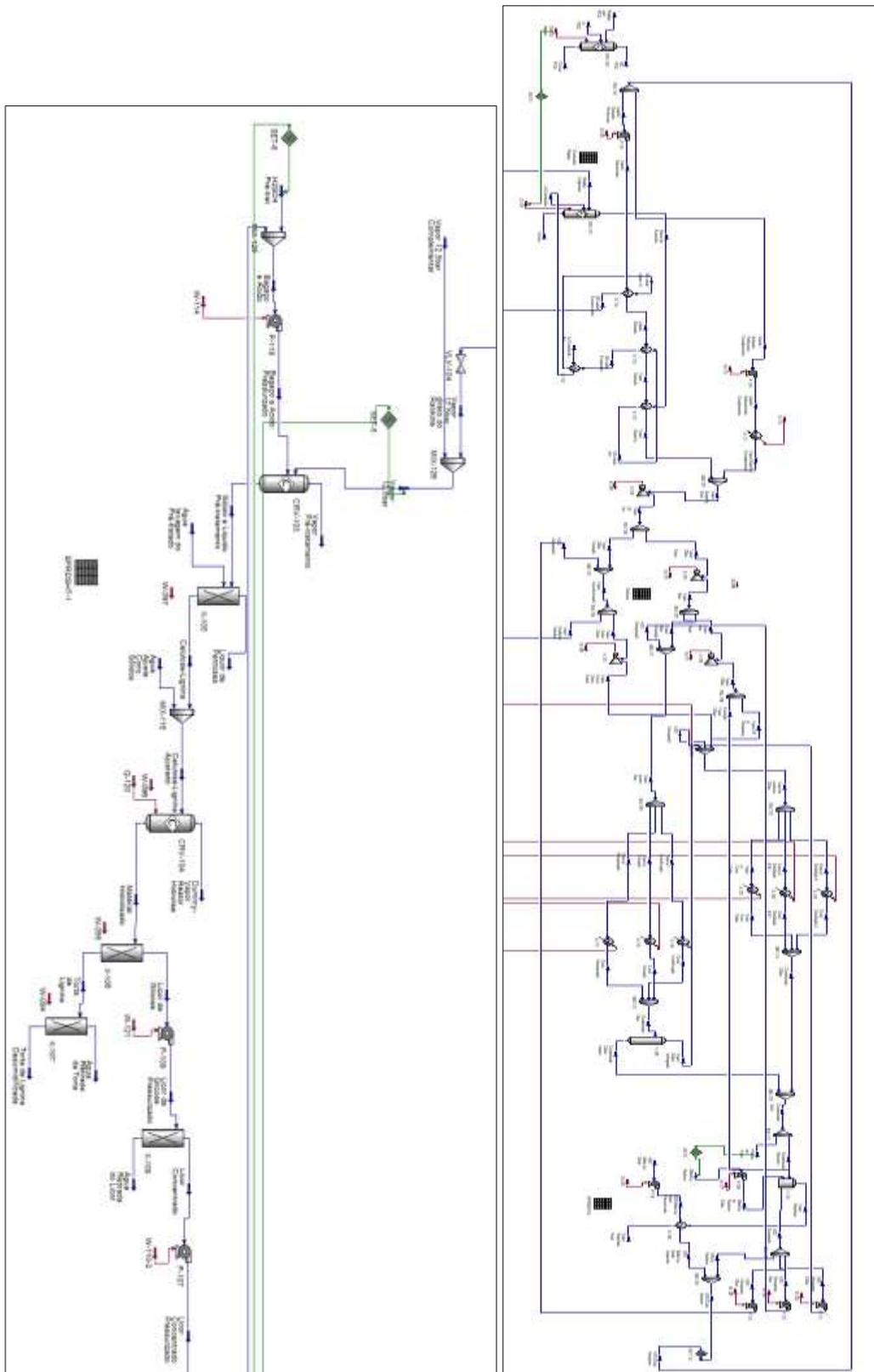
ZIYAI, M. R. et al. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 33, p. 17845-17862, 2019. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919318476> >.

Apêndice A – Diagrama de processos

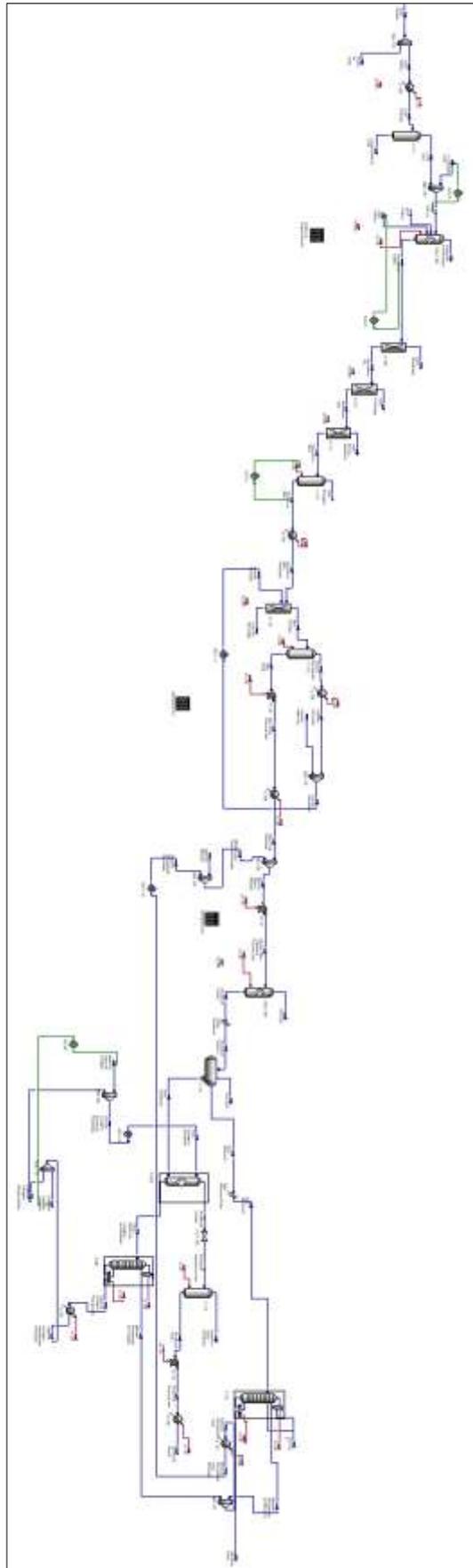
A.1. Planta de etanol convencional



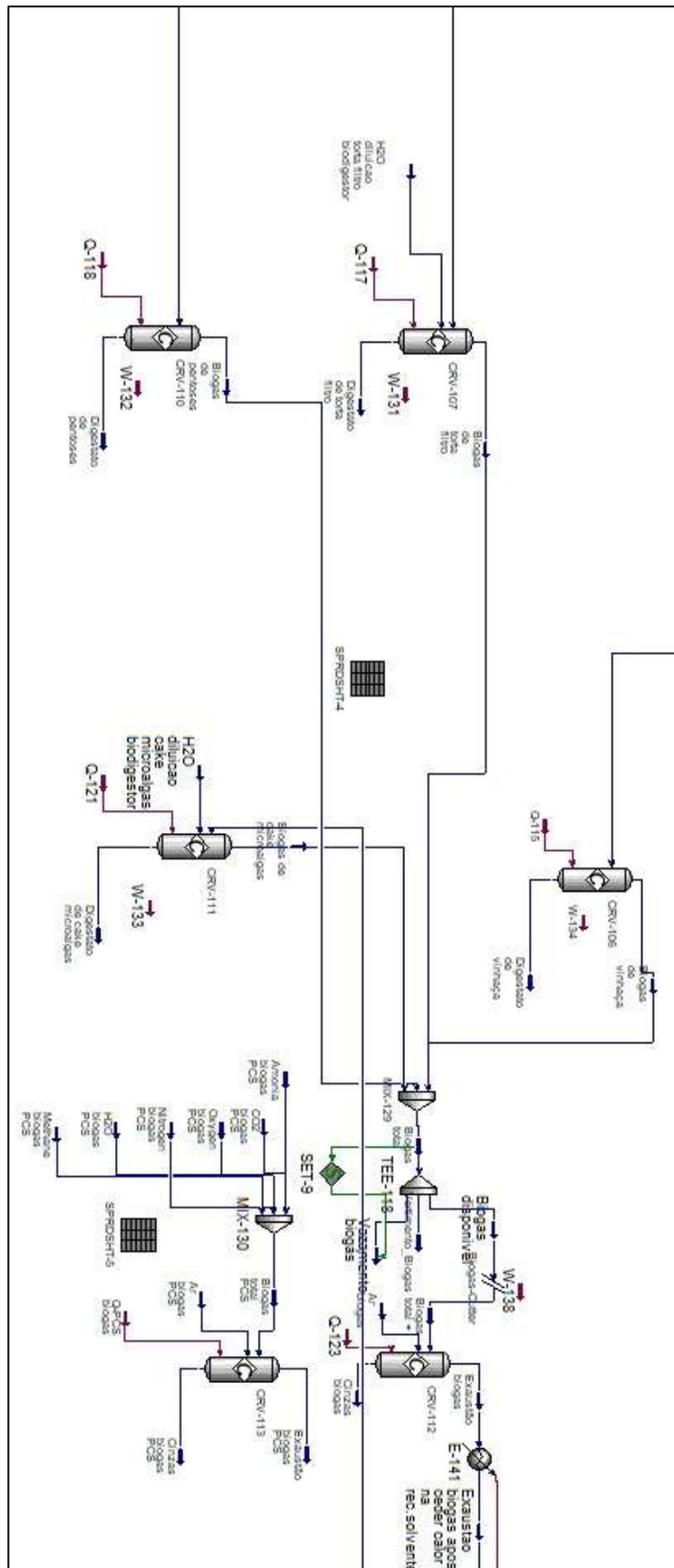
A.2. Sistema de cogeração e sistema de hidrólise enzimática



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



A.4. Sistema de digestão anaeróbia



Apêndice B – Avaliação estatística dos modelos derivados do planejamento de experimentos

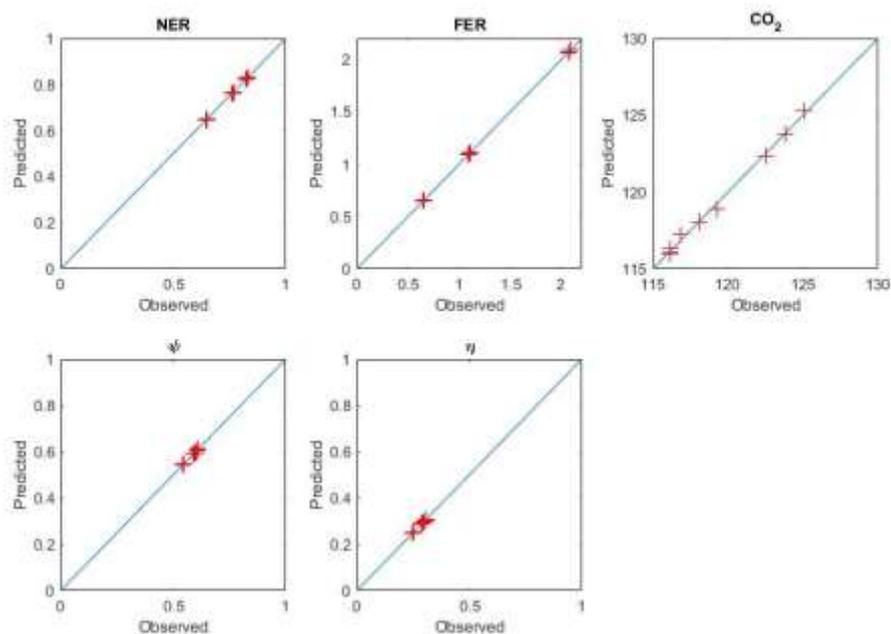
B.1. Planejamento Composto Central utilizado na avaliação da biorefinaria simples

A Tabela 61 demonstra os resultados para os ensaios 1-9 da biorefinaria simples, obtidos da simulação.

Tabela 61 - Indicadores de performance para cada cenário da biorefinaria simples.

Cenário	X ₁	X ₂	NER	FER	CO ₂ (t/h)	Ψ	η
1	-1	-1	0,8326	2,0894	116,129	0,5445	0,3061
2	-1	0	0,8249	2,0700	116,129	0,5419	0,2961
3	-1	1	0,8222	2,0632	116,129	0,5438	0,3058
4	0	-1	0,7687	1,1169	116,826	0,5970	0,2949
5	0	0	0,7639	1,1033	118,041	0,5909	0,2897
6	0	1	0,7592	1,0900	119,271	0,5893	0,2890
7	1	-1	0,6511	0,6511	122,532	0,6087	0,2490
8	1	0	0,6478	0,6478	123,804	0,6070	0,2485
9	1	1	0,6447	0,6447	125,077	0,6053	0,2480

A Figura 86 demonstra a comparação dos resultados observados para as respostas dos cenários da biorefinaria simples.



Nota: as marcações vermelhas são os ensaios de 1-9, em relação à função identidade (linha azul).

Figura 86 – Proximidade dos dados observados em relação aos dados previstos pelo modelo matemático

A Tabela 62 demonstra os resultados da análise estatística realizada sobre os coeficientes e o modelo matemático obtidos. O valor-p de 0,05 foi adotado como valor de corte em ambos os testes para se determinar a significância estatística dos dados.

Tabela 62 – Avaliação estatística dos modelos e coeficientes polinomiais segundo os testes de t-Student e ANOVA para a biorefinaria simples.

NER					
t-Student test	Coeff	Std Err.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt	
b0	0,763343	0,000763	0,760915	0,765772	
b1	-0,089344	0,000418	-0,090675	-0,088014	
b11	-0,026725	0,000724	-0,029029	-0,024420	
b2	-0,004393	0,000418	-0,005723	-0,003062	
b22	0,000868	0,000724	-0,001437	0,003172	
b12	0,001002	0,000512	-0,000627	0,002632	
ANOVA	SS	df	MS	F	p
b1	0,047894	1	0,047894	45678,49	0,000000
b11	0,001428	1	0,001428	1362,33	0,000044
b2	0,000116	1	0,000116	110,42	0,001840
b22	0,000002	1	0,000002	1,44	0,316798
b12	0,000004	1	0,000004	3,83	0,145131
Error	0,000003	3	0,000001		
Total SS	0,049447	8			

FER					
t-Student test	Coeff	Std Err.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt	
b0	1,101931	0,003203	1,091737	1,112125	
b1	-0,713167	0,001754	-0,718751	-0,707584	
b11	0,257635	0,003039	0,247964	0,267305	
b2	-0,009920	0,001754	-0,015503	-0,004336	
b22	0,002183	0,003039	-0,007488	0,011854	
b12	0,004931	0,002149	-0,001907	0,011770	
ANOVA	SS	df	MS	F	p
b1	3,051646	1	3,051646	165233,8	0,000000
b11	0,132751	1	0,132751	7187,9	0,000004
b2	0,000590	1	0,000590	32,0	0,010953
b22	0,000010	1	0,000010	0,5	0,524455
b12	0,000097	1	0,000097	5,3	0,105473
Error	0,000055	3	0,000018		
Total SS	3,185149	8			

CO₂ (t/h)					
t-Student test	Coeff	Std Err.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt	
b0	118,0448	0,291356	117,1175	118,9720	
b1	3,8376	0,159582	3,3298	4,3455	
b11	1,9203	0,276405	1,0407	2,8000	
b2	0,8316	0,159582	0,3237	1,3394	
b22	0,0025	0,276405	-0,8772	0,8821	
b12	0,6361	0,195448	0,0141	1,2581	
ANOVA	SS	df	MS	F	p
b1	88,3640	1	88,36396	578,3014	0,000158
b11	7,3752	1	7,37524	48,2676	0,006117
b2	4,1492	1	4,14919	27,1545	0,013738
b22	0,0000	1	0,00001	0,0001	0,993423
b12	1,6187	1	1,61870	10,5937	0,047318
Error	0,4584	3	0,15280		
Total SS	101,9655	8			

Eficiência exergetica racional (ψ)					
t-Student test	Coeff	Std Err.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt	
b0	0,591397	0,001555	0,586448	0,596346	
b1	0,031807	0,000852	0,029096	0,034518	
b11	-0,017197	0,001475	-0,021892	-0,012502	
b2	-0,001988	0,000852	-0,004698	0,000723	
b22	0,001504	0,001475	-0,003191	0,006199	
b12	-0,000659	0,001043	-0,003979	0,002661	
ANOVA	SS	df	MS	F	p
b1	0,006070	1	0,006070	1394,466	0,000042
b11	0,000591	1	0,000591	135,871	0,001356
b2	0,000024	1	0,000024	5,446	0,101809
b22	0,000005	1	0,000005	1,040	0,382987
b12	0,000002	1	0,000002	0,399	0,572517
Error	0,000013	3	0,000004		
Total SS	0,006705	8			

Eficiência exergetica incluindo perdas (η)					
t-Student test	Coeff	Std Err.	-95% Cnf. Limt	+95% Cnf. Limt	
b0	0,288476	0,002892	0,279273	0,297678	

b1	-0,027104	0,001584	-0,032144	-0,022063	
b11	-0,015603	0,002743	-0,024333	-0,006872	
b2	-0,001192	0,001584	-0,006233	0,003848	
b22	0,004047	0,002743	-0,004684	0,012777	
b12	-0,000180	0,001940	-0,006353	0,005993	
ANOVA	SS	df	MS	F	p
b1	0,004408	1	0,004408	292,8360	0,000435
b11	0,000487	1	0,000487	32,3482	0,010774
b2	0,000009	1	0,000009	0,5665	0,506329
b22	0,000033	1	0,000033	2,1761	0,236635
b12	0,000000	1	0,000000	0,0086	0,931948
Error	0,000045	3	0,000015		
Total SS	0,004981	8			

Notas: Std. Err é o desvio padrão; -95% and 95% Cnf Limit são os limites superiores e inferiores do interval de confiança respectivamente; SS significa sum of squares (soma dos quadrados); df significa graus de Liberdade (degrees of freedom); MS é o mean square; F é o F-ratio; valores em negrito e vermelho indicam se o impacto é estatisticamente relevante para $p < 0,05$.

B.2. Planejamento de Doehlert utilizado na avaliação da biorefinaria arrojada

A Tabela 63 demonstra a matriz de experimentos construída para a execução do planejamento de Doehlert, e as respostas obtidas para cada ensaio (simulação).

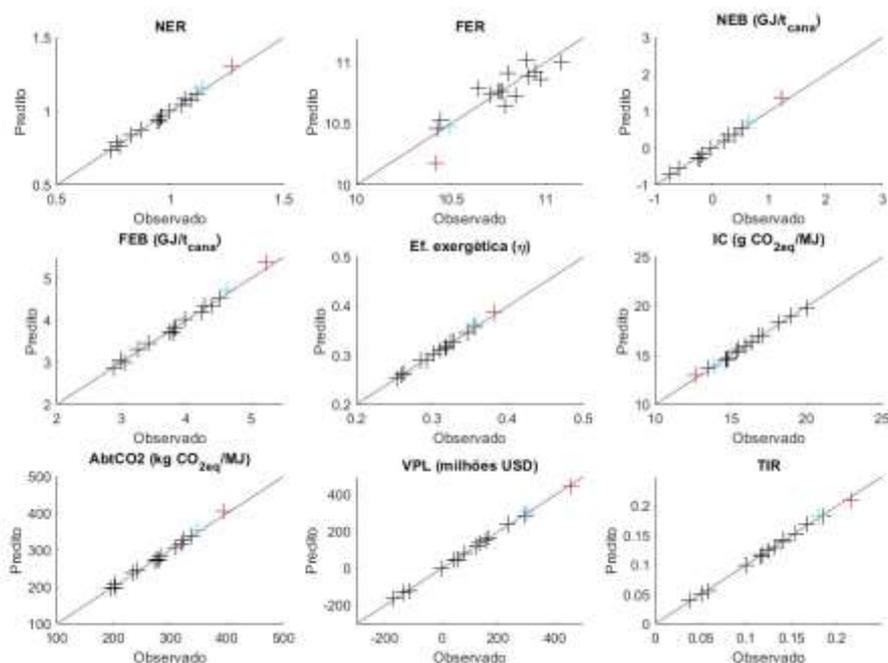
Em especial, os casos 1a e 1b foram simulados, como forma de se produzir uma incerteza no centro do experimento, tal como recomendado na metodologia de planejamentos de experimentos. Para se produzir essas incertezas, optou-se por conduzir duas repetições, em que os valores de X_1 e X_2 (variáveis de mais fácil controle na simulação) sofressem, de forma independente, variações aleatórias entre -1 e 1%. Como resultado, obteve-se o ensaio 1a com coordenadas reais (50,24%; 0,521; 43), e o ensaio 1b com as coordenadas reais (50,06; 0,5793; 43). Os resultados das simulações foram utilizados dentro da matriz de resposta, associados às variáveis reduzidas do centro, ou seja, (0; 0; 0).

Tabela 63 - Matriz de ensaios do planejamento de Doehlert.

Casos	x1	x2	x3	X1	X2	X3	NER	FER	NEB	FEB	Ex	IC	Abatimento	VPL	TIR
1	50	0,58	43	0	0	0	0,960	10,76	-0,175	3,822	0,3114	15,96	277	82,0	0,1245
2	0	0,58	43	-1	0	0	0,996	10,80	-0,016	3,981	0,3175	14,83	284	134,0	0,1409
3	25	0,725	43	-0,5	0,866	0	1,092	10,43	0,410	4,406	0,3248	15,38	320	167,1	0,1412
4	75	0,725	43	0,5	0,866	0	1,052	10,45	0,229	4,226	0,3196	16,38	311	123,2	0,1305
5	100	0,58	43	1	0	0	0,945	10,98	-0,240	3,757	0,2854	16,81	273	57,2	0,1169
6	75	0,435	43	0,5	-0,866	0	0,829	10,91	-0,740	3,257	0,2929	17,05	235	-0,4	0,0999
7	25	0,435	43	-0,5	-0,866	0	0,867	11,08	-0,577	3,420	0,3019	15,51	242	45,1	0,1170
8	75	0,628	63	0,5	0,288	0,816	1,066	10,71	0,292	4,289	0,3460	14,67	324	234,9	0,1668
9	50	0,483	63	0	-0,577	0,816	0,954	10,90	-0,203	3,794	0,3285	14,68	280	155,2	0,1541
10	25	0,628	63	-0,5	0,288	0,816	1,117	10,79	0,523	4,519	0,3565	13,49	338	296,0	0,1846
11	75	0,532	23	0,5	-0,288	-0,816	0,741	10,65	-1,113	2,884	0,2543	20,00	197	-166,9	0,0378
12	50	0,677	23	0	0,577	-0,816	0,765	10,84	-1,010	2,987	0,2604	18,98	202	-134,1	0,0506
13	25	0,532	23	-0,5	-0,288	-0,816	0,780	10,95	-0,946	3,051	0,2633	18,19	204	-113,3	0,0581
1a	50,24	0,5821	43	0	0	0	0,961	10,75	-0,172	3,825	0,3114	15,97	277	82,3	0,1245
1b	50,06	0,5793	43	0	0	0	0,960	10,77	-0,177	3,819	0,3113	15,96	276	81,7	0,1244

Nota: Os casos 1a e 1b são repetições realizadas no centro (caso 1).

A Figura 87 demonstra a comparação dos resultados observados para as respostas dos cenários da biorefinaria arrojada.



Nota: As marcas '+' em preto referem-se aos casos utilizados para construção dos modelos de superfícies de respostas; a marca '+' azul é o caso otimizado dentro do domínio (esfera de raio 1) do planejamento de Doehlert; a marca '+' vermelha é o caso ótimo no domínio extrapolado (cubo com arestas variando de -1 a 1).

Figura 87 - Proximidade dos dados observados em relação aos dados previstos pelos modelos da biorefinaria arrojada

A Tabela 64 demonstra os resultados da análise estatística realizada sobre os coeficientes e o modelo matemático obtido para a biorefinaria arrojada. O valor-p de 0,05 foi adotado como valor de corte nos testes, para se determinar a significância estatística dos dados.

Tabela 64 - Avaliação estatística dos modelos e coeficientes polinomiais segundo os testes de t-Student e ANOVA para a biorefinaria arrojada.

NER						
t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	0,9601	0,0113	84,6051	0,0000	0,9309	0,9893
b1	-0,0340	0,0197	-3,4564	0,0181	-0,1185	-0,0174
b11	0,0106	0,0359	0,5918	0,5798	-0,0710	0,1135
b2	0,1175	0,0197	11,9478	0,0001	0,1844	0,2855
b22	-0,0039	0,0359	-0,2191	0,8352	-0,1001	0,0844
b3	0,1737	0,0197	17,6649	0,0000	0,2969	0,3980
b33	-0,0862	0,0341	-5,0587	0,0039	-0,2601	-0,0848
b12	-0,0013	0,0454	-0,0553	0,9580	-0,1192	0,1142
b13	-0,0070	0,0508	-0,2748	0,7945	-0,1445	0,1166
b23	0,0892	0,0508	3,5106	0,0171	0,0478	0,3092
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,0046	1	0,0046	11,9464	0,0181	
b11	0,0001	1	0,0001	0,3502	0,5798	
b2	0,0552	1	0,0552	142,7503	0,0001	
b22	0,0000	1	0,0000	0,0480	0,8352	
b3	0,1206	1	0,1206	312,0492	0,0000	
b33	0,0099	1	0,0099	25,5909	0,0039	
b12	0,0000	1	0,0000	0,0031	0,9580	
b13	0,0000	1	0,0000	0,0755	0,7945	
b23	0,0048	1	0,0048	12,3245	0,0171	
Error	0,0019	5	0,0004			
Total SS	0,2007	14				
FER						
t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	10,761	0,084	127,615	0,000	10,544	10,978
b1	-0,023	0,146	-0,320	0,762	-0,422	0,329
b11	0,127	0,267	0,955	0,384	-0,431	0,940
b2	-0,258	0,146	-3,537	0,017	-0,892	-0,141
b22	-0,102	0,267	-0,767	0,478	-0,890	0,481
b3	-0,008	0,146	-0,111	0,916	-0,392	0,359
b33	0,060	0,253	0,477	0,653	-0,530	0,772
b12	0,110	0,337	0,654	0,542	-0,646	1,088
b13	0,098	0,377	0,519	0,626	-0,774	1,165
b23	-0,218	0,378	-1,156	0,300	-1,408	0,535
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,0022	1	0,0022	0,1025	0,7618	
b11	0,0194	1	0,0194	0,9113	0,3836	
b2	0,2669	1	0,2669	12,5096	0,0166	
b22	0,0126	1	0,0126	0,5887	0,4776	
b3	0,0003	1	0,0003	0,0124	0,9158	
b33	0,0049	1	0,0049	0,2278	0,6533	

b12	0,0091	1	0,0091	0,4281	0,5418
b13	0,0057	1	0,0057	0,2689	0,6262
b23	0,0285	1	0,0285	1,3355	0,3000
Error	0,1067	5	0,0213		
Total SS	0,4546	14			

NEB

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	-0,1750	0,0488	-3,5855	0,0158	-0,3005	-0,0495
b1	-0,1488	0,0845	-3,5210	0,0169	-0,5150	-0,0803
b11	0,0470	0,1543	0,6088	0,5693	-0,3028	0,4907
b2	0,5144	0,0846	12,1663	0,0001	0,8115	1,2463
b22	-0,0082	0,1544	-0,1062	0,9196	-0,4132	0,3804
b3	0,7518	0,0846	17,7755	0,0000	1,2862	1,7211
b33	-0,3620	0,1466	-4,9368	0,0043	-1,1008	-0,3470
b12	-0,0101	0,1952	-0,1030	0,9220	-0,5220	0,4818
b13	-0,0353	0,2184	-0,3234	0,7595	-0,6319	0,4907
b23	0,3990	0,2187	3,6491	0,0148	0,2359	1,3601
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,0886	1	0,0886	12,3975	0,0169	
b11	0,0026	1	0,0026	0,3706	0,5693	
b2	1,0579	1	1,0579	148,0191	0,0001	
b22	0,0001	1	0,0001	0,0113	0,9196	
b3	2,2583	1	2,2583	315,9678	0,0000	
b33	0,1742	1	0,1742	24,3720	0,0043	
b12	0,0001	1	0,0001	0,0106	0,9220	
b13	0,0007	1	0,0007	0,1046	0,7595	
b23	0,0952	1	0,0952	13,3161	0,0148	
Error	0,0357	5	0,0071			
Total SS	3,7804	14				

FEB

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	3,8219	0,0488	78,3019	0,0000	3,6964	3,9474
b1	-0,1488	0,0845	-3,5210	0,0169	-0,5150	-0,0803
b11	0,0470	0,1543	0,6088	0,5693	-0,3028	0,4907
b2	0,5144	0,0846	12,1663	0,0001	0,8115	1,2463
b22	-0,0082	0,1544	-0,1062	0,9196	-0,4132	0,3804
b3	0,7518	0,0846	17,7755	0,0000	1,2862	1,7211
b33	-0,3620	0,1466	-4,9368	0,0043	-1,1008	-0,3470
b12	-0,0101	0,1952	-0,1030	0,9220	-0,5220	0,4818
b13	-0,0353	0,2184	-0,3234	0,7595	-0,6319	0,4907
b23	0,3990	0,2187	3,6491	0,0148	0,2359	1,3601
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,0886	1	0,0886	12,3975	0,0169	
b11	0,0026	1	0,0026	0,3706	0,5693	
b2	1,0579	1	1,0579	148,0191	0,0001	
b22	0,0001	1	0,0001	0,0113	0,9196	

b3	2,2583	1	2,2583	315,9678	0,0000
b33	0,1742	1	0,1742	24,3720	0,0043
b12	0,0001	1	0,0001	0,0106	0,9220
b13	0,0007	1	0,0007	0,1046	0,7595
b23	0,0952	1	0,0952	13,3161	0,0148
Error	0,0357	5	0,0071		
Total SS	3,7804	14			

Ef, Exergética

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	0,3114	0,0020	153,1407	0,0000	0,3061	0,3166
b1	-0,0122	0,0035	-6,9493	0,0009	-0,0335	-0,0154
b11	-0,0099	0,0064	-3,0746	0,0276	-0,0363	-0,0032
b2	0,0143	0,0035	8,1052	0,0005	0,0195	0,0376
b22	0,0012	0,0064	0,3740	0,7237	-0,0141	0,0189
b3	0,0517	0,0035	29,3318	0,0000	0,0943	0,1124
b33	-0,0126	0,0061	-4,1255	0,0091	-0,0409	-0,0095
b12	0,0022	0,0081	0,5329	0,6169	-0,0166	0,0252
b13	-0,0017	0,0091	-0,3730	0,7245	-0,0268	0,0200
b23	0,0189	0,0091	4,1504	0,0089	0,0144	0,0612
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,000599	1	0,000599	48,293275	0,000948	
b11	0,000117	1	0,000117	9,453249	0,027638	
b2	0,000815	1	0,000815	65,695049	0,000464	
b22	0,000002	1	0,000002	0,139875	0,723741	
b3	0,010671	1	0,010671	860,353545	0,000001	
b33	0,000211	1	0,000211	17,019592	0,009125	
b12	0,000004	1	0,000004	0,284028	0,616900	
b13	0,000002	1	0,000002	0,139095	0,724471	
b23	0,000214	1	0,000214	17,226140	0,008906	
Error	0,000062	5	0,000012			
Total SS	0,012601	14				

IC

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	15,962	0,1161	137,5299	0,0000	15,6639	16,2606
b1	1,1872	0,2010	11,8109	0,0001	1,8576	2,8911
b11	-0,1413	0,3670	-0,7698	0,4762	-1,2260	0,6609
b2	-0,2758	0,2011	-2,7430	0,0406	-1,0685	-0,0347
b22	0,2050	0,3670	1,1171	0,3147	-0,5335	1,3536
b3	-2,9287	0,2012	-29,1193	0,0000	-6,3745	-5,3403
b33	1,0456	0,3487	5,9976	0,0018	1,1950	2,9876
b12	-0,3094	0,4643	-1,3328	0,2401	-1,8122	0,5746
b13	-0,2792	0,5193	-1,0755	0,3313	-1,8932	0,7763
b23	-0,2190	0,5200	-0,8423	0,4380	-1,7747	0,8987
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	5,637	1	5,6374	139,4962	0,0001	
b11	0,0239	1	0,0239	0,5926	0,4762	

b2	0,3041	1	0,3041	7,5242	0,0406
b22	0,0504	1	0,0504	1,2479	0,3147
b3	34,267	1	34,2673	847,9336	0,0000
b33	1,4537	1	1,4537	35,9718	0,0018
b12	0,0718	1	0,0718	1,7765	0,2401
b13	0,0467	1	0,0467	1,1567	0,3313
b23	0,0287	1	0,0287	0,7095	0,4380
Error	0,2021	5	0,0404		
Total SS	42,44	14			

AbtCO2

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	276,7	3,352	82,5388	0,0000	268,0703	285,3046
b1	-7,327	5,806	-2,5238	0,0529	-29,5789	0,2717
b11	1,9432	10,601	0,3666	0,7289	-23,3634	31,1361
b2	40,96	5,808	14,1034	0,0000	66,9831	96,8432
b22	-0,3049	10,601	-0,0575	0,9564	-27,8612	26,6416
b3	69,19	5,810	23,8171	0,0000	123,4368	153,3056
b33	-29,0851	10,071	-5,7761	0,0022	-84,0582	-32,2824
b12	-0,5066	13,409	-0,0756	0,9427	-35,4827	33,4564
b13	-3,6188	14,997	-0,4826	0,6498	-45,7891	31,3140
b23	34,104	15,018	4,5416	0,0062	29,6015	106,8138
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	215	1	214,7287	6,3695	0,0529	
b11	4,5311	1	4,5311	0,1344	0,7289	
b2	6706	1	6705,5005	198,9056	0,0000	
b22	0,1115	1	0,1115	0,0033	0,9564	
b3	19123	1	19123,3052	567,2555	0,0000	
b33	1125	1	1124,7528	33,3636	0,0022	
b12	0,1924	1	0,1924	0,0057	0,9427	
b13	7,8514	1	7,8514	0,2329	0,6498	
b23	695,3	1	695,3450	20,6260	0,0062	
Error	169	5	33,7120			
Total SS	28417	14				

VPL

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	82,000	4,085	20,075	0,000	71,500	92,500
b1	-44,715	7,075	-12,641	0,000	-107,616	-71,243
b11	13,619	12,917	2,109	0,089	-5,966	60,441
b2	69,974	7,077	19,775	0,000	121,756	158,140
b22	-2,214	12,918	-0,343	0,746	-37,634	28,778
b3	224,789	7,079	63,508	0,000	431,380	467,775
b33	-57,931	12,271	-9,442	0,000	-147,406	-84,317
b12	0,923	16,339	0,113	0,914	-40,155	43,847
b13	-4,949	18,274	-0,542	0,611	-56,873	37,076
b23	68,273	18,300	7,462	0,001	89,504	183,587
ANOVA	SS	df	MS	F	p	

b1	7998	1	7997,6386	159,7835	0,0001
b11	222,563	1	222,5634	4,4466	0,0888
b2	19573	1	19573,0492	391,0468	0,0000
b22	5,881	1	5,8813	0,1175	0,7457
b3	201874	1	201874,0202	4033,2084	0,0000
b33	4462	1	4462,0417	89,1464	0,0002
b12	0,639	1	0,6390	0,0128	0,9144
b13	14,686	1	14,6859	0,2934	0,6113
b23	2787	1	2786,6919	55,6749	0,0007
Error	250	5	50,0530		
Total SS	239440	14			

TIR

t-Student	Coef	Std. Err.	t(5)	p	-95 Cnf,Limit	+95 Cnf,Limit
b0	0,1244	0,0015	80,6643	0,0000	0,1205	0,1284
b1	-0,0142	0,0027	-10,6617	0,0001	-0,0354	-0,0216
b11	0,0044	0,0049	1,8111	0,1299	-0,0037	0,0214
b2	0,0154	0,0027	11,5070	0,0001	0,0239	0,0376
b22	-0,0045	0,0049	-1,8616	0,1217	-0,0216	0,0035
b3	0,0733	0,0027	54,8517	0,0000	0,1398	0,1535
b33	-0,0237	0,0046	-10,2165	0,0002	-0,0593	-0,0354
b12	0,0037	0,0062	1,2054	0,2820	-0,0084	0,0233
b13	0,0002	0,0069	0,0466	0,9647	-0,0174	0,0181
b23	0,0102	0,0069	2,9659	0,0313	0,0027	0,0383
ANOVA	SS	df	MS	F	p	
b1	0,00081	1	0,00081	113,67187	0,00013	
b11	0,00002	1	0,00002	3,27996	0,12989	
b2	0,00095	1	0,00095	132,41064	0,00009	
b22	0,00002	1	0,00002	3,46571	0,12171	
b3	0,02148	1	0,02148	3008,70597	0,00000	
b33	0,00075	1	0,00075	104,37780	0,00015	
b12	0,00001	1	0,00001	1,45289	0,28199	
b13	0,00000	1	0,00000	0,00217	0,96466	
b23	0,00006	1	0,00006	8,79638	0,03131	
Error	0,00004	5	0,00001			
Total SS	0,02436	14				

Notas: Std. Err é o desvio padrão; -95% and 95% Cnf Limit são os limites superiores e inferiores do interval de confiança respectivamente; SS significa sum of squares (soma dos quadrados); df significa graus de Liberdade (degrees of freedom); MS é o mean square; F é o F-ratio; valores em negrito e vermelho indicam se o impacto é estatisticamente relevante para $p < 0,05$.

Apêndice C – Determinação de pesos para a análise multicritério

A análise multicritério considerando hierarquia de categorias e indicadores foi realizada a fim de se mitigar o grau de subjetividade da avaliação (Moreira et al., 2015). As opiniões de quatro pesquisadores foram tomadas para compor os pesos médios a serem implementados na média geométrica, relacionada à função desejabilidade global do planejamento de Doehlert, realizado para a biorefinaria arrojada. A Tabela 65 demonstra as relevâncias indicados por cada especialista para cada categoria (energia, exergia, emissões e economia).

Tabela 65 - Relevâncias dos indicadores dentro de duas respectivas categorias.

Categoria	Relevância na categoria				Dispersão das opiniões		
	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4	Média	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Energia	15%	20%	20%	15%	17,5%	2,9%	16,5%
Exergia	15%	15%	20%	15%	16,3%	2,5%	15,4%
Emissões	40%	30%	30%	30%	32,5%	5,0%	15,4%
Economia	30%	35%	30%	40%	33,8%	4,8%	14,2%

A Tabela 66 indicado por sua vez os pesos de cada indicador dentro da categoria.

Tabela 66 – Relevâncias dos indicadores dentro de duas respectivas categorias.

Categoria	Indicador	Relevância na categoria				Dispersão das opiniões		
		Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4	Média	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Energia	NER	10%	20%	30%	10%	18%	9,6%	54,7%
	NEB	25%	40%	15%	40%	30%	12,2%	40,8%
	FER	25%	10%	40%	10%	21%	14,4%	67,6%
	FEB	40%	30%	15%	40%	31%	11,8%	37,8%
Exergia	Ex	100%	100%	100%	100%	100%	0,0%	0,0%
Emissões	IC	60%	60%	70%	80%	68%	9,6%	14,2%
	AbtCO2	40%	40%	30%	20%	33%	9,6%	29,5%
Economia	VPL	70%	20%	70%	30%	48%	26,3%	55,4%
	TIR	30%	80%	30%	70%	53%	26,3%	50,1%

A Tabela 67 sumariza os pesos de cada indicador originalmente considerados para construção da função desejabilidade global.

Tabela 67 – Pesos dos indicadores para composição da desejabilidade global.

Indicador	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Esp. 4	Média	Desvio padrão	Desv padrão relativo
NER	1,50%	4,00%	6,00%	1,50%	3,25%	2,18%	67,06%
NEB	3,75%	8,00%	3,00%	6,00%	5,19%	2,27%	43,71%
FER	3,75%	2,00%	8,00%	1,50%	3,81%	2,95%	77,47%
FEB	6,00%	6,00%	3,00%	6,00%	5,25%	1,50%	28,57%
Eficiência	15,00%	15,00%	20,00%	15,00%	16,25%	2,50%	15,38%
IC	16,00%	12,00%	9,00%	6,00%	10,75%	4,27%	39,74%
AbtCO2	24,00%	18,00%	21,00%	24,00%	21,75%	2,87%	13,21%
VPL	21,00%	7,00%	21,00%	12,00%	15,25%	6,95%	45,55%
TIR	9,00%	28,00%	9,00%	28,00%	18,50%	10,97%	59,30%

Apêndice D – Fluxos de caixa da biorefinaria arrojada

Esta seção elenca os fluxos de caixa incrementais construídos para os casos particulares analisados da biorefinaria arrojada. São demonstrados os anos 0 e 1 (dois anos de incidência do CAPEX), o ano 2 (início de receitas e custos variáveis, e representativo do período entre os anos 2 e 11), o ano 12 (fim da depreciação, e representativo do período entre os anos 12 e 20), e o ano 20 (fim de vida do projeto).

A Tabela 68 demonstra o fluxo de caixa do caso 2, em que todo o bagaço é utilizado na cogeração.

Tabela 68 – Fluxo de caixa do caso 2 da biorefinaria arrojada

Ano	0	1	2	12	20
CAPEX_Δcogeração	26.089	17.392	0	0	0
CAPEX_biodigestão	59.609	39.739	0	0	0
CAPEX_microalgas	196.240	130.827	0	0	0
CAPEX_hidrólise	38	25	0	0	0
O&M_cogeração	0	0	4.643	4.643	4.643
O&M_biodigestao	0	0	3.110	3.110	3.110
O&M_microalgas	0	0	2.985	2.985	2.985
O&M_hidrólise	0	0	2	2	2
N para microalgas	0	0	1.458	1.458	1.458
P para microalgas	0	0	1.869	1.869	1.869
Metanol	0	0	5.773	5.773	5.773
Água de resfriamento	0	0	574	574	574
Etanol 2G	0	0	0	0	0
Biodiesel	0	0	98.779	98.779	98.779
ΔEletricidade	0	0	8.536	8.536	8.536
CO2 etanol anidro	0	0	0	0	0
CO2 etanol hidratado	0	0	0	0	0
CO2 biodiesel	0	0	5.565	5.565	5.565
CO2 eletricidade	0	0	153	153	153
Glicerina bruta	0	0	2.740	2.740	2.740
Custos (C)	281.976	187.984	20.414	20.414	20.414
Receitas (R)	0	0	119.568	119.568	119.568
Depreciação (D)	0	0	46.996	0	0
R - C	-281.976	-187.984	99.154	99.154	99.154
R - C - D	-281.976	-187.984	52.158	99.154	99.154
Tributos	0	0	17.734	33.712	33.712
Fluxo de Caixa	-281.976	-187.984	81.420	65.442	65.442
VPL	134.035				
TIR (%a.a.)	14,09%				
Payback	8				

Nota: valores em 1000 USD

A Tabela 69 demonstra o fluxo de caixa do caso 2, em que todo o bagaço é utilizado na cogeração.

Tabela 69 – Fluxo de caixa do caso 5 da biorefinaria arrojada

Ano	0	1	2	12	20
CAPEX_Δcogeração	17.555	11.703	0	0	0
CAPEX_biodigestão	61.477	40.985	0	0	0
CAPEX_microalgas	176.891	117.927	0	0	0
CAPEX_hidrólise	46.334	30.889	0	0	0
O&M_cogeração	0	0	4.315	4.315	4.315
O&M_biodigestão	0	0	3.394	3.394	3.394
O&M_microalgas	0	0	2.671	2.671	2.671
O&M_hidrólise	0	0	4.662	4.662	4.662
N para microalgas	0	0	1.276	1.276	1.276
P para microalgas	0	0	1.636	1.636	1.636
Metanol	0	0	4.985	4.985	4.985
Água de resfriamento	0	0	401	401	401
Etanol 2G	0	0	14.873	14.873	14.873
Biodiesel	0	0	86.457	86.457	86.457
ΔEletricidade	0	0	1.850	1.850	1.850
CO2 etanol anidro	0	0	436	436	436
CO2 etanol hidratado	0	0	429	429	429
CO2 biodiesel	0	0	4.715	4.715	4.715
CO2 eletricidade	0	0	38	38	38
Glicerina bruta	0	0	2.399	2.399	2.399
Custos (C)	302.257	201.505	23.341	23.341	23.341
Receitas (R)	0	0	111.197	111.197	111.197
Depreciação (D)	0	0	50.376	0	0
R - C	-302.257	-201.505	87.857	87.857	87.857
R - C - D	-302.257	-201.505	37.481	87.857	87.857
Tributos	0	0	12.743	29.871	29.871
Fluxo de Caixa	-302.257	-201.505	75.113	57.985	57.985
VPL	51.182				
TIR (%a.a.)	11,52%				
Payback	9				

Nota: valores em 1000 USD