



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS, ENERGIA E
ETANOL CELULÓSICO EM UMA BIORREFINARIA INTEGRADA ALIMENTADA
COM CASCA DE CAFÉ

Marina Victal Faria

Orientador: Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baêta
Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues

OURO PRETO
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS, ENERGIA E
ETANOL CELULÓSICO EM UMA BIORREFINARIA INTEGRADA ALIMENTADA
COM CASCA DE CAFÉ

Marina Victal Faria

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. Área de concentração: Tecnologias Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baêta
Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues

OURO PRETO
2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

F224a Faria, Marina Victal.

Avaliação técnica e econômica da produção de biogás, energia e etanol celulósico em uma biorrefinaria virtual integrada alimentada com casca de café. [manuscrito] / Marina Victal Faria. Marina Victal Faria. - 2022.

75 f.: il.: color., gráf..

Orientador: Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baêta.

Coorientador: Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Cascas - Casca de café. 2. Biocombustíveis. 3. Biogás. 4. Biopolímeros - Etanol celulósico. 5. Simulação (Computadores) - SuperPro Designer (Software). I. Faria, Marina Victal. II. Baêta, Bruno Eduardo Lobo. III. Rodrigues, Fábio de Ávila. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL



FOLHA DE APROVAÇÃO

Marina Victal Faria

**Avaliação técnica e econômica da produção de biogás, energia e etanol
celulósico em uma biorrefinaria virtual integrada alimentada com casca de café**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 11 de agosto de 2022

Membros da banca

Doutor - Bruno Eduardo Lobo Baeta - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Doutor - Fabio de Ávila Rodrigues - Universidade Federal de Viçosa
Doutor - Leandro Vinicius Alves Gurgel- Universidade Federal de Ouro Preto
Doutor - Oscar Fernando Herrera Adarme - Universidade Estadual de Campinas

Bruno Eduardo Lobo Baeta, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 11/11/2022



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Eduardo Lobo Baeta, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 02/08/2023, às 09:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0537825** e o código CRC **6CD54936**.

RESUMO

Uma alternativa para garantir a segurança energética mundial diante do aumento da demanda por energia e a eminente escassez das reservas de petróleo, e ainda reduzir a emissão de gases de efeito estufa, é a utilização dos biocombustíveis. O etanol, o biodiesel e o biometano apresentam-se como alternativas promissoras para o setor de transporte, devido à compatibilidade com os motores já existentes, principalmente quando são produzidos utilizando matérias-primas que não competem com alimentos, como mesmo rejeitos agrícolas e industriais. Todos os anos no Brasil são geradas aproximadamente 3 milhões de toneladas de casca de café (CC), um resíduo lignocelulósico que com potencial para produção de etanol de segunda geração (2G) devido à grande quantidade de carboidratos que constitui esta biomassa. Neste trabalho, avaliou-se a produção de etanol 2G e biogás produzido em uma biorrefinaria de casca de café a partir da simulação do processo no software SuperPro Designer v.12, considerando três distintas condições de pré-tratamento PTH, variando-se o tempo, a temperatura e a severidade. Os resultados das análises nos permitiram atestar a viabilidade técnica do processo. Contudo, embora haja tecnologia suficiente para que sejam produzidos industrialmente biogás e etanol celulósico, utilizando a casca de café como matéria-prima, este empreendimento não se mostrou economicamente viável, independente da condição de PTH empregada. Este resultado se deu principalmente devido aos elevados custos de produção e o baixo preço de venda do principal produto, o etanol. O menor custo de produção atingido variou em torno de 7,50 USD. Contudo, biorrefinarias de produtos de maior valor agregado podem se mostrar economicamente viáveis, sendo um destino mais nobre às cascas de café.

Palavras chave: casca de café; biorrefinaria; simulação; biogás; etanol celulósico; SuperPro Designer.

ABSTRACT

The use of biofuels is an alternative to ensure global energy security and also to reduce the emission of greenhouse gases, considering the increase in energy demand and the imminent scarcity of oil reserves. Due to the compatibility with existing engines, ethanol, biodiesel and biomethane are promising alternatives for the transport sector, especially when they are produced using raw materials that do not compete with food, such as agricultural and industrial waste. Approximately 3 million tons of coffee husks (CH) are generated every year in Brazil, which is a lignocellulosic residue that has the potential to produce second-generation ethanol (2G) due to the large amount of carbohydrates that constitute it. In this work, we simulated the production of 2G ethanol and biogas in a coffee husk biorefinery using the SuperPro Desinger v.12 software, and evaluated three different conditions of liquid hot water pretreatment (LHW), varying time, temperature and severity. The assessment allowed us to attest to the technical feasibility of the process. However, in spite of the existence of technology to industrially produce biogas and cellulosic ethanol using coffee husks as raw material, this venture has not proved to be economically viable, regardless of the pretreatment condition used. This result was mainly due to the high production costs and low sales price of the main product, ethanol. The lowest production cost reached was around 7.50 USD. However, biorefineries of higher added-value products may prove to be economically viable, being a nobler and more responsible destination for coffee husks.

Key words: coffee husk; biorefinery; simulation; biogas; cellulosic ethanol.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha família. Aos meus pais, Fló e Magela, por tornarem essa conquista possível, pelo apoio e amor incondicionais. Ao meu irmão, Rodrigo, que continua depositando mais fé em mim do que eu mesma. Aos tios e primos dos dois lados, em especial à tia Luiza Helena e à tia Cida pelos conselhos acadêmicos; ao tio Chico pelas cartas e pelas aulas de inglês que nunca poderei retribuir; à madrinha Ester e à tia Maria Luiza pelo carinho de sempre; à Amadinha pelos conselhos de moda e dicas de português. À minha sogra, Taninha, pela presença e pela alegria contagiante. Ao meu companheiro e marido, Léo, por compartilhar a vida comigo e torná-la tão especial, por todo amor e apoio de sempre.

Agradeço também aos amigos de longa data pelas risadas, pelos desabafos e pela força que sempre me deram, em especial à Gabi, Gui, Henriquinho e Roberta. E aos companheiros da jornada acadêmica e colegas do Galpão pelos incontáveis litros de café que bebemos juntos. Aline, Ana, André, Andressa, Isa, Mayara, Murillo, Paula, Raissa, Vini, Yasmim e tantos outros, vocês tornaram esse caminho mais fácil de trilhar.

Agradeço enormemente ao meu orientador, Bruno, e ao meu coorientador, Fábio, pela oportunidade, dedicação e paciência, e principalmente por todo conhecimento transmitido. Ao Leandro, ao Héctor, ao Oscar e à Elisa agradeço pelo longo tempo dedicado às minhas infinitas dúvidas. A todos os professores e técnicos do ProAmb pelo compromisso com a educação. À Chris pela dedicação com as demandas da secretaria e preocupação com os alunos. A todos os funcionários da UFOP, em especial à Gracilene, pelo bom humor e cordialidade de sempre.

Por fim, agradeço à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e à UFOP por todo apoio recebido ao desenvolvimento deste projeto. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	8
2.1 Objetivos Gerais.....	8
2.2 Objetivos específicos.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 Biomassa lignocelulósica.....	8
3.1.1 Celulose.....	10
3.1.2 Lignina.....	11
3.1.3 Hemiceluloses.....	11
3.2 O café.....	12
3.3 Biorrefinaria.....	17
3.3.1 <i>Biorrefinaria virtual</i>	20
3.4 O etanol celulósico.....	27
3.5 O biogás.....	28
3.6 Pré-tratamentos para biomassa lignocelulósica.....	29
3.7 Hidrólise enzimática.....	36
3.8 Fermentação.....	37
3.9 Digestão anaeróbia.....	38
3.10 Softwares de simulação.....	39
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 Simulação do processo proposto.....	41
4.1.1 Componentes e misturas.....	41
4.1.2 Unidades de processamento.....	42
4.1.3 Parâmetros Operacionais.....	44
4.1.4 Reações Químicas.....	48
4.2 Avaliação do efeito da severidade do PTH.....	50
4.3 Análise de Viabilidade Econômica.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 Biorrefinaria de casca de café.....	53
5.1.1 Balanços de massa e energia.....	55
5.1.2 Análise de viabilidade econômica.....	60
6. CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, junto ao crescimento da população mundial e com o aumento do número de países industrializados, cresceu também a demanda por energia. Atualmente, apenas 10% da matriz energética global é composta por fontes renováveis, sendo praticamente todo o restante de origem fóssil. Uma alternativa para garantir a segurança energética mundial diante da eminente escassez das reservas de petróleo, e ainda reduzir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) é a utilização dos biocombustíveis (ABUD; SILVA, 2019; SANTOS et al., 2012; SUN; CHENG, 2002).

Neste contexto, o etanol, o biodiesel e o biometano apresentam-se como alternativas promissoras para o setor de transporte, devido à compatibilidade com os motores já existentes. Entretanto, o aumento da produção de matéria-prima para geração de maiores volumes desses biocombustíveis pode provocar uma competição com as culturas alimentícias, além de demandar grandes áreas para o plantio, e alto consumo de água. Os combustíveis de segunda geração, portanto, são uma alternativa para suprir essa demanda energética utilizando matérias-primas que não competem com alimentos, ou mesmo rejeitos agrícolas e industriais, que em muitos casos são destinados de maneira inadequada e não sustentável ambientalmente (GROSSMANN, 2012; GROSSMANN; MARTÍN, 2010).

Um resíduo lignocelulósico gerado em larga escala no Brasil é a casca de café (CC). Existem algumas aplicações já estudadas e empregadas para destinar parte deste material, como, por exemplo, seu uso direto como combustível em fazendas, produção de ração animal e até sua fermentação para produção de biodiesel. Contudo, ainda há um enorme excedente de casca de café que necessita de alternativas melhores e mais rentáveis para seu aproveitamento. A produção de etanol 2G a partir desta matéria-prima, por exemplo, apresenta-se como uma possibilidade, devido a grande quantidade de carboidratos que constitui esta biomassa. A viabilidade desta proposta, entretanto, só pode ser atestada a partir de uma análise mais minuciosa (SANTOS et al., 2018).

Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade técnica e econômica de uma biorrefinaria integrada de segunda geração, para produção de etanol, biogás e energia, a partir da casca de café, através da modelagem e simulação de todas as etapas e operações unitárias envolvidas neste processo produtivo. Os parâmetros e condições de operação dos processos simulados foram extraídos da literatura, sendo que os mais específicos para este trabalho, relativos à biomassa casca de café foram determinados experimentalmente em trabalhos anteriores do

grupo de pesquisa (Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa é a elaboração e otimização de uma biorrefinaria integrada virtual, para simulação da produção de etanol de segunda geração e biogás, utilizando como matéria prima a casca do café.

2.2 Objetivos específicos

- i. Determinar as condições de contorno do processo simulado;
- ii. Identificar todos os componentes e reações químicas envolvidas em cada etapa do processo;
- iii. Determinar o modelo de reações químicas da digestão anaeróbia que melhor se ajusta aos resultados experimentais e aos dados disponíveis;
- iv. Avaliar o efeito da severidade do pré-tratamento hidrotérmico da casca de café na viabilidade do processo produtivo;
- v. Avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo simulado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

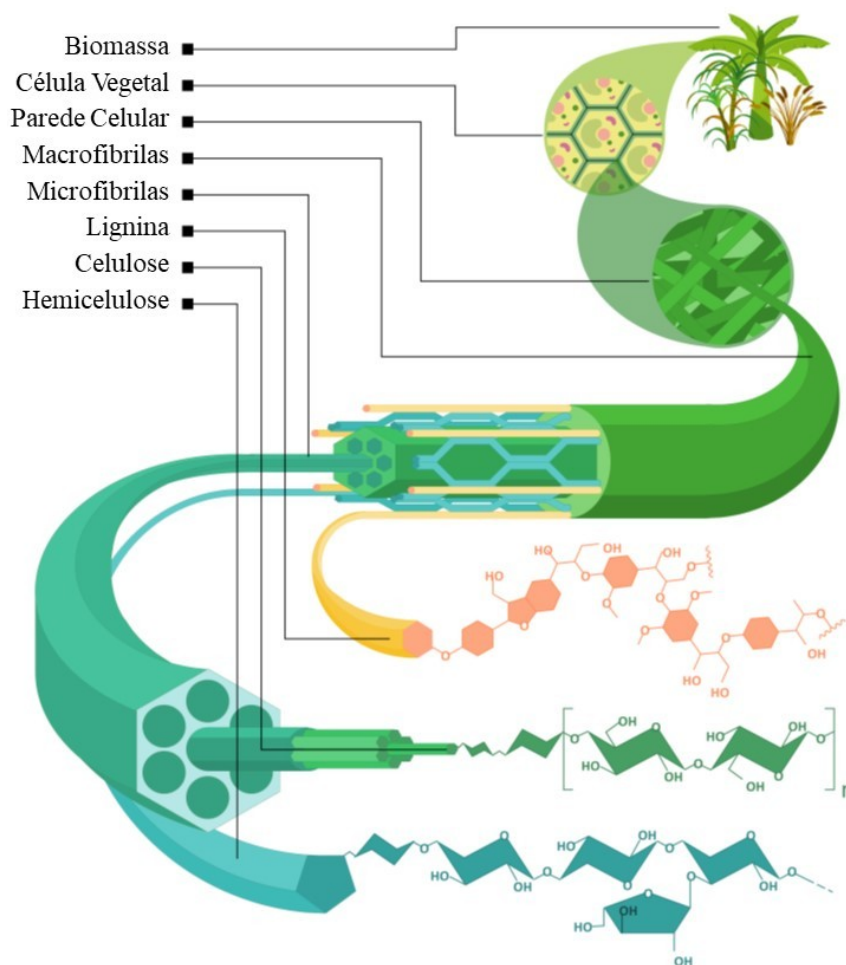
3.1 Biomassa lignocelulósica

A União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1992) define biomassa como sendo toda matéria produzida por microrganismos, plantas ou animais. Como exemplo, podemos citar a madeira, cultivos agrícolas, esterco animal e até mesmo esgoto humano. O conceito de biomassa também engloba os rejeitos de alguns processos produtivos, industriais e agrícolas. Ao contrário dos combustíveis e insumos fósseis, as biomassas são recursos renováveis, entretanto, deve-se evitar seu uso indiscriminado (OPIA et al., 2020).

A biomassa lignocelulósica é constituída majoritariamente por celulose, lignina e hemiceluloses. Além desses três, podemos encontrar ainda outros compostos como extrativos, sais minerais, proteínas e metabólitos secundários. A abundância de cada constituinte na biomassa depende da parte da planta (caule, folhas, casca), das condições ambientais, espécie e idade da planta (BELGACEM; GANDINI, 2008). A conversão dos materiais lignocelulósicos em açúcares fermentescíveis pode ser alcançada por hidrólise ácida ou enzimática. Entretanto, ainda é um desafio aproveitar todo potencial da biomassa mantendo-se um preço competitivo do produto final, devido a sua grande diversidade e complexidade (GURGEL et al., 2012).

A Figura 1 apresenta um modelo simplificado da estrutura da biomassa, evidenciando a localização de cada um de seus constituintes majoritários.

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica. Fonte: Magalhães *et al.* (2019)
Adaptada



3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante na natureza, e principal constituinte da biomassa lignocelulósica (SANTOS et al., 2012). Ela é um homopolímero linear a base de polissacarídeo, formado por unidades de glicose ligadas por ligações β -1, 4 glicosídicas. Um conjunto de forças intermoleculares, que inclui dispersões de London, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, mantém as várias cadeias de celulose coesas e confere boa resistência à tração às microfibrilas, além de tornar a celulose insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos (ZHENG et al., 2014).

Zheng *et al.*, (2014) ainda ressalta que as macromoléculas de celulose podem se orientar em diversas direções dentro da estrutura da planta, gerando regiões com maior ou menor ordem de cristalinidade, denominadas paracristalinas ou amorfas, respectivamente. Quanto mais organizadas forem as cadeias, ou seja, quanto maior a ordem de cristalinidade, maior a dificuldade em se hidrolisar a macromolécula de celulose. Devido às suas características estruturais, é necessário o emprego de pré-tratamentos da biomassa para hidrolisar as longas cadeias celulósicas em monômeros de glicose.

3.1.2 Lignina

A lignina é o segundo composto orgânico mais abundante na natureza, depois da celulose. É uma macromolécula polifenólica de elevada massa molar, formada pela polimerização desidrogenativa de álcoois cinamílicos no interior das células das plantas. As ligações entre as três unidades precursoras básicas (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) se dão de forma aleatória, o que faz com que a lignina seja uma molécula amorfa, irregular e complexa (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Nas plantas, a lignina impermeabiliza os traqueídeos, pequenos tubos porosos que possibilitam o transporte eficiente de água e sais minerais, além de promoverem sustentação. Essa estrutura representou um papel de grande importância no processo evolutivo do Reino *Plantae*, permitindo o desenvolvimento de espécies maiores e também viabilizando o crescimento de plantas em regiões com menor disponibilidade de água (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Estruturalmente, a lignina atua como um “cimento” na reticulação polimérica da celulose e das hemiceluloses, conferindo uma geometria tridimensional à estrutura da parede celular, bastante rígida e coesa. Além disso, a lignina é hidrofóbica, o que a torna o

componente mais recalcitrante da parede celular. Assim, quanto maior a concentração de lignina na biomassa, mais resistente ela se torna aos ataques químicos e biológicos. Devido a essas suas características, a presença da lignina é uma das maiores barreiras aos processos de bioconversão e aproveitamento da biomassa lignocelulósica (ZHENG *et al.*, 2014).

3.1.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses também são um biopolímero bastante abundante na natureza, porém, ao contrário da celulose, é um heteropolímero ramificado. Na estrutura das hemiceluloses pode haver pentoses como a β -D-xilose e a α -L-arabinose; hexoses como a β -D-manose, a β -D-glicose, e a α -D-galactose; ácidos urônicos como o α -D-glicurônico, o α -D-4-O-metilglicurônico e o α -D-galacturônico; e ainda outros açúcares em menor quantidade. A composição das hemiceluloses varia entre as espécies de plantas, entretanto, as xilanas geralmente são os açúcares mais abundantes (GÍRIO *et al.*, 2010).

Estruturalmente, as hemiceluloses atuam como uma molécula de interface, promovendo a ligação entre a celulose e a lignina (GANDINI; BELGACEM, 2008). Suas ramificações curtas permitem a formação de redes com as microfibrilas de celulose, e interagem com a lignina, resultando em uma matriz estrutural de celulose-hemicelulose-lignina extremamente rígida e resistente (ZHENG *et al.*, 2014).

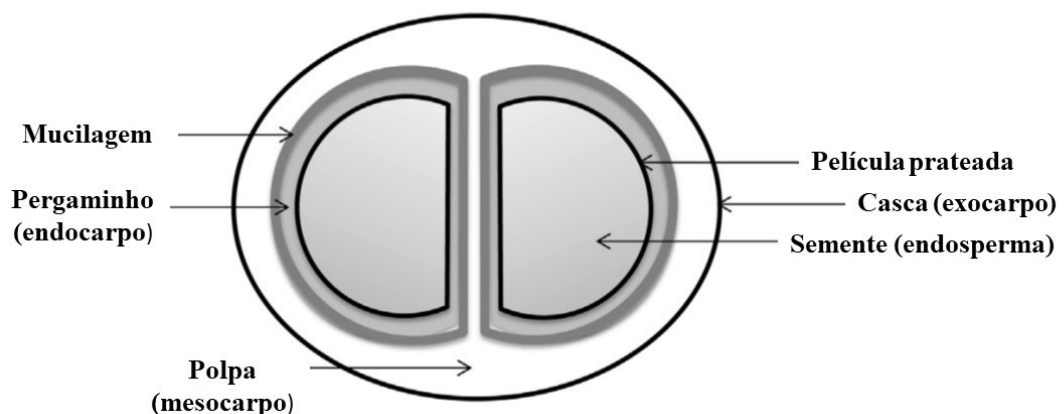
Ainda de acordo com Zheng *et al.*, (2014), a estrutura amorfa e ramificada das hemiceluloses a torna altamente suscetível à hidrólise biológica, térmica e/ou química. Isso, somado ao fato de ser a macromolécula que promove a ligação entre os demais constituintes majoritários da biomassa (celulose e lignina), torna a remoção da hemicelulose uma etapa estratégica dos pré-tratamentos que visam separar esses três componentes (SAHA, 2003). Entretanto, como ressalta Mood *et al.*, (2013), os monômeros constituintes das hemiceluloses são relativamente sensíveis às certas condições operacionais, portanto, deve-se controlar a severidade dos pré-tratamentos (temperatura e tempo de residência) para evitar a formação de produtos de degradação que podem ser prejudiciais às etapas subsequentes de processamento, especialmente quando se tratar de rotas biotecnológicas de produção.

3.2 O café

O café é a commodity mais exportada no mundo todo. Nas últimas duas décadas a produção combinada de apenas duas das espécies mais comuns, arábica e robusta (*Coffea arabica* e *Coffea canéfora*), cresceu cerca de 65%, atingindo uma média anual de mais de 10 milhões de toneladas de café produzidos em todo o mundo. O Brasil lidera o *ranking* de produtores de café, sendo responsável por mais de um terço da produção mundial. (Coffee Development Report 2020). A produção da safra de 2020 alcançou uma safra recorde de mais de 63 milhões de sacas (60 kg) beneficiadas, sendo quase metade desta produção oriunda somente do estado de Minas Gerais. A estimativa para o ano de 2022 é de que sejam produzidas mais de 53 milhões de sacas, o equivalente a quase 3,2 milhões de toneladas de café (CONAB, 2022).

Os frutos produzidos pelo cafeeiro possuem cinco camadas que envolvem e protegem os grãos de café (endosperma). A mais externa é casca (exocarpo), um revestimento monocelular coberto por uma cera. Logo abaixo da casca, encontra-se a polpa (mesocarpo), e em seguida o pergaminho (endocarpo). Quando maduro, o fruto possui ainda uma porção pectínea entre essas duas últimas camadas, denominada mucilagem. Por fim, tem-se uma película prateada que envolve cada um dos dois grãos elípticos que há em cada fruto (FARAH; DOS SANTOS, 2015). Na Figura 2 um esquema da estrutura do fruto de café é apresentado.

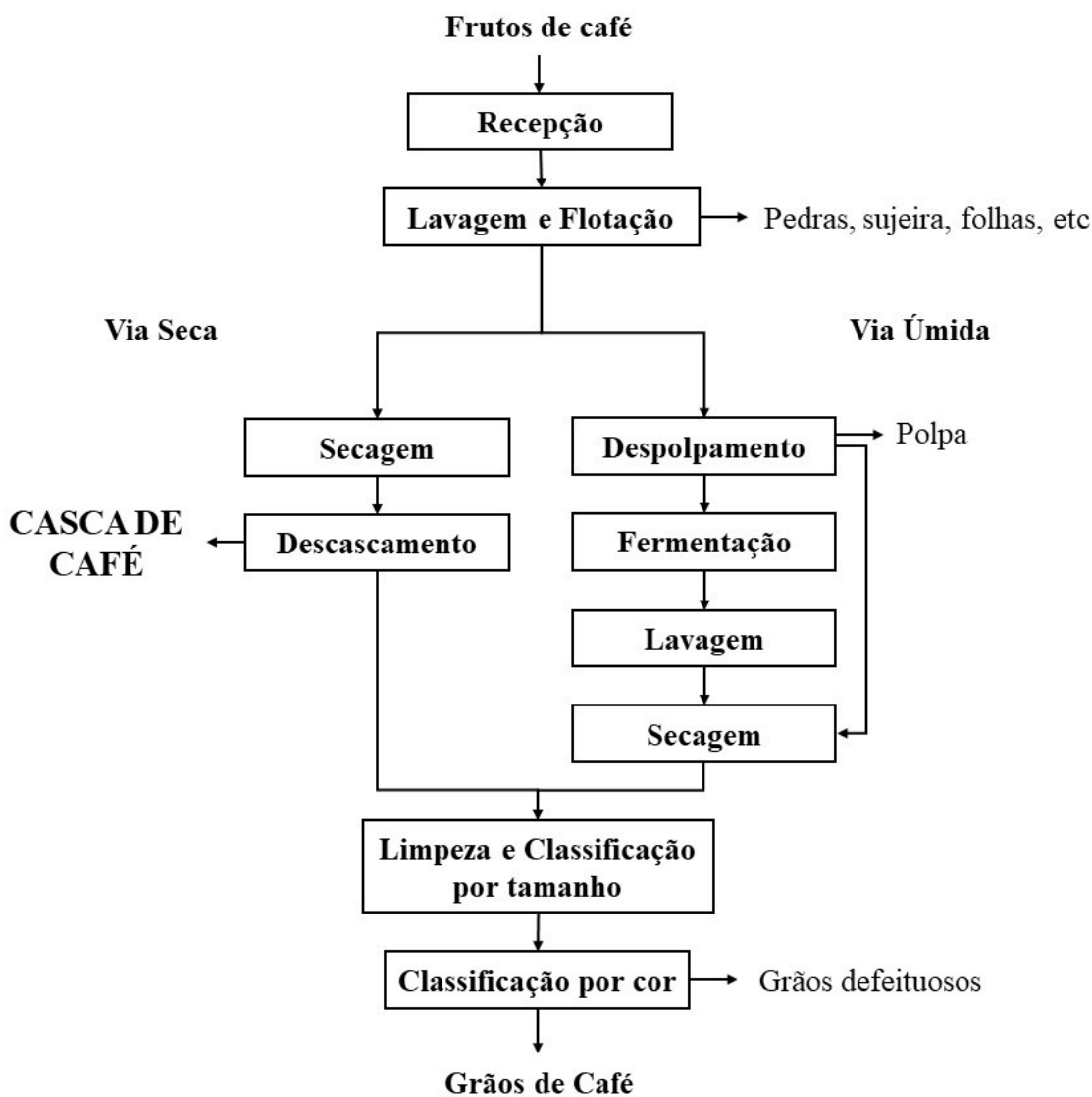
Figura 2 – Fruto do café. Fonte: Alves et al., (2017) Adaptada



O grau de maturação dos frutos influencia significativamente a qualidade dos grãos de café. A colheita, que pode ser manual ou mecanizada, ocorre quando a maioria dos frutos atingem o amadurecimento ideal. Para produção dos grãos comercializáveis, as frutas colhidas são então processadas. Essencialmente, há duas formas de processamento: à seco e por via

úmida. A escolha do método depende das características locais climáticas e de disponibilidade de área, energia, água, e mão de obra (VINCENT, 1987). A Figura 3 contém um diagrama de blocos que ilustra o processamento primário do fruto do cafeeiro por ambas vias.

Figura 3 – Processamento dos frutos de café. Fonte: Franca; Oliveira (2009) Adaptada.



O processo por via seca, além de mais simples, demanda menos esmero na colheita. Os frutos coletados são imediatamente secos, artificialmente ou de forma natural, até atingirem 11% de umidade, em média. Então, passam por um processo de descascamento que remove o exocarpo, o mesocarpo e o endocarpo, e esse resíduo é denominado casca de café (VINCENT, 1987).

Gouvea e colaboradores (2009) afirmam que para cada 1 kg de grãos de café comercializáveis produzido por via seca, praticamente a mesma quantidade de casca de café é gerada. A umidade desse resíduo varia entre 7 e 18%, dependendo das condições do processo e de armazenamento (OLIVEIRA; FRANCA, 2015). De acordo com Felfli et al., (2011), 95% da produção de café brasileira se dá por via seca. Com esses valores, e a previsão de produção para o ano de 2020, podemos estimar que neste ano o Brasil produzirá cerca de três milhões de toneladas de casca de café, em base seca.

O manejo dos rejeitos e subprodutos da produção de café, além de bastante desafiador, carece de aperfeiçoamentos. Não só no Brasil, mas em todo o mundo, a má disposição desses resíduos constitui um sério problema ambiental. Muitas vezes eles são apenas queimados ou mesmo depositados no solo ou em cursos d'água. O uso desse material como fertilizante ou como ração para gado é bastante limitado devido à alta concentração de cafeína, fenóis e taninos, que podem ser tóxicos para animais, plantas e microrganismos. Uma alternativa que tem se mostrado viável para destinar uma parte dessa biomassa, ainda que em pequena escala, é a sua utilização como matéria prima para produção de bioprodutos e biocombustíveis (BEKALO; REINHARDT, 2010; MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012).

Como vimos, no Brasil é gerada uma grande quantidade de casca de café, o rejeito do processamento dos frutos por via seca. Para melhor valorizar esta biomassa, é importante conhecer seus constituintes. A composição percentual média da casca de café, em base seca, obtida por diferentes autores encontra-se na Tabela 1. A ausência de uma padronização nas metodologias de caracterização da biomassa contribui para a variação desses valores nos diferentes estudos, contudo, ainda assim há consistência nos percentuais encontrados na literatura.

Tabela 1 – Composição percentual da casca de café (base seca) obtida por diferentes autores

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Total	Fonte
28,17	28,96	22,35	17,67	4,6	101,75	(BAÊTA et al., 2017)
24,5	29,7	23,7	-	6,2	84,1	(BEKALO; REINHARDT, 2010)
32,5	20,8	27,1	22,0	4,5	102,1	(SANTOS et al., 2018)
24,53	19,86	13,68	38,05	0,36	96,48	(FREITAS, 2016)

Franca e Oliveira (2009) reportaram uma compilação dos dados de composições médias da casca de café encontrada por diferentes autores, que, além dos componentes lignocelulósicos majoritários, determinaram também o teor de outros compostos, como proteínas, lipídios, cafeína, taninos e minerais. Embora esses quatro últimos compostos não representem mais de 5% da biomassa na maioria das caracterizações, o teor de proteínas é significativo, compondo de 8 e 11% da casca de café.

Santos *et al.* (2018) avaliou a produção de metano a partir da digestão anaeróbia do hidrolisado hemicelulósico produzido pelo pré-tratamento oxidativo com ozônio da casaca de café. Os autores relataram uma produção de até 36 NmL CH₄ g⁻¹ de matéria prima, que subiu para 86 NmL CH₄ g⁻¹ de casca de café quando carvão ativado foi adicionado no reator para adsorção de compostos inibidores. Eles mostraram ainda a viabilidade de suprir a demanda energética do pré-tratamento empregado com a queima do biogás produzido na própria planta, num sistema de cogeração de energia térmica e elétrica (CHP).

Gouvea e colaboradores (2009) avaliaram a produção de bioetanol a partir da casca de café. Os ensaios de fermentação foram conduzidos em batelada, empregando-se como substrato a casca de café em três condições distintas: inteiras; moídas; e em forma de extrato aquoso (gerado a partir das cascas). Avaliou-se também a fermentação em três diferentes temperaturas, 25, 30 e 35°C, com as concentrações de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) variando em 3, 4 e 5 gL⁻¹.

Não foi observada diferença significativa entre os rendimentos obtidos com a casca inteira e moída, entretanto, o extrato aquoso provou-se o pior substrato. Nas condições ótimas (30°C, e 3 gL⁻¹ de leveduras) e utilizando a casca inteira como substrato para fermentação, obteve-se uma produção de até 8,49 ± 0,29 g de etanol por 100 g de substrato em base seca. A máxima produção de etanol alcançada (13,6 ± 0,5 gL⁻¹) se mostra bastante satisfatória quando comparada às produções obtidas em estudos semelhantes em que se utilizam outras biomassas como substrato para fermentação, como: palha de cevada (10 gL⁻¹); talos de milho (5 gL⁻¹); vinhaça de trigo (11 gL⁻¹); álamo (19 gL⁻¹); eucalipto (17 gL⁻¹); palha de trigo (18 gL⁻¹); bagaço de sorgo sacarino (16 gL⁻¹); e palha de milho (20,5 gL⁻¹) (BALLESTEROS *et al.*, 2004; BELKACEMI; TURCOTTE; SAVOIE, 2002; DAVIS *et al.*, 2005; ÖHGREN *et al.*, 2007).

A produção obtida por Gouvea *et al.* (2009) se torna ainda mais interessante quando se leva em consideração que os ensaios fermentativos com casca de café foram realizados com a biomassa bruta, sem pré-tratamentos ou suplementação de glicose, empregados em alguns dos

estudos usados para comparação. Assim, os autores reforçam que rendimentos ainda maiores poderiam ser obtidos com o pré-tratamento deste resíduo. Todavia, para tal, ressaltam a importância de se considerar o uso da casca de café dentro do conceito de biorrefinaria, para que se aproveite melhor o potencial energético da biomassa e reduza os custos envolvidos no processo como um todo, na busca de um modelo viável para implementação real.

3.3 Biorrefinaria

As biorrefinarias são indústrias análogas às conhecidas refinarias de petróleo. Elas produzem energia, combustíveis e produtos químicos a partir de matérias-primas renováveis, sem utilização de insumos fósseis. Nesse tipo de indústria, encontramos majoritariamente quatro tecnologias de conversão da matéria: termoquímica, biológica, mecânica e química; que são empregadas para obtenção de produtos que podemos classificar como primários e secundários. Chamamos de produtos primários os materiais brutos, enquanto os secundários são mais refinados, e geralmente possuem maior valor agregado (UBANDO; FELIX; CHEN, 2020).

Os biocombustíveis, assim como as biorrefinarias, são classificados como de primeira ou segunda geração, de acordo com a matéria-prima utilizada. Para a produção de biocombustíveis de primeira geração (1G), emprega-se uma tecnologia convencional já consolidada nas biorrefinarias de primeira geração, e utiliza-se açúcar, amido, óleos vegetais ou gordura animal como matéria-prima. Os biocombustíveis de segunda geração (2G) são produzidos a partir de uma variedade de resíduos lignocelulósicos, que têm em comum o fato de não serem utilizados para alimentação humana, além de terem uma pegada de carbono mais favorável. A Agência Internacional de Energia (2008) inclui ainda mais uma categoria, os biocombustíveis de terceira geração, que são aqueles produzidos a partir de óleos gerados por algas cultivadas sob condições específicas.

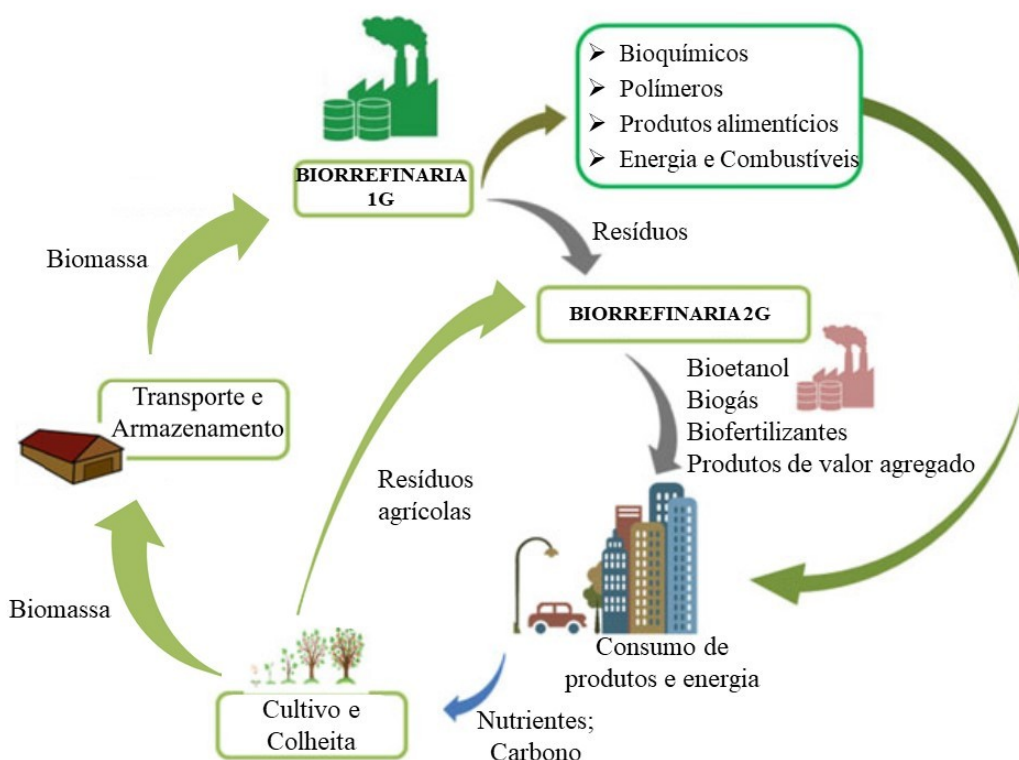
Uma das principais vantagens da primeira geração é a grande quantidade de açúcar ou óleo encontrado nas matérias-primas brutas, e a facilidade de convertê-los em biocombustíveis. Ademais, pode-se considerar que as tecnologias utilizadas nas biorrefinarias de primeira geração atingiram uma consolidação do estado da arte. Em contrapartida, devido a maior complexidade e diversidade das matérias-primas utilizadas nas biorrefinarias de segunda geração, processos capazes de aproveitar todo este potencial energético ainda estão em desenvolvimento. Eles visam a utilização da biomassa lignocelulósica proveniente de

resíduos já disponíveis ou mesmo de culturas não alimentares, perenes ou de rotação curta (BRINGEZU et al., 2007; CHERUBINI, 2010; HAVLÍK et al., 2011).

Como explica Corona *et al.*, (2018) existe um debate acerca dos efeitos socioeconômicos do incentivo às biorrefinarias, principalmente no tocante às de primeira geração, devido a possível competição pelo uso da terra entre culturas alimentícias e de matérias-primas. Segundo Havlík *et al.*, (2011) há ainda uma discussão em relação à emissão de gases de efeito estufa, causada pelo desmatamento, seguido da expansão das áreas cultiváveis para o plantio de matérias-primas. A questão da sustentabilidade, então, estende-se ainda mais quando se leva em consideração a água utilizada para irrigação, a variação dos preços das commodities e até mesmo o consumo de combustíveis e a emissão de carbono gerada no transporte e processamento das matérias primas. Contudo, não se pode ignorar a redução na emissão de gases de efeito estufa quando se substitui combustíveis fósseis por combustíveis provenientes de biomassa (SEARCY; FLYNN, 2008).

Ubando, Felix e Chen (2020) defendem a importância das biorrefinarias para o alcance de uma economia circular, remodelando o ciclo de vida dos produtos e reduzindo os impactos ambientais, minimizando o consumo de recursos e a geração de resíduos. A Figura 4 ilustra o papel exercido pelas biorrefinarias 1G e 2G no modelo de economia circular.

Figura 4 – As biorrefinarias na economia circular. Fonte: Ferreira (2017) Adaptado.



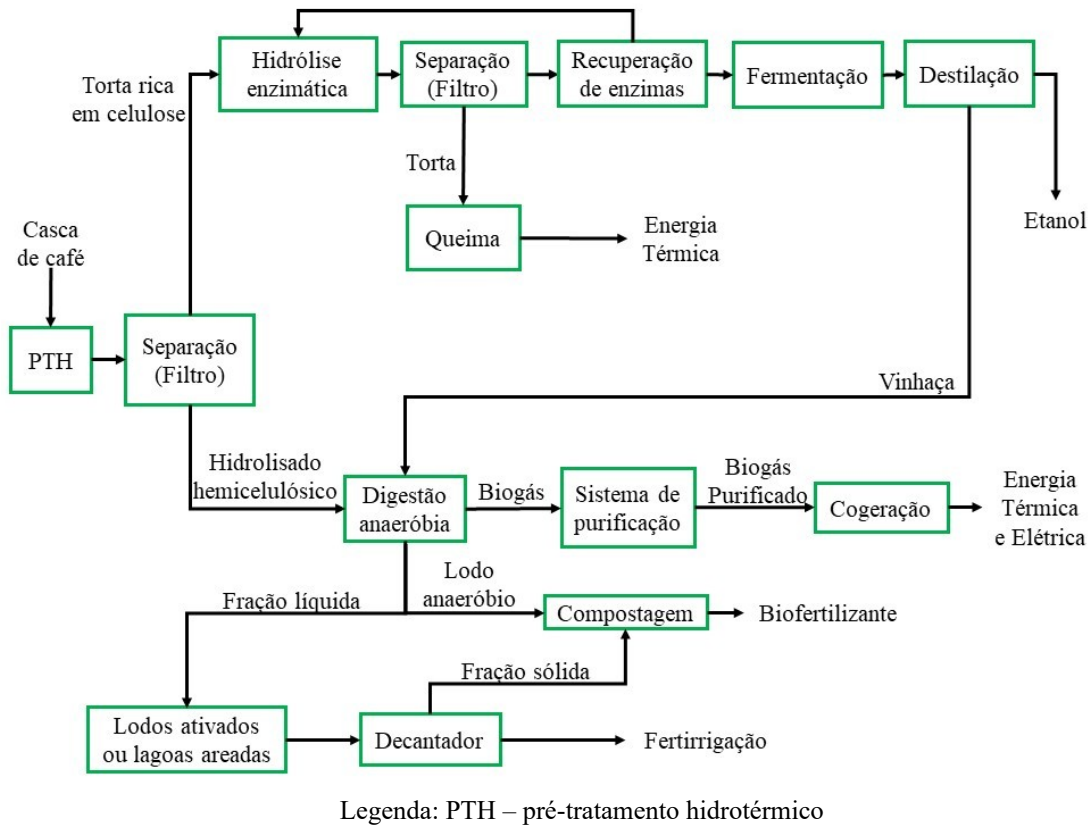
Existe uma ampla gama de tecnologias capazes de converter as mais diversas biomassas lignocelulósicas em produtos ou energia. Entretanto, a maior parte dos bioprodutos gerados atualmente ainda são produtos primários, como amido, óleos e celulose. Ademais, a maioria deles advém de cadeias de produção únicas, que não compõe o conceito de biorrefinaria, e geralmente demandam matérias-primas que competem com a indústria de alimentos e rações (CHERUBINI, 2010). Uma pesquisa realizada pela Comissão Europeia em 2006 aponta que a produção de biocombustíveis é um dos campos mais promissores para as biorrefinarias, devido ao aumento da demanda por combustíveis renováveis causada pelo crescimento do setor de transportes. O desafio está em se alcançar uma produção eficiente, econômica e ambientalmente amigável.

Uma alternativa para o melhor aproveitamento da biomassa lignocelulósica é apresentada por Baêta et al (2016). Os autores propõem a produção de biometano por meio da digestão anaeróbia do hidrolisado hemicelulósico, gerado pela hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. O metano pode então ser utilizado como combustível para cogeração de energia elétrica e térmica. A fração sólida remanescente após a extração da hemicelulose, por sua vez, pode ser utilizada para produção de etanol 2G. Este modelo de produção pode tornar energeticamente viável uma biorrefinaria integrada de produção de etanol 1G e 2G, além de possibilitar o uso de todo o bagaço gerado nas indústrias sucroalcooleiras.

A produção de etanol combustível tem sido um dos processos mais estudados das últimas décadas, devido à necessidade de melhoramento do processo e de redução de custos do produto final. As matérias-primas lignocelulósicas vêm se mostrando uma das mais promissoras para produção deste combustível, em razão da sua alta disponibilidade e baixo custo. Entretanto, a maioria dos estudos que avaliam o uso da biomassa para produção de bioetanol se concentram em uma única etapa da produção, sem considerar o processo por completo. O design e simulação dos processos produtivos em biorrefinarias virtuais, portanto, se mostra como uma alternativa para os estudos de análise de viabilidade do processo (QUINTERO; CARDONA, 2011).

A Figura 5 contém um fluxograma simplificado da biorrefinaria que se pretende simular, apresentando os principais processos de conversão da biomassa e operações unitárias. O objetivo desta planta é otimizar o aproveitamento do potencial energético da casca de café e minimizar os rejeitos gerados.

Figura 5 – Fluxograma da biorrefinaria de casca de café



3.3.1 Biorrefinaria virtual

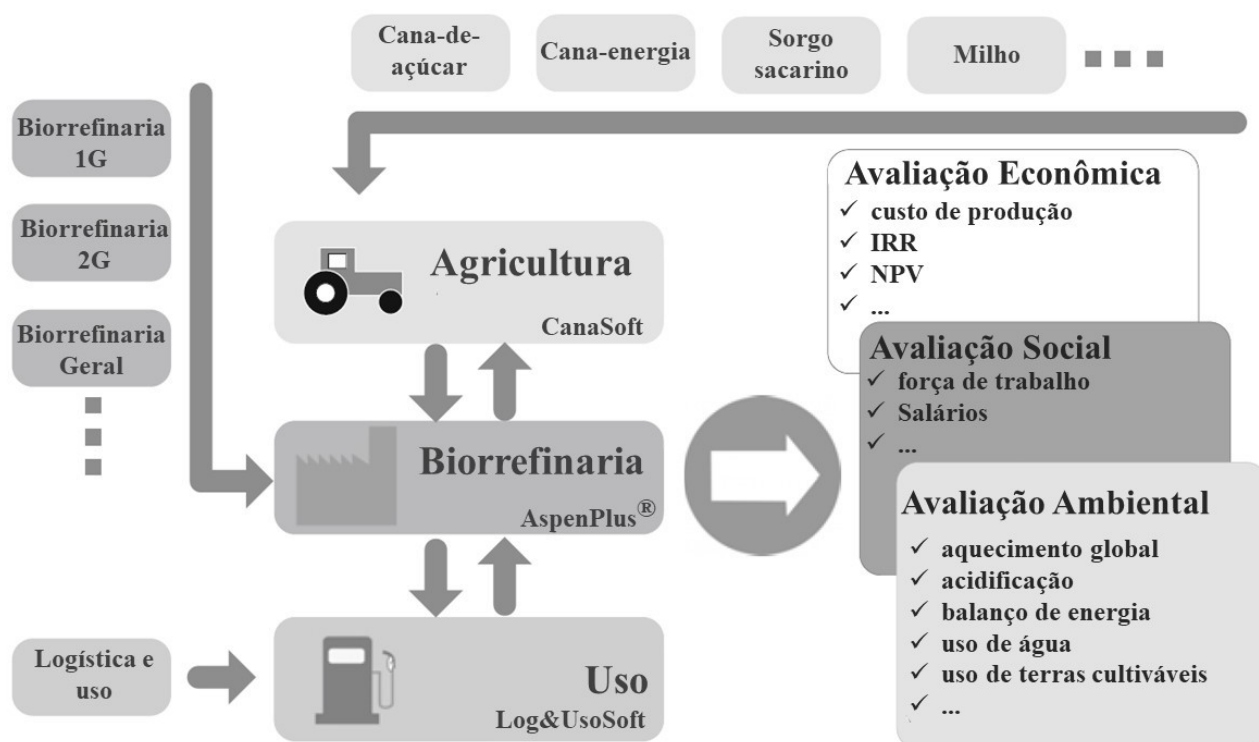
A simulação de processos industriais nasceu dentro da Engenharia Química para atender às demandas das refinarias de petróleo e petroquímicas, e apresentou respostas bastante satisfatórias, aumentando os rendimentos nessas indústrias. As biorrefinarias virtuais, entretanto, surgiram com outro propósito, além de otimizar a produção. São utilizadas para ajudar a responder importantes perguntas acerca da viabilidade econômica dos bioprodutos e dos impactos ambientais gerados no processamento da biomassa (GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020).

O conceito de biorrefinaria 2G engloba uma ampla gama de possibilidades de combinações de matérias-primas e rotas produtivas, empregadas para a fabricação dos mais diversos bioprodutos. A modelagem computacional e simulação dessa complexa cadeia produtiva pode ser tão precisa quanto se desejar, dependendo da quantidade e qualidade dos parâmetros que se levar em consideração para construção do modelo. Análises de viabilidade técnica, econômica, ambiental e até mesmo social podem ser feitas abrangendo-se aspectos como:

composição da matéria-prima; modelos cinéticos envolvidos nas reações de conversão; produção agrícola; transporte de matérias-primas; performance energética da planta industrial; logística de transporte e comercialização de produtos; e disposição final de rejeitos (JUNQUEIRA; CAVALETT; BONOMI, 2016).

Uma robusta plataforma de simulação que permite a avaliação da integração de novas tecnologias e rotas produtivas dentro do conceito de biorrefinaria é a *Virtual Sugarcane Biorefinery* (VSB). Essa é uma ferramenta baseada na modelagem matemática e simulação de diferentes processos e operações envolvidos na cadeia produtiva sucroenergética. A partir de parâmetros relativos aos setores agrícola, industrial e de consumo, VSB é capaz de estimar e otimizar os impactos econômicos, ambientais e sociais gerados pelas novas tecnologias em desenvolvimento (BONOMI et al., 2016). O panorama geral desta ferramenta está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Conceito Geral da VSB. Fonte: BONOMI et al., (2016) Adaptada



Utilizando o Aspen Plus®, Tasić e Veljković (2011) simularam a produção de etanol a partir da batata, a fim de avaliar a influência da cinética de conversão do amido no design geral do processo, em escala industrial. Para tanto, compararam as vantagens e limitações técnicas da hidrólise ácida e da hidrólise enzimática dentro desse modelo. Os impactos

ambientais das duas configurações foram avaliados pelo consumo de energia e insumos, calculados por meio dos balanços de massa e energia. Ainda que ambas as configurações tenham se provado tecnicamente viáveis, os resultados mostraram que a hidrólise ácida é uma alternativa mais competitiva para produção de etanol com esta matéria prima. Os autores ressaltam, entretanto, que uma análise econômica mais detalhada é necessária para avaliar cada caso.

Por meio do mesmo software, Quintero e Cardona (2011) avaliaram a viabilidade de se produzir etanol combustível a partir da casca de arroz. Compararam a performance econômica e energética do pré-tratamento hidrotérmico de auto hidrólise (PTH) e do pré-tratamento com ácido diluído. Embora inicialmente o PTH tenha apresentado um custo de produção menor, quando se considerou a cogeração de energia e as vendas de eletricidade, o pré-tratamento com ácido diluído provou-se mais atrativo economicamente.

Dias et al., (2011) simularam a produção integrada de bioetanol 1G e 2G a partir da cana-de-açúcar, seu bagaço e palha. Os autores avaliaram diferentes configurações do processo, variando o tipo de pré-tratamento, a carga de sólidos e a duração da hidrólise enzimática. Realizaram também uma análise de risco econômico, que permitiu avaliar a taxa interna de retorno (TIR) em cada cenário. Os melhores rendimentos foram obtidos quando se considerou uma carga de sólidos mais alta (15%) e menores tempos de detenção (24 a 48 h) na etapa de hidrólise enzimática, independente dos pré-tratamentos utilizados. Os resultados ainda mostraram que o processo de produção de etanol 2G carece de aprimoramentos para que sua produção integrada ao etanol 1G se torne competitiva no mercado, com taxas internas de retorno (TIR) mais atrativas.

Em um trabalho análogo, porém mais recente, Rodriguez, Manochio e Moraes (2019), modelaram e simularam uma biorrefinaria de cana-de-açúcar com seu sistema de integração energética operando em três cenários distintos. E compararam com um modelo de produção padrão, comumente empregado nas usinas sucroalcooleiras brasileiras. Esses três cenários, junto ao padrão utilizado como base de comparação, estão detalhados na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos modelos utilizados para simulação de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar com integração energética.

Cenário	Características
Base	100% do bagaço da produção de etanol 1G é direcionado para um sistema cogeração de energia térmica e elétrica (CHP). A energia é usada para suprir a demanda da própria usina e vende-se o excedente. 100% da vinhaça 1G utilizada para fertirrigação.
1	Uma fração do bagaço da produção de etanol 1G é direcionado ao sistema CHP para suprir a demanda de energia da planta e o bagaço excedente é usado para produção de etanol 2G. Vinhaça 1G utilizada para fertirrigação e descarte da vinhaça 2G.
2	Análogo ao Cenário 1, porém as vinhaças 1G e 2G são utilizadas para geração de biogás através da digestão anaeróbia (DA). O biogás é utilizado para suprir a demanda energética da planta. 100% do digestato é utilizado para fertirrigação.
3	Análogo ao Cenário 2, porém com otimização da digestão anaeróbia, possibilitando aumentar a produção de etanol 2G com o excedente de bagaço.

Fonte: Rodriguez, Manochio e Moraes (2019)

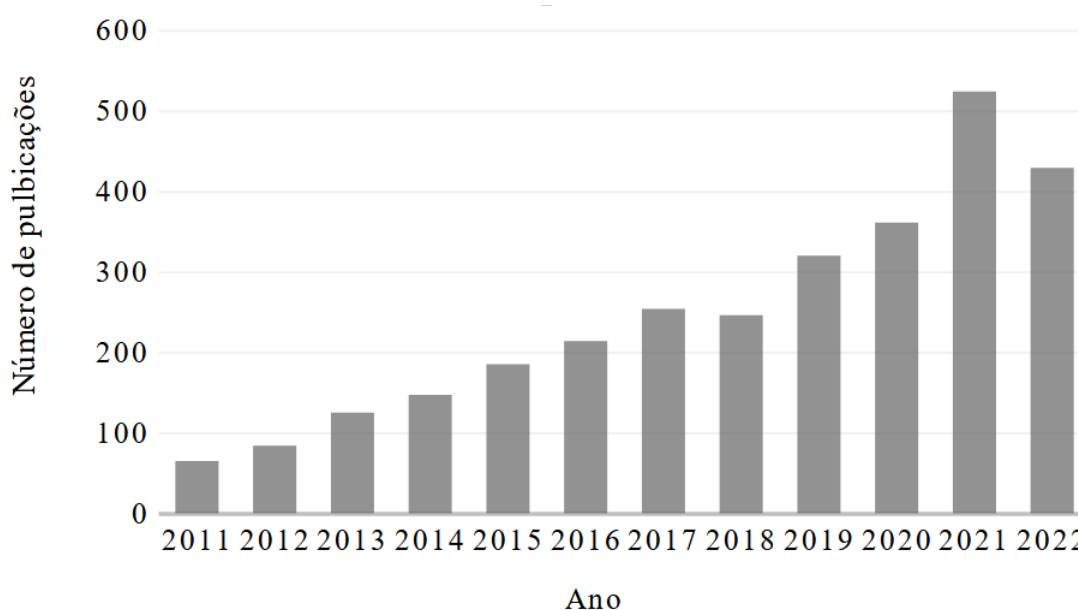
A simulação e as avaliações energéticas, econômicas e ambientais mostraram que a inclusão de uma unidade de digestão anaeróbia para o tratamento das vinhaças 1G e 2G permite uso do bagaço exclusivamente para produção de etanol de segunda geração. Isso dobra a produção de etanol 2G em relação ao modelo sem produção de biogás. A digestão da vinhaça permitiu também mitigar até 50% da emissão de óxido nitroso (N₂O). Mas, embora a eficiência da DA seja crítica para a operação da usina integrada etanol 1G, 2G e biogás, é o alto custo operacional da produção de etanol 2G que torna a planta integrada economicamente inviável no cenário atual. Entretanto, como bem colocado pelas autoras, políticas públicas ambientais podem vir a tornar viável uma biorrefinaria 1G 2G, com integração energética e DA da vinhaça, antes mesmo que os avanços nas tecnologias o façam.

Corona et al., (2018) combinaram a simulação de uma biorrefinaria com estudos de Avaliação de Ciclo de Vida para avaliar o desempenho técnico e ambiental de diferentes configurações de biorrefinarias que utilizam biomassa fresca. Ou ainda Gutiérrez e seus colaboradores (2019), que avaliaram a possibilidade de se implementar uma biorrefinaria em Andalusia, no sul da Espanha. O estudo levou em consideração a disponibilidade de matéria-prima local para que a planta operasse continuamente durante todo o ano, produzindo etanol,

dimetil éter (CH₃OCH₃) e, eventualmente, eletricidade. Os resultados obtidos pela simulação em escala industrial indicam que a proposta possui viabilidade técnica e econômica.

Na última década, observa-se o aumento das publicações de artigos de trabalhos realizados com a simulação de processos em biorrefinarias virtuais. A Figura 7 contém um gráfico com o número de artigos publicados nos últimos anos, indexados apenas pela base de dados ScienceDirect (Elsevier), pela equação de busca ("*biorefinery*" AND "*simulation*") OR "*virtual biorefinery*". Entretanto, a fim de quantificar as pesquisas produzidas a respeito da simulação de biorrefinarias de casca de café, uma outra busca na mesma base de dados, pela equação de busca ("*coffee hull*" OR "*coffee husk*") AND ("*biorefinery*" AND "*simulation*") OR "*virtual biorefinery*") indexa apenas 21 artigos, mas nenhum que trata, necessariamente, do assunto desejado. A mesma equação de busca foi utilizada em outras duas bases de dados, Scopus (Elsevier) e Web of Science (Clarivet Analytics), e nenhum artigo sobre o assunto desejado foi indexado, evidenciando uma lacuna de conhecimento nesta área¹.

Figura 7 – Artigos publicados, por ano, sobre biorrefinarias virtuais



A Tabela 3 traz alguns outros trabalhos que utilizaram a simulação como ferramenta para análise de viabilidade técnica, econômica e ambiental de processos que utilizam biomassas como matérias primas.

¹ Pesquisas realizadas em 09 de julho de 2022.

Tabela 3 – Trabalhos de viabilidade realizados a partir da simulação de bioprocessos.

Autores	Biomassa	Produtos	Considerações
QUINTERO; MONCADA; CARDONA (2013)	Bagaço de cana, caule de cafeeiro, casca de arroz e cachos de fruta vazios	Etanol	Os estudos demonstraram a viabilidade da produção de etanol a partir dessas matérias primas, sendo os cachos de frutas a mais rentável delas. A integração energética num sistema de cogeração e a venda do excedente de eletricidade se mostrou como aspecto fundamental para reduzir o custo de produção.
(LARNAUDIE; FERRARI; LAREO, 2019)	Switchgrass (<i>Panicum virgatum</i>)	Etanol, eletricidade, furfural, ácido acético e fórmico	A performance econômica do processo que gerava todos os produtos foi melhor do que a da planta de geração de etanol e energia apenas. As condições de maior eficiência da hidrólise e concentração de glicose nem sempre levam ao menor custo.
MUSSATTO <i>et al.</i> (2013)	Bagaço de malte	Xilitol, ácido láctico, carvão ativado e ácidos fenólicos	O processo proposto é viável, contudo, a integração energética e recuperação da água utilizada no processo são recomendadas para garantir maiores receitas e menores impactos ambientais e emissões de GEE devido ao consumo de energia.
(RIAZI et al., 2020)	Gordura de frango processada, sebo bovino e óleo de soja	Diesel renovável	Os estudos atestam a viabilidade do processo. O diesel renovável produzido possui um Potencial de Aquecimento Global inferior ao do biodiesel e ainda há a possibilidade de se utilizar refinarias de petróleo já existentes para realização de parte do processo de beneficiamento da

KLEIN <i>et al.</i> (2018)	Cana-de-açúcar (caule e palha), eucalipto, óleo de macaúba, palma e soja	Combustível renovável para aviação (CRA)	<p>matéria prima.</p> <p>O estudo avaliou diferentes configurações e matérias primas para produção de combustível renovável para aviação, e todas produziram CRA com baixo impacto nas mudanças climáticas (redução de pelo menos 70% em comparação ao combustível fóssil). Contudo, a redução das emissões de GEE é altamente dependente da matéria-prima, da rota de produção e da localização da planta.</p>
(KABIR <i>et al.</i> , 2015)	Resíduos florestais	Biometano	<p>Etanol, metanol e ácido acético foram usados para pré-tratar a biomassa para produção do biogás. Embora os testes laboratoriais com o metanol tenham apresentado rendimentos inferiores, a simulação em larga escala apontou o metanol como melhor solvente, uma vez que seu custo recuperação são mais baratos, tornando o processo mais lucrativo.</p>
ORTIZ-SANCHEZ; SOLARTE-TORO; CARDONA-ALZATE (2021)	Casca de laranja	Óleo essencial e biogás	<p>O óleo essencial e o biogás foram os produtos mais rentáveis e confiáveis a serem obtidos. Além disso os resultados demonstraram a importância de contextualizar as possibilidades de atualização da biomassa, uma vez que a maioria dos processos e produtos relatados na literatura não são propostos considerando o contexto da instalação.</p>
MUPONDWA; LI;	Triticale (cereal híbrido de trigo e centeio)	Etanol e biogás	<p>Comparou-se dois cenários: a produção de apenas etanol, com a fermentação de pentoses e hexoses; e a produção integrada de etanol, pela fermentação de hexoses, e biogás pela digestão anaeróbia de pentoses. A análise econômica por meio do valor presente líquido demonstrou que, para essa biomassa, a produção de apenas etanol é mais rentável.</p>

TABIL (2018)

Estudos como os mencionados corroboram para a consolidação destes modelos de simulação computacional, as biorrefinarias virtuais, como ferramentas para a realização de análises abrangentes e confiáveis de viabilidade técnica e econômica, e de impactos ambientais e sociais. Como vimos, a simulação nos permite experimentar diferentes configurações de processos e matérias-primas, em escala industrial, para fabricação de uma infinidade de bioprodutos, biocombustíveis e geração de energia. Os avanços das pesquisas dentro dessa área contribuem para o desenvolvimento de modelos capazes de fazer previsões de baixo custo e cada vez mais precisas (RAJENDRAN et al., 2014). No entanto, para que as simulações sejam representativas e apresentem boa acurácia, faz-se necessário um conhecimento das características composicionais da matéria prima, no caso das biorrefinarias, as biomassas. principalmente no que tange aos seus componentes majoritários. O melhor entendimento das características da biomassa permite uma melhor definição dos diferentes cenários possíveis de serem estudados dentro da biorrefinaria virtual.

3.4 O etanol celulósico

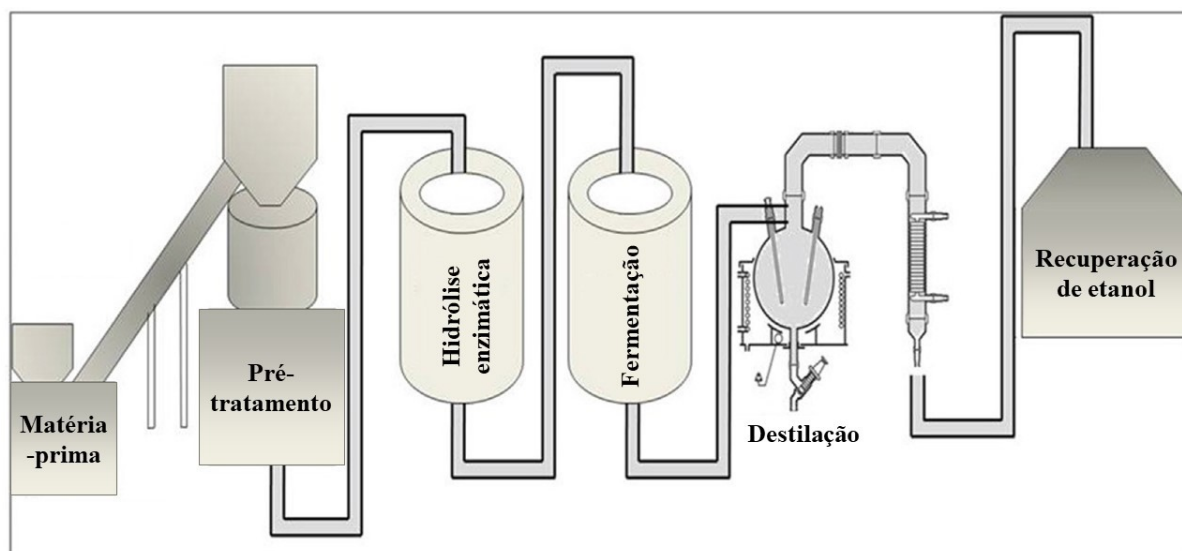
O Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo. Segundo o relatório de produção de etanol anidro e hidratado, divulgado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil produziu mais de 35 bilhões de litros de etanol, hidratado e anidro, no ano de 2019. A maior parte dessa produção é de etanol de primeira geração, sendo a cana-de-açúcar a principal matéria prima (GUPTA; TUOHY, 2014).

O etanol produzido a partir de materiais lignocelulósicos ainda apresenta um custo de produção maior do que do etanol 1G, o que afeta sua consolidação no mercado, embora já existam biorrefinarias que comercializem etanol 2G em larga escala. Ainda que não seja economicamente tão atrativo, a possibilidade de se utilizar resíduos agrícolas ou urbanos como matéria-prima, ou outros materiais que não competem com a produção de alimentos, são grandes vantagens da produção 2G. Além ainda da perspectiva de se dobrar a produção de etanol por área cultivada quando se utiliza os rejeitos da primeira geração, ou outros resíduos lignocelulósicos (ABUD; SILVA, 2019; SANTOS et al., 2012). A possibilidade de utilização de diferentes resíduos lignocelulósicos, tais como a casca de café, para aumentar a produção de etanol celulósico pode ser interessante, haja vista que a diversificação da capacidade de produção do biocombustível a partir de diferentes tipos de biomassa pode garantir maior

segurança no funcionamento de uma planta de processamento durante todo ano, não dependendo somente do período de safra de uma cultura em específico.

Para produção de etanol 2G são necessárias algumas etapas para melhorar a fermentação da biomassa, geralmente dispensáveis no processo 1G. A configuração do processo depende das propriedades da biomassa e também dos recursos e limitações do local de implantação da usina. Mas, de forma geral, a conversão de matéria-prima lignocelulósica em etanol consiste em quatro etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e recuperação do etanol, como ilustra a Figura 8. (ABUD; SILVA, 2019; SEABRA; MACEDO, 2011)

Figura 8 - Processo industrial de produção de etanol 2G. Fonte: (Mohapatra, Ray e Ramachandran (2019) Adaptada.



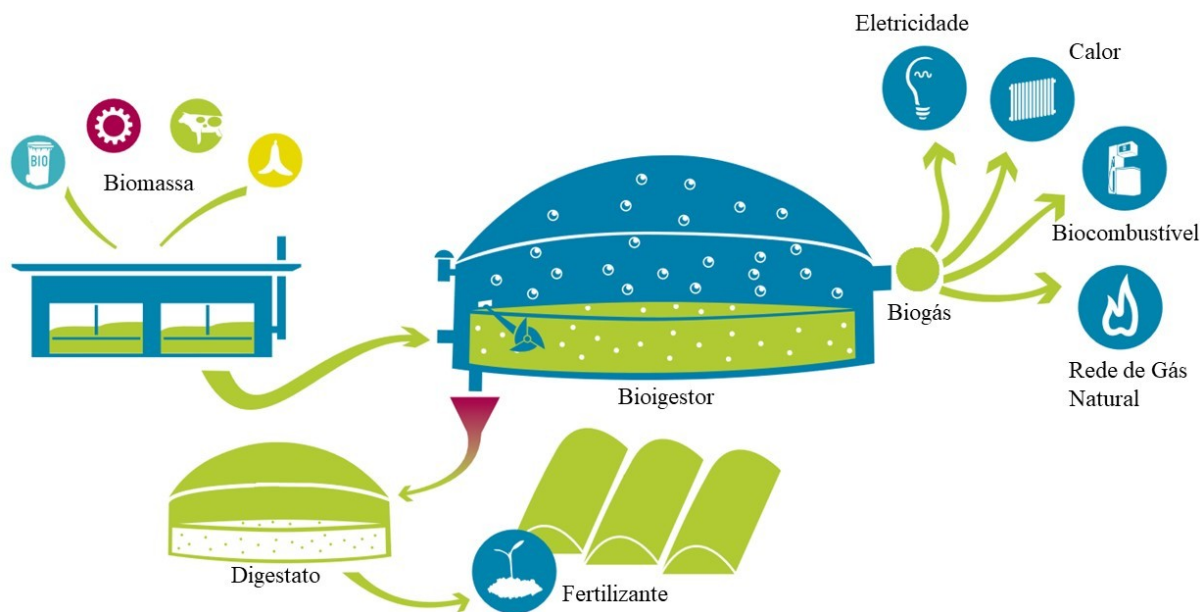
3.5 O biogás

O biogás é uma mistura combustível de gases gerada pela decomposição da matéria orgânica sob condições anaeróbias. Sua composição depende das características da matéria-prima e também das condições físico-químicas do processo de digestão. Geralmente, é composto majoritariamente por metano (CH_4), de 40 a 60 %, e dióxido de carbono (CO_2), de 30 a 40 %, e outros constituintes minoritários como sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), traços de oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), argônio (Ar) e ainda outros compostos orgânicos voláteis. (NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006).

Embora grande parte da matriz elétrica brasileira seja renovável (83%), menos de 9% dessa energia é proveniente do biogás, de acordo com o secretário de Planejamento e Desenvolvimento Energético do Ministério de Minas e Energia, Reive Barros (2020). Borges *et al.* (2020) sugere que isso pode ser reflexo de antigos programas de incentivo à fontes alternativas de energia, que não encorajavam o desenvolvimento das tecnologias de biogás, como o Proinfa. Entretanto, políticas mais recentes, como o RenovaBio de 2016, fornecem condições de mercado mais favoráveis a esse setor, com a inclusão do biometano no mercado de crédito de carbono.

A conversão de resíduos orgânicos em biogás pode contribuir para a viabilidade econômica e ambiental de vários processos agroindustriais, além de ser uma alternativa à destinação incorreta desses rejeitos, que muitas vezes são depositados na natureza de forma incorreta. Como ilustra a Figura 9, este processo envolve, basicamente, a digestão anaeróbia, que gera dois efluentes: o biogás, utilizado para geração de energia térmica, elétrica e biometano; e o digestato, que pode ser tratado e utilizado como biofertilizante (CIBIOGÁS, 2020).

Figura 9 – Produção de biogás. Fonte: Wilken *et al.* (2019) Adaptada.



3.6 Pré-tratamentos para biomassa lignocelulósica

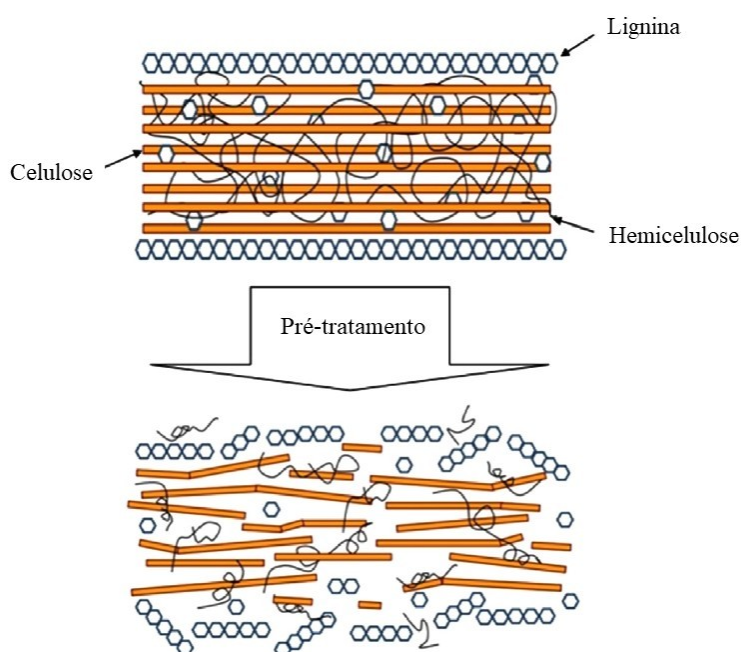
Como visto anteriormente, celulose, hemicelulose e lignina, além de outros compostos em menor quantidade, constituem a estrutura das plantas, conferindo forma e resistência a elas.

Estima-se que a evolução das plantas vasculares teve início há 440 milhões de anos, quando a lignina passou a compor a estrutura desses organismos (BELGACEM; GANDINI, 2008). Durante os vários anos de evolução, essas três principais macromoléculas, juntas das demais, foram se organizando de forma a favorecer a sobrevivência das espécies, e originaram as plantas que conhecemos hoje.

Para acessar a celulose e a hemicelulose, e poder aproveitar o potencial energético dos carboidratos que as constituem, é preciso então desfazer esta complexa estrutura que a natureza demorou quase meio bilhão de anos para construir, o que não é tão simples. Para tanto, são necessários pré-tratamentos da biomassa que facilitem esse acesso aos carboidratos. O principal obstáculo à utilização de materiais lignocelulósicos como fonte energética é a ausência de abordagens econômicas para superar a natureza recalcitrante desses materiais. O objetivo dos pré-tratamentos é, portanto, reduzir a recalcitrância da biomassa e aumentar a conversão biológica nas etapas subsequentes (KUMAR et al., 2020).

De acordo com Sun e Cheng (2002), os pré-tratamentos visam remover a lignina e a hemicelulose; reduzir o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose; aumentar a porosidade do material; e, conseqüentemente, sua área superficial, como ilustra a Figura 10. Além disso devem facilitar o acesso aos açúcares; evitar a degradação ou perda de carboidratos; evitar também a formação de subprodutos inibitórios para as etapas seguintes; além de serem economicamente viáveis.

Figura 10 – Hidrólise da biomassa lignocelulósica. Fonte: Mood et al., (2013) Adaptada.



Os pré-tratamentos podem ser processos físicos, químicos, físico-químicos, ou mesmo biológicos. Os físicos têm como objetivos a redução das partículas e o aumento da área superficial da biomassa, e costumam ser a primeira etapa do processo. Os químicos e físico-químicos costumam ser mais efetivos, apesar de, por vezes, exigirem condições mais severas de operação. Eles proporcionam, além do aumento da área superficial, a deslignificação da biomassa, a redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose, e a hidrólise das hemiceluloses. Os pré-tratamentos biológicos alcançam os mesmos efeitos obtidos por estes últimos. Entretanto, apesar de demandarem menos energia, são mais morosos e podem ser mais onerosos. (MOOD et al., 2013; TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

Eggeman e Elander (2005) fizeram uma análise técnica e econômica de cinco diferentes tecnologias de pré-tratamento: AFEX; ácido diluído; pré-tratamento com cal; PTH; e com amônia líquida. Tao e colaboradores (2011) avaliaram a produção de etanol 2G, utilizando *switchgrass* (*Panicum virgatum*), uma gramínea nativa da América do Norte, processada pelos mesmos pré-tratamentos avaliados no estudo anterior, além da técnica por explosão com SO₂ (polpação sulfito). Em ambos os estudos se observou pouca diferença entre as performances econômicas para os distintos pré-tratamentos, sendo o fator preponderante para redução de custos a maior liberação de açúcares monoméricos durante o pré-tratamento.

A Tabela 4 traz informações a respeito dos principais pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica empregados nos processos de produção de bioetanol, segundo Mood et al. (2013).

Tabela 4 – Pré-tratamento da biomassa para produção de etanol 2G

Pré-tratamento	Informações	Fonte
Moagem	Normalmente é a primeira etapa do processamento. O objetivo principal é a redução do tamanho das partículas através de moinhos.	(BINOD et al., 2010)
Extrusão	Tratamento termofísico, no qual a biomassa é submetida a aquecimento, mistura e cisalhamento, resultando em modificações físicas e químicas.	(ALVIRA et al., 2010)
Micro-ondas	Aquecimento rápido e uniforme da biomassa por irradiação de micro-ondas.	(MOOD et al., 2013)
Ácido	Técnica química altamente eficaz usada para romper a matriz lignocelulósica, clivando ligações glicosídicas, por meio do emprego de soluções ácidas, concentradas ou diluídas.	(WOICIECHOWSKI et al., 2020)
Alcalino	Utilização de soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) ou potássio (KOH), por exemplo, para remoção da lignina e de parte das hemiceluloses.	(WOICIECHOWSKI et al., 2020)
Líquido iônico	Dissolução simultânea de lignina e carboidratos com a utilização de solventes iônicos que podem ter suas propriedades ajustadas	(ALVIRA et al., 2010)
Organossolve	É a extração de lignina com solventes orgânicos ou suas soluções aquosas.	(ZHAO; CHENG; LIU, 2009)
Oxidativos	Baseado na oxidação da lignina pela ação de um agente oxidante como o ozônio (O ₃) ou peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).	(BINOD et al., 2010)
Explosão a vapor	A biomassa é aquecida utilizando-se vapor de água a altas pressões. Em seguida, com a expansão abrupta da mistura e liberação da pressão, a umidade evapora e rompe a matriz lignocelulósica.	(BAËTA et al., 2017)
AFEX (<i>Ammonia Fibre Explosion</i>)	Semelhante ao tratamento de explosão a vapor, entretanto utiliza-se uma solução líquida de amônia (NH ₄ OH).	(MOOD et al., 2013)
Hidrotérmico (PTH)	Utiliza-se água a altas temperaturas e pressões (que mantém a água no estado líquido). Diferente da explosão a vapor, não há necessidade de despressurização rápida.	(LASER et al., 2002)
Explosão com CO ₂	Semelhante à explosão a vapor, porém utiliza-se dióxido de carbono (CO ₂) supercrítico.	(MOOD et al., 2013)

Alvira et al. (2010) apontam algumas desvantagens dos pré-tratamentos, como o alto consumo de energia dos processos de moagem, ou de insumos químicos utilizados nos processos oxidativos, AFEX, organossolve e com ácido concentrado. Em contrapartida, elencam também algumas vantagens dos mesmos, como a redução da cristalinidade da celulose pelo processo de moagem; os altos rendimentos de glicose do método AFEX e do processamento com ácido concentrado; a baixa formação de compostos inibitórios durante o processo organossolve; além da alta remoção de lignina alcançada por este último e pelos processos oxidativos e AFEX.

Percebe-se, então, que cada método possui suas próprias características, e que a escolha do pré-tratamento depende de vários fatores, como o tipo de matéria-prima; a sua composição química e estrutural; e do produto final que se deseja obter com o processamento subsequente (ALVIRA et al., 2010; MOOD et al., 2013). Para produção de bioetanol a partir do bagaço de cana, por exemplo, Laser e colaboradores (2002) compararam o pré-tratamento hidrotérmico de auto hidrólise e o pré-tratamento a vapor. E, embora ambos os métodos tenham melhorado significativamente a hidrólise enzimática da biomassa, notaram que o pré-tratamento por auto hidrólise recuperou mais xilanas, com resultados que se equiparam aos obtidos em pré-tratamentos com ácido diluído. Dentre os pré-tratamentos utilizados para biomassa, os hidrotérmicos vêm assumindo destaque em função de algumas características intrínsecas que facilitam sua implementação em escala real.

3.6.1 Pré-tratamento hidrotérmico (PTH) da biomassa lignocelulósica

Os pré-tratamentos da biomassa que utilizam apenas água (líquida, vapor ou ambos) e calor são chamados de pré-tratamentos hidrotérmicos (LASER et al., 2002). Entretanto, a fim de facilitar a leitura, o termo “pré-tratamento hidrotérmico” neste documento fará referência a um PTH específico, de auto hidrólise, que utiliza apenas água quente, sem injeção de vapor. Em inglês, conhecido como *liquid hot water (LHW) pretreatment*.

O PTH consiste na cocção da biomassa em águas em altas temperaturas, entre 160 e 220°C, sem adição de catalisadores ou outros produtos químicos. Altas pressões são necessárias apenas para que a água se mantenha no estado líquido durante processo, e não há necessidade de descomprimir a mistura rapidamente como no pré-tratamento de explosão a vapor (MOOD et al., 2013).

Neste pré-tratamento, a clivagem das ligações glicosídicas da hemicelulose é possível devido ao caráter ácido conferido à solução pelo ácido acético (CH_3COOH). Ele é formado a partir do grupo acetila ($-\text{COCH}_3$) na presença de íons hidrônio (H_3O^+). Estes íons são gerados pela autoionização da água, e o grupo acetila é um dos constituintes da biomassa lignocelulósica. Durante o processo de hidrólise, o grau de polimerização da hemicelulose é reduzido e ela se solubiliza na água, formando o hidrolisado hemicelulósico. Em contrapartida, a maior parte da celulose e da lignina permanecem na fração sólida. As duas frações então podem ser separadas, obtendo-se um hidrolisado rico em pentoses, e a fração sólida rica em celulose e mais suscetível à hidrólise enzimática (CHEN, 2015).

A composição dessas frações geradas depende da intensidade do pré-tratamento empregado. Uma forma de medir e comparar essa intensidade é com o fator de severidade (S), que leva em consideração a temperatura e a duração do PTH (AHMAD; SILVA; VARESCHE, 2018). O fator de severidade pode ser calculado de acordo com a equação (1), determinada por Overend, Chornet e Gascoigne (1987):

$$S = \log \left[t \times \exp \left(\frac{T - 100}{14,75} \right) \right] \quad (1)$$

Onde t é o tempo, em minutos, e T é a temperatura, em graus Celsius, empregados no pré-tratamento. O valor 14,75 refere-se a um parâmetro empírico relacionado à energia de ativação, assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem, e 100 é referente à temperatura de referência (100°C), a partir da qual se iniciam as reações de hidrólise desejadas.

O PTH possui várias vantagens, uma das principais é a dispensa do uso de reatores resistentes à corrosão para o processo de pré-tratamento da biomassa. Ademais, não há necessidade da adição de catalisadores ou outros reagentes além da água, portanto, os resíduos gerados normalmente não demandam grandes quantidades de neutralizantes, principalmente quando comparados a hidrolisados de outros pré-tratamentos, como o ácido. Outra vantagem é a alta remoção de hemicelulose e a baixa formação de compostos inibitórios, entretanto, há a formação de produtos de degradação, como ácido fórmico, acético e levulínico, furfuraldeídos oriundos da degradação dos açúcares e demais compostos gerados pela degradação da lignina. O PTH ainda pode suprimir a necessidade de etapas de redução dos tamanhos das partículas, como a moagem, que costumam ser processos de alta demanda energética (TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

Alguns autores sugerem ainda a combinação do PTH, que remove a hemicelulose, com outro pré-tratamento, para deslignificação da fração sólida tratada. O intuito da combinação é melhorar o rendimento da hidrólise enzimática e, conseqüentemente, aumentar a produção de etanol. Kim e Lee (2006) trataram palha de milho com PTH e posteriormente com amônia líquida em uma coluna de percolação. Nas condições consideradas ótimas, após os dois estágios, obtiveram uma fração sólida com 94% de digestibilidade enzimática, contra os 85% alcançados apenas com o PTH. Bittencourt e colaboradores (2019) submeteram a fração sólida tratada por PTH a uma extração alcalina (NaOH) e posteriormente a um tratamento oxidativo avançado. Nas condições ótimas, obtiveram uma conversão enzimática de quase 89% da celulose em glicose. Vale ressaltar, contudo, que em ambos os estudos os tratamentos em múltiplos estágios foram propostos como estratégia de fracionamento da biomassa, e não apenas como pré-tratamentos.

Em contraste com esses resultados, especificamente para a casca de café, Silva (2019) observou que o rendimento da hidrólise enzimática da biomassa tratada em duas etapas (32,6%) foi menor do que obtido pela fração tratada apenas pelo PTH (41,3%). A autora comparou o rendimento da hidrólise enzimática da fração sólida tratada com somente o PTH nas condições ótimas, com o rendimento obtido pela mesma fração sólida hidrotérmicamente tratada e posteriormente submetida a uma extração alcalina com hidróxidos de sódio (NaOH a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$), para remoção de lignina.

Atribui-se a queda no rendimento à perda de celulose para fração líquida e também à redução da área superficial da biomassa durante a extração alcalina. Esses resultados sugerem que a deslignificação alcalina da casca de café tratada com PTH afeta negativamente produção de etanol com esta matéria prima. Corroborando, portanto, com a viabilidade do PTH como etapa única para aumento da acessibilidade aos açúcares fermentescíveis da casca de café.

Silva, (2019), ainda mostrou o efeito do pré-tratamento hidrotérmico no rendimento da produção bioquímica de metano durante a digestão anaeróbia da casca de café. Seus resultados mostraram que a digestão do efluente semissólido do PTH gerou uma produção acumulada de metano até 3,4 vezes maior do que a digestão da casca bruta ($6,7 \text{ NmL CH}_4 \text{ gDQO}^{-1}$). Rendimentos ainda maiores foram obtidos com a digestão do hidrolisado hemicelulósico efluente do PTH, que gerou até $225,9 \text{ NmL CH}_4 \text{ gDQO}^{-1}$, demonstrando a importância do pré-tratamento hidrotérmico para o melhor aproveitamento do potencial energético da biomassa lignocelulósica.

Como o pré-tratamento é uma etapa crucial para o sucesso do processo de produção de biocombustível a partir de biomassa lignocelulósica, o entendimento de alguns parâmetros deste processo é de suma importância para a realização de estudos de simulação que visam avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental de novas rotas tecnológicas. Dentre esses parâmetros, os cinéticos são fundamentais para entender o comportamento do processo em função do tempo, sendo assim o conhecimento dos ajustes e modelos que explicam a hidrólise dos componentes majoritários da biomassa durante o pré-tratamento faz-se importante. No caso do pré-tratamento hidrotérmico, como o componente mais atingido é a hemicelulose, a avaliação da cinética da hidrólise desse componente é uma etapa fundamental para o entendimento global do sistema.

3.7 Hidrólise enzimática

Após o pré-tratamento hidrotérmico da biomassa, a celulose remanescente na fração sólida é o principal carboidrato a ser hidrolisado e convertido em glicose, para posteriormente seguir para a etapa de fermentação. A hidrólise, que pode ser ácida ou enzimática, é uma etapa com grande potencial de aumentar a produção de etanol, com rendimentos de açúcares fermentescíveis de até 95%, dependendo das condições de operação e tipo de biomassa. Embora a hidrólise ácida seja uma tecnologia mais madura e consolidada, o processo catalisado por enzimas é visto como a chave da redução dos custos da produção de etanol 2G a longo prazo (HAMELINCK; VAN HOOIJDONK; FAAIJ, 2005; SANTOS et al., 2020)

A hidrólise enzimática se dá por meio de celulasas, um complexo de enzimas altamente específicas que catalisam a degradação da celulose, atuando em diferentes regiões da cadeia. Dentre os grupos de celulasas envolvidas no processo de hidrólise podemos citar três principais: as endoglucanases, responsáveis pela degradação das regiões de baixa cristalinidade, gerando extremidades livres nas cadeias celulósicas; as exoglucanases (ou celobiohidrolases), que removem unidades de celobiose das extremidades livres; e finalmente as β -glicosidasases, que produzem glicose a partir da hidrólise das celobioses. Há também enzimas auxiliares, capazes de hidrolisar as moléculas de hemicelulose à seus monômeros constituintes (SUN; CHENG, 2002).

Algumas das vantagens da hidrólise enzimática em relação à hidrólise ácida são a simplificação da operação, a preservação dos equipamentos, uma vez que o processo se dá em condições amenas que não promovem a corrosão dos materiais, e a especificidade das

reações, que diminui a geração de subprodutos. Entretanto, por se tratar de um processo biológico, é mais sensível a alterações nas condições do meio reacional. No caso da sacarificação da biomassa tratada pelo PTH, produtos de degradação gerados durante o pré-tratamento, a lignina residual, propriedades do substrato, carregamento de sólidos e produtos finais são fatores que podem afetar o rendimento da hidrólise enzimática. Na escolha do coquetel enzimático, portanto, deve-se considerar as particularidades de cada biomassa, e não somente a atividade enzimática (BONOMI, 2010; ZHUANG et al., 2016).

A hidrólise é uma etapa crítica da produção de bioetanol, que impacta diretamente no rendimento global do processo, e também em seu custo. O emprego da hidrólise enzimática em processos industriais de produção de etanol 2G ainda não é economicamente viável, devido ao alto custo dessas enzimas. Entretanto, considerando o cenário atual, sua viabilidade econômica pode estar próxima de ser atingida (BONOMI, 2010; SANTOS et al., 2020, 2012).

3.8 Fermentação

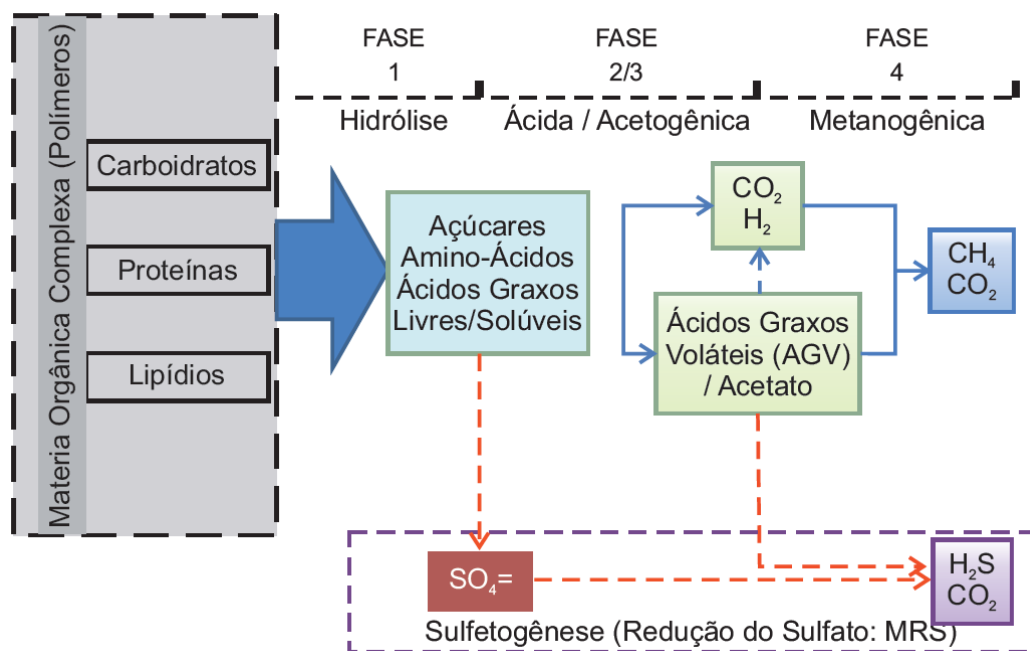
A fermentação é a terceira etapa do processo de produção de etanol 2G. Neste passo, microrganismos produzem etanol como resultado da metabolização dos açúcares liberados nas etapas anteriores, de pré-tratamento e hidrólise enzimática. Este processo pode acontecer de forma simultânea à sacarificação, num mesmo reator, ou de forma separada. Independentemente da forma é importante manter uma alta concentração de carboidratos na etapa de hidrólise para que se obtenha bons rendimentos da fermentação. Para recuperação do etanol é necessária uma etapa de separação após a fermentação (SANTOS et al., 2020).

A *Sacharomyces cerevisiae* é o microrganismo mais comumente utilizado para fermentação alcoólica. Essas leveduras apresentam altos rendimentos e produtividade, além de tolerarem maiores concentrações de etanol, pH baixo e alguns inibidores. A *S. cerevisiae* possui uma especificidade em relação à metabolização da glicose, não sendo capazes de metabolizar a xilose. Todavia, a engenharia genética de leveduras com maior afinidade por pentoses pode aumentar o rendimento da fermentação de hidrolisados hemicelulósicos, ricos em açúcares de cinco carbonos, e tornar a conversão de resíduos de plantas em biocombustíveis ainda mais viável. É possível ainda realizar cofermentação usando microrganismos fermentadores de C5 e C6 juntos. (OREB et al., 2012).

3.9 Digestão anaeróbia

Digestão Anaeróbia é a denominação que se dá ao processo de decomposição anaeróbia da matéria orgânica, realizada por um conjunto de microrganismos que atuam de forma sinérgica para conversão do substrato em nutrientes necessários para sua manutenção e crescimento. Como ilustrado na Figura 11, pode-se dividir o conjunto de reações bioquímicas que ocorrem durante a DA em quatro principais fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A sulfetogênese, embora não faça parte da cadeia principal de reações que levam à produção de biometano, pode ocorrer de maneira concomitante às outras etapas caso haja quantidades significativas de sulfato no meio reacional (CASSINI; COELHO; PECORA, 2014).

Figura 11 – Principais fases da digestão anaeróbia. Fonte: (CASSINI; COELHO; PECORA, 2014)



A primeira etapa, hidrólise, consiste na quebra da matéria orgânica complexa em compostos quimicamente mais simples e solúveis em água. Na acidogênese, os compostos provenientes da fase anterior são metabolizados por bactérias fermentativas que excretam ácidos graxos voláteis de cadeia curta, que, por sua vez, são convertidos a acetato, na fase denominada acetogênese. Por último, os compostos gerados nas etapas anteriores, 2 e 3,

são metabolizados pelos microrganismos metanogênicos, que produzem metano e gás carbônico. (SOARES; FEIDEN; TAVARES, 2017).

3.10 Softwares de simulação

De acordo com Giordano, Elias e Furlan (2020), a simulação de processos produtivos industriais se dá pela resolução de equações termodinâmicas, cinéticas e de fenômenos de transporte, juntamente dos balanços de massa e energia. Esses sistemas costumam possuir milhares de variáveis e especificações, e podem ser estacionários ou dinâmicos. Existem duas abordagens para se resolver os fluxogramas de simulação: o modular, onde cada módulo é resolvido separadamente; e os orientados por equações (*equation-oriented*), no qual todas as equações do sistema são resolvidas simultaneamente.

O Aspen[®] e o SuperPro Designer[®] pertencem ao grupo dos simuladores modulares, onde cada unidade operacional é processada individualmente, e conectadas por correntes de massa e energia, de forma bastante análoga ao que se tem em uma planta real. Essa abordagem permite a solução numérica de módulos de difícil convergência, como as unidades de destilaria, por exemplo. Esses softwares, por serem bastante adequados para simulação de plantas inteiras, são um dos mais populares atualmente. O Aspen[®] foi desenvolvido para petroquímicas, refinarias de petróleo e outras indústrias químicas. Ultimamente, entretanto, tem sido amplamente utilizado para simulação de biorrefinarias. O SuperPro Designer[®], por sua vez, foi desenvolvido no Centro de Engenharia de Processos Biotecnológicos do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), tendo a simulação de bioprocessos industriais como foco principal do software. (GIORDANO; ELIAS; FURLAN, 2020; PALACIOS-BERECHE; NEBRA, 2009; PETRIDES, 2013).

Tasić e Veljković (2011) afirmam que o desenvolvimento de modelos de simulação requer, basicamente, a definição dos componentes químicos, a seleção do modelo termodinâmico (quando requerido), a escolha das unidades operacionais, e a definição das condições de entrada, como vazões, pressão, temperatura, etc. É necessário também incorporar os parâmetros cinéticos ou estequiométricos nos softwares para simular uma reação. Tanto o Aspen Plus[®] quanto o SuperPro Designer[®] possuem bibliotecas de unidades de operação padrão, como reatores, misturadores, divisores, aquecedores, bombas, por exemplo; e também de propriedades físicas de muitos componentes puros (PALACIOS-BERECHE; NEBRA, 2009; PETRIDES, 2013). Entretanto, para simular a produção de

biocombustíveis, muitos autores recorrem à base de dados criada por Wooley e Putsche (1996), uma vez que essas informações acerca de componentes-chave das biomassas lignocelulósicas não podem ser encontradas no próprio software.

A seleção do modelo termodinâmico é uma etapa muito importante para que a modelagem dos processos de transformação da biomassa se aproxime da realidade, e para que a simulação produza respostas precisas e confiáveis. Sandler (2006) fornece algumas informações que podem ser utilizadas como referência na escolha do modelo, baseadas nos tipos de componentes das misturas e também nas condições de pressão. Para misturas de líquido ou vapor a altas pressões, que contenham um ou mais compostos polares e/ou associados, ele sugere o uso de equações de estado como Peng–Robinson ou Soave–Redlich–Kwong. Já em relação ao coeficiente de atividade, para descrição de equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor para soluções fortemente não ideais, sugere-se modelos como UNIQUAC, Van Laar ou NRTL.

Pardo-Planas et al. (2017), Dias et al. (2013), Tasić e Veljković (2011), e Quintero e Cardona (2011) utilizaram o NRTL padrão como modelo termodinâmico e de atividade para modelar o equilíbrio de fases na maioria das unidades de suas biorrefinarias virtuais, que simulam a produção de etanol no Aspen Plus[®]. Serrano (2011) utiliza o mesmo modelo também para simular a produção de biogás, neste mesmo software. Dias et al. (2013) e Quintero e Cardona (2011) utilizaram também as equações de estado Soave–Redlich–Kwong e Hayden – O’Connell, respectivamente, para modelar a fase vapor. Em contrapartida, Gutiérrez et al. (2019) optou pelo modelo UNIQUAC, porém ele utiliza outro software de simulação, o UniSim[®].

De acordo com Petrides (2013), os requisitos mínimos do *software* para simulação de um processo bioquímico são: a capacidade de lidar simultaneamente com processos contínuos, semi-contínuos e em batelada; e a capacidade de modelar as operações unitárias específicas dos bioprocessos, como a fermentação e a digestão anaeróbia, por exemplo. A escolha do programa utilizado para simulação depende do tipo de produto, do estágio de desenvolvimento da tecnologia a ser simulada e da disponibilidade de recursos para investimento. Contudo, independente do *software* escolhido, o usuário deve olhar cuidadosamente para os resultados obtidos na simulação e se perguntar se eles realmente fazem sentido, e não simplesmente aceitar o resultado, sem uma análise crítica, apenas porque veio de um computador (SANDLER, 2015).

4. METODOLOGIA

4.1 Simulação do processo proposto

4.1.1 Componentes e misturas

Todos os componentes e misturas envolvidos nos processos simulados foram incluídos no ambiente de simulação, aqueles que não constavam no banco de dados do *software* SuperPro Designer v.12 foram adicionados como novos componentes. Na Tabela 5 abaixo estão listados todos os componentes utilizados na simulação e a fonte dos dados de propriedades químicas e físicas de cada um.

Tabela 5 – Componentes utilizados na simulação

Componentes	Fórmula molecular	Fonte
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Base de dados do SuperPro Designer
Água	H ₂ O	Base de dados do SuperPro Designer
Amônio	NH ₄ ⁺	PubChem
Azida de sódio	NaN ₃	PubChem
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	PubChem
Biomassa (células)	C ₅ H ₇ O ₂ N	Base de dados do SuperPro Designer*
Carvão ativado	C	Base de dados do SuperPro Designer
Celulose	C ₆ H ₁₂ O ₆	(WOOLEY; PUTSCHE, 1996)
Cinzas	-	Base de dados do SuperPro Designer
Citrato de sódio	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Base de dados do SuperPro Designer
Dióxido de Carbono	CO ₂	Base de dados do SuperPro Designer
Dióxido de Enxofre	SO ₂	Base de dados do SuperPro Designer
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Base de dados do SuperPro Designer
Extrativos	CH ₂ O	(DAVIS et al., 2013)
Furfural (FF)	C ₅ H ₄ O ₂	(DAVIS et al., 2013)
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Base de dados do SuperPro Designer
Hemicelulose	C ₅ H ₈ O ₄	(WOOLEY; PUTSCHE, 1996)
Hidroximetilfurfural (HMF)	C ₆ H ₆ O ₃	(DAVIS et al., 2013)

Leveduras	$C_{19}H_{14}O_2$	Base de dados do SuperPro Designer*
Lignina	$C_8H_8O_3$	(WOOLEY; PUTSCHE, 1996)
Metano	CH_4	Base de dados do SuperPro Designer
Nitrogênio	N_2	Base de dados do SuperPro Designer
Oxigênio	O_2	Base de dados do SuperPro Designer
Proteínas	$C_{16}H_{24}O_5N_4$	Base de dados do SuperPro Designer
Xilose	$C_5H_{10}O_5$	(WOOLEY; PUTSCHE, 1996)

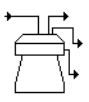
*Com alteração da fórmula e massa molecular, mantendo as demais propriedades da base de dados do *software*.

A casca de café foi considerada uma mistura contendo 26,37% de celulose; 22,77% de lignina; 14,94% de hemicelulose; 12,15% de extrativos; 10,80% de umidade, 10,00% de proteínas; e 2,97% de cinzas. O coquetel enzimático foi considerado uma solução aquosa com 44% (m/m) de proteínas. Uma vez que não é possível inserir a carga enzimática no *software* SuperPro Designer v.12 em função da unidade de medida de atividade enzimática FPU (*Filter Paper Unit*), utilizou-se a relação adotada por Kumar e Murthy, (2011), em semelhante trabalho de simulação, de 600 FPUg⁻¹ para encontrar o percentual de enzimas no coquetel correspondente ao utilizado por Silva (2019) de 264,28 FPUmL⁻¹.

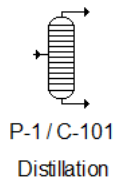
4.1.2 Unidades de processamento

As unidades de processamento utilizadas para construção da biorrefinaria virtual estão discriminadas na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Descrição das unidades de processamentos utilizadas na simulação

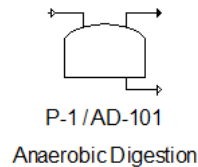
Equipamento	Representação no software	Descrição
Centrífuga	 P-1/DS-101 Centrifugation	Simula a separação sólido-líquido por uma centrífuga de pilha de discos. A separação é baseada na diferença de densidade entre as duas fases.

Coluna de Destilação



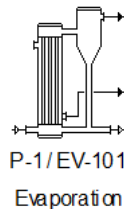
Simula o fracionamento de componentes voláteis em uma coluna de destilação usando o método de atalho.

Digestor Anaeróbio



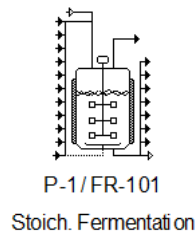
Simula as transformações de compostos (inóculo, lodo, substrato, etc) que ocorrem em condições anaeróbias. As reações, paralelas ou sequenciais, são especificadas por uma relação estequiométrica.

Evaporador de múltiplos efeitos



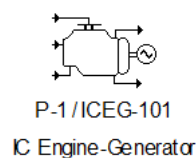
Simula uma operação de evaporação multiefeito contínua. Pode operar em função de uma taxa de evaporação dos componentes voláteis ou para atingir a concentração desejada de determinado componente.

Fermentador


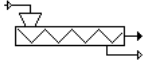
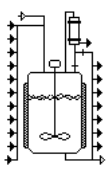
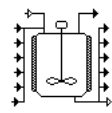
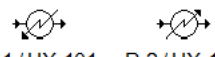


Simula uma sequência de operações que ocorrem em um Fermentador. A sequência inclui alimentação, fermentação (estequiométrica) e esvaziamento.

Gerador de combustão interna



Modela a geração de energia elétrica pela combustão de combustível e ar em um motor alternativo de combustão interna acoplado a um gerador elétrico.

Misturadores	 P-1 / MX-101 P-2 / MX-102 Mixing Mixing a) b)	<p>a) Simula a mistura de dois fluxos;</p> <p>b) Simula a mistura de dois fluxos de composição conhecida, ajustando o volume do fluxo do topo para atender a uma especificação na saída.</p>
Prensa Parafuso	 P-1 / SP-101 Screw Pressing	<p>Simula um processo contínuo de desidratação mecânica em uma prensa parafuso.</p>
Reator Agitado (CSTR)	 P-1 / R-101 Stoich. Reaction	<p>Simula uma sequência de operações que ocorrem em um Reator Agitado (CSTR). A sequência inclui alimentação, aquecimento, reação (estequiométrica), resfriamento e esvaziamento.</p>
Tanque de mistura	 P-1 / V-101 Blending / Storage	<p>Simula o armazenamento em lotes em um tanque de mistura.</p>
Trocadores de calor	 P-1 / HX-101 P-2 / HX-102 Heating Cooling a) b)	<p>Modela a troca de calor entre duas correntes:</p> <p>a) com o intuito de aquecer a corrente principal;</p> <p>b) com o intuito de resfriar a corrente principal.</p>

4.1.3 Parâmetros Operacionais

Todos os parâmetros operacionais otimizados experimentalmente por Silva (2019) foram utilizados para construção da biorrefinaria virtual de casca de café. Demais parâmetros não determinados pela autora foram retirados da literatura. Silva (2019) determinou as

condições operacionais do pré-tratamento hidrotérmico (temperatura, tempo de reação, razão líquido-sólido e rendimentos); da hidrólise enzimática (carga enzimática, tempo de reação, temperatura e rendimentos); e da digestão anaeróbia (razão alimento/microrganismo, produção de metano, temperatura, tempo de reação, diluição da carga orgânica e adição de carvão ativado). Para a simulação da produção de etanol os parâmetros operacionais foram retirados da literatura, bem como dados de operação de equipamentos industriais não utilizados ou mencionados pela autora em seu trabalho. A Tabela 7 abaixo contém os parâmetros operacionais assumidos.

Tabela 7 – condições operacionais assumidas para simulação

Pré-tratamento hidrotérmico (operação em bateladas)		Fonte
Tempo*	20; 61; 90 min	(SILVA, 2019)
Temperatura*	120; 189; 200 °C	(SILVA, 2019)
Razão líquido-sólido	5 mLg ⁻¹	(SILVA, 2019)
Separação sólido-líquido – Prensa Parafuso (operação contínua)		
Água na torta (filtrado)	55 %	(RUIZ; THOMSEN; TRAJANO, 2017)
Eficiência de separação sólido-líquido	97 %	HUBER DO BRASIL
Hidrólise Enzimática (operação contínua)		
Carga Enzimática	40 FPUg ⁻¹ CC	(SILVA, 2019)
Razão líquido-sólido	10 mLg ⁻¹	(SILVA, 2019)
Solução tampão	Solução de azida de sódio (0,02% m/v) e citrato de sódio (0,05molL ⁻¹) até atingir a razão líquido-sólido determinada.	(SILVA, 2019)
Tempo de reação	24 h	(SILVA, 2019)
Temperatura	50°C	(SILVA, 2019)
Concentração final de glicose no meio	29 gL ⁻¹	(SILVA, 2019)
Fermentação (operação em bateladas alimentadas)		
Adição de 10 % de leveduras (m), com reciclo de 80% das leveduras		
Leveduras	após lavagem com ácido sulfúrico (pH 2,0 a 2,5).	(LOPES et al., 2016)
Tempo de fermentação	9 h	(LOPES et al., 2016)
Produção de etanol	7 a 12% (v/v)	(LOPES et al., 2016)

Digestão Anaeróbia (operação contínua)		
Relação Alimento/Microrganismo	0,4gDQOg ⁻¹ SSV	(SILVA, 2019)
Diluição do hidrolisado	Aprox. 9x (v)	(SILVA, 2019)
Carvão ativado em pó	4,0 gL ⁻¹	(SILVA, 2019)
Produção de metano*	130,2; 133,5; 225,9 NmL CH ₄ g ⁻¹ DQO	(SILVA, 2019)

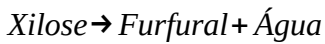
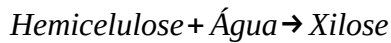
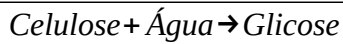
*A depender da condição de PTH empregada.

4.1.4 Reações Químicas

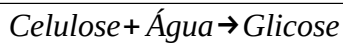
As reações estequiométricas assumidas para a simulação estão listadas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Reações químicas assumidas para simulação

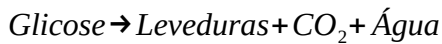
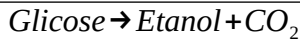
Pré-tratamento hidrotérmico



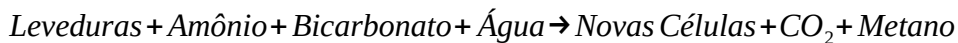
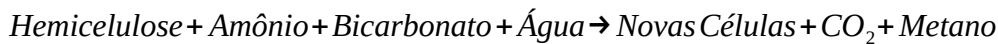
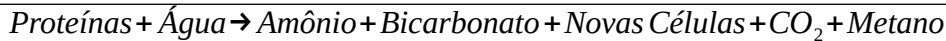
Hidrólise Enzimática



Fermentação



Digestão Anaeróbia



As extensões das reações do pré-tratamento hidrotérmico foram relatadas por Silva (2019) e variam com a severidade aplicada, assim como as reações da digestão anaeróbia. A reação de sacarificação do processo de hidrólise enzimática teve sua extensão (em torno de 60%) determinada pelo teor de glicose liberado no meio, para que atingisse a concentração relatada por Silva (2019) em seus experimentos. As conversões das reações da etapa da fermentação foram determinadas em 95% e 3% para formação de etanol e para produção de novas leveduras, respectivamente, conforme também adotado por Aden et al. (2002).

Para o pré-tratamento hidrotérmico, além das reações citadas na tabela anterior, assumiu-se também a solubilização de lignina, extrativos e proteínas. Essa solubilização foi simulada conforme sugerem (WOOLEY; PUTSCHE, 1996), considerando-os inicialmente como compostos sólidos e, após o tempo de reação, a parte solubilizada desses foi considerada um líquido. Para a solubilização das proteínas, utilizou-se a relação relatada por Lamp, Kaltschmitt e Oliver (2019) para o percentual de proteínas vegetais no hidrolisado em função da severidade do pré-tratamento hidrotérmico empregada. Considerou-se a solubilização de 99% dos extrativos, e, posteriormente a volatilização de 95% desses extrativos solubilizados (DAVIS et al., 2013; ERIKA; JAKAB; VÁRHEGYI, 2007).

As reações da digestão anaeróbia foram modeladas pela aplicação de princípios de bioenergética no cálculo da estequiometria das reações biológicas, de maneira semelhante ao procedimento descrito por Benetti e Aquino (2010). Partiu-se do princípio das reações de oxidação-redução, nas quais parte da energia liberada pela transferência de elétrons entre doador (substrato) e acceptor é utilizada para síntese de novas células. Do ponto de vista matemático, as Equações (2) e (3) abaixo resumem esta relação.

$$R = f_e \cdot R_a + f_s R_s - R_d \quad (2)$$

$$f_e + f_s = 1 \quad (3)$$

Onde R é a equação global balanceada; R_a , R_d e R_s são respectivamente as semirreações do acceptor de elétrons, do doador de elétrons, e de síntese celular; e f_s e f_e são as frações do doador de elétrons utilizadas para síntese de novas células e produção de energia, respectivamente.

Para cada doador de elétrons (molécula orgânica) foram escritas as semirreações de oxirredução, R_a , R_s e R_d , conforme descrito por (RITTMANN; MCCARTY, 2016).

Considerou-se o amônio (NH_4^+) como fonte de nitrogênio e o dióxido de carbono (CO_2) como aceptor final de elétrons. Considerou-se ainda f_e e f_s iguais a 0,8 e 0,2 respectivamente. As reações globais para cada substrato estão descritas na Tabela 8, apresentada anteriormente.

4.2 Avaliação do efeito da severidade do PTH

A avaliação dos efeitos da severidade do pré-tratamento hidrotérmico da casca de café na viabilidade técnica e econômica do processo de produção de etanol 2G e biogás a partir dessa biomassa se deu através da simulação e análise dos resultados obtidos para cada uma das três condições de pré-tratamento abaixo descritas na Tabela 9, que contém ainda dados de remoção da fração sólida dos componentes majoritários (celulose, hemicelulose e lignina) durante o pré-tratamento. Na Tabela 10 está a caracterização da casca de café pré-tratada com cada uma das condições do PTH definidas, bem como a do hidrolisado hemicelulósico. Todos esses dados foram obtidos em trabalho experimental desenvolvido no grupo de pesquisa (Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto) por Silva (2019), e serão utilizados para simulação da biorrefinaria virtual proposta. Além das caracterizações e rendimentos do pré-tratamento hidrotérmico, os demais parâmetros utilizados por Silva (2019) em seus ensaios, detalhados nas seções anteriores, também foram utilizados.

Tabela 9 – Condições operacionais do pré-tratamento hidrotérmico

Condição	Temperatura (°C)	Razão líquido-sólido (mLg ⁻¹)	Tempo (min)	Severidade (S)	Conversão da reação do PTH (%)		
					Remoção Celulose	Remoção Hemicelulose	Remoção Lignina
1	120	5	20	1,89	31,77	28,27	2,9
2	189	5	90	4,57	35,86	70,2	22,47
3	200	5	61	4,72	38,12	84,63	39,2

Tabela 10 – Dados de composição da fração sólida e do hidrolisado hemicelulósico

Condição	Fração sólida			Hidrolisado Hemicelulósico				
	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Açúcares Redutores (gL ⁻¹)	Compostos Fenólicos (gL ⁻¹)	HMF (gL ⁻¹)	FF (gL ⁻¹)	DQO (gL ⁻¹)
1	30,6	21	37,5	4,6	2	0	0	18,9
2	36,6	11,1	38,81	8,22	4,62	0,17	0,2	23,9
3	48,1	7,8	40,7	10,99	6,31	0,12	0,18	31

4.3 Análise de Viabilidade Econômica

A análise econômica do empreendimento proposto foi realizada pelo *software* SuperPro Designer v.12, que estima custos de capital e operacionais, bem como executa avaliações econômicas preliminares, análises de lucratividade e de fluxo de caixa. Os cálculos se dão a partir da determinação do capital de investimento, do custo operacional e da receita anual.

O capital de investimento foi calculado como a soma dos custos fixos (equipamentos, tubulação, instrumentação, etc); do capital de giro (custos de mão de obra, matérias-primas, agentes de aquecimento/refrigeração e energia); e dos custos de inicialização da planta (*startup*), estimado como sendo 5% dos custos fixos. O custo operacional de um projeto inclui custos relacionados à demanda por recursos, como matérias-primas, mão de obra, agentes de aquecimento/resfriamento e energia. A receita de um projeto consiste em todo capital oriundo da comercialização dos produtos finais gerados .

Os preços dos reagentes utilizados que não constavam no banco de dados do SuperPro Designer (azida de sódio, citrato de sódio e carvão ativado em pó) foram inseridos manualmente com base nos preços por, quilograma, encontrados em sites de comercialização de produtos químicos² de USD 13,06, USD 1,33 e USD 1,15, respectivamente. Para o coquetel enzimático utilizou-se os valores, por quilograma de enzima, reportados por Kumar e Murthy (2011) como base para os cálculos dos custos do coquetel. O valor encontrado para um coquetel enzimático equivalente ao utilizado por Silva (2019), de 264,28 FPUmL⁻¹ ,já corrigido pela inflação dos últimos 10 anos, foi de USD 2,80 mL⁻¹.

As estimativas dos preços de aquisição e instalação dos equipamentos são realizadas pelo SuperPro Designer com base nas correlações de custo incorporadas para cada um dos equipamentos disponíveis. Essas estimativas do *software* foram utilizadas para precificação de todos os equipamentos utilizados na biorrefinaria de casca de café simulada, com exceção do digestor anaeróbio. Para estimativa de custo dessa unidade foi utilizado o Biogas Tool, uma ferramenta de cálculo desenvolvida pela Agência Dinamarquesa de Energia em colaboração com as partes interessadas no México, que consiste em uma planilha dinâmica que pode ser usada para obter uma avaliação técnica e econômica preliminar de projetos de biogás a partir de entradas do usuário. A Equação (4) abaixo, utilizada pelo Biogas Tool fornece o preço do digestor anaeróbio (lagoa anaeróbia coberta – modelo canadense) em função do volume do

2 Orçamento realizado no site comercial <https://www.alibaba.com/> entre os dias 11 e 13 de março de 2022.

reator, dentro do intervalo de 2 a 16 mil metros cúbicos, com uma correlação R^2 igual a 0,9986.

$$P=9\cdot 10^{-5}\cdot v^2+81,857\cdot v+42.083 \quad (4)$$

Sendo, P o preço de aquisição e instalação em USD, relativo ao ano de 2018; e v o volume do reator em metros cúbicos. O custo final do digestor foi reajustado para o ano de 2021.

Para o cálculo do custo de mão de obra foi estipulado o valor de USD 3,50 h^{-1} . Considerando uma jornada de trabalho semanal de 40 horas, o valor estipulado resulta num custo mensal com cada trabalhador de aproximadamente R\$2.700,00. Este valor está próximo ao teto salarial da maioria dos estados do Brasil para Técnico em Açúcar e Alcool³.

Para o preço de venda do etanol hidratado, adotou-se o valor de USD 0,60 por litro de etanol⁴. E para a revenda do excedente de energia elétrica gerada adotou-se o valor de USD 45,00 por MWh⁵

Assim, a partir dos balanços de massa e energia, dos dados econômicos fornecidos e também por meio de estimativas baseadas em seu banco de dados (2021), os cálculos dos custos foram realizados pelo *software* e os resultados apresentados por meio de relatórios econômicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Biorrefinaria de casca de café

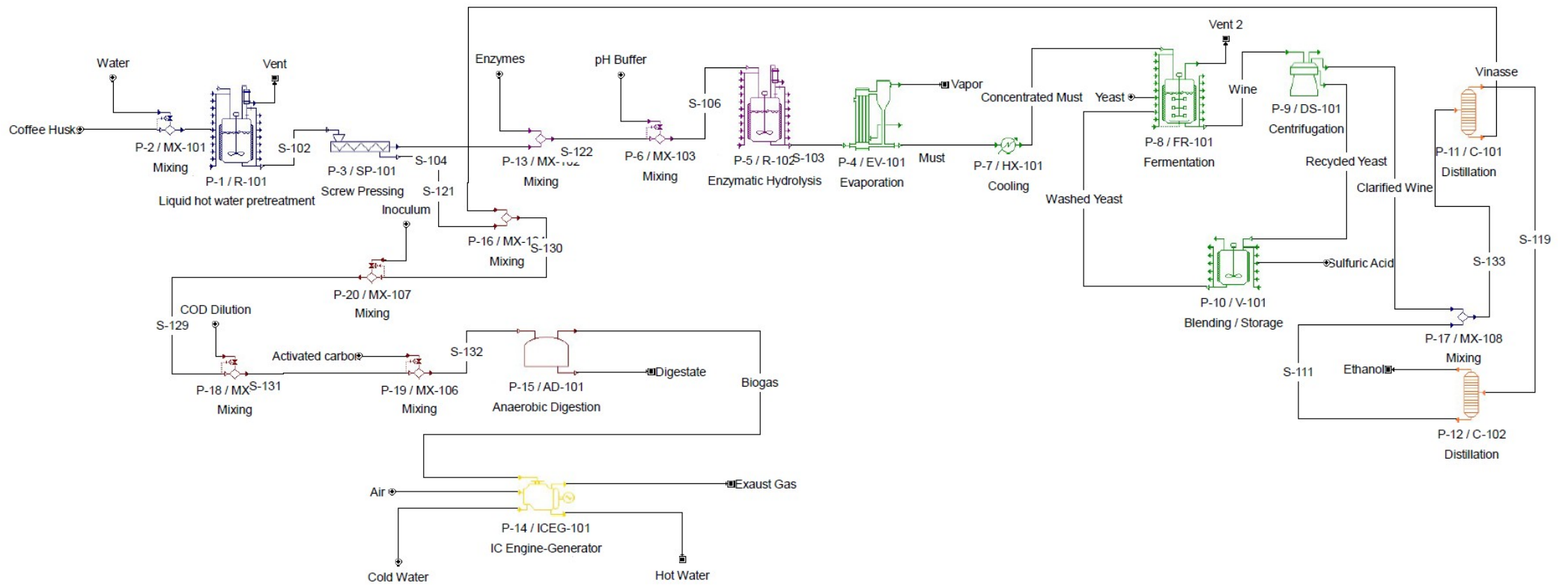
A partir dos dados reunidos e conforme relatado na metodologia, construiu-se a biorrefinaria virtual de casca de café no *software* SuperPro Designer v.12. O fluxograma da planta está exposto na Figura 12 abaixo.

3 De acordo com valores médios extraídos do site <https://www.salario.com.br/tabela-por-localidade/>, no dia 11 de março de 2022, calculados a partir dos dados de contratações e demissões do mercado de trabalho formal brasileiro, divulgados pela Secretaria da Previdência e Trabalho do Ministério da Economia (antigo Ministério do Trabalho – MTE), referentes ao período de fev. 2021 a jan. 2022.

4 Valor médios dos últimos quatro valores venda de etanol hidratado, consultados na data de 18 de março de 2022, divulgados no site <https://www.cepea.esalq.usp.br/br>.

5 Valor médio para venda de energia gerada por fonte renovável no mercado livre de energia, divulgado pelo site <https://www.mercadolivredeenergia.com.br/>, consultados na data de 10 de março de 2022.

Figura 12 – Fluxograma da biorrefinaria de casca de café produzido no SuperPro Designer.



A construção do fluxograma se deu conforme descrito na metodologia, e baseada nas etapas necessárias para produção de etanol e biogás a partir da casca de café. O processo se inicia com a alimentação da matéria-prima no reator R-101, nas proporções determinadas de casca de café e água. O pré-tratamento ocorre em tempo e temperatura que variam com a condição avaliada, e após o tempo de reação, a mistura segue para a prensa parafuso SP-101, onde ocorre a separação da fração sólida (biomassa pré-tratada) e da fração líquida (hidrolisado hemicelulósico). Essas frações seguem para a etapa de hidrólise enzimática e digestão anaeróbia, respectivamente.

À fração sólida da biomassa pré-tratada são adicionados o coquetel enzimático e uma solução tampão, e a mistura segue para o reator enzimático R-102, onde a glicose proveniente da celulose é liberada no meio. Ao fim desse processo, o mosto segue para a etapa de concentração no evaporador de múltiplos efeitos EV-101, para que a concentração de glicose adequada seja atingida (em torno de 12°Bx). Após resfriado, o mosto concentrado está pronto para ser fermentado, a ele são adicionadas leveduras e a mistura segue para o fermentador FR-101 onde tem-se a produção de etanol. O vinho produzido é centrifugado para separação das leveduras que são lavadas e recirculadas no processo, o clarificado segue para etapa de destilação. Na etapa de destilação, o vinho clarificado é destilado em dois destiladores em série a fim de obter-se etanol hidratado (95%), o produto final. A vinhaça produzida no processo segue para a etapa de digestão anaeróbia.

Por fim, o hidrolisado hemicelulósico é misturado à vinhaça e, posteriormente, a mistura sofre uma diluição (adição de água), e é alimentada no digestor anaeróbio AD-101, junto ao inóculo e ao carvão ativado. No digestor tem-se a produção de biogás (CO_2 e CH_4) e a produção de digestato. O biogás é então utilizado como combustível no gerador de combustão interna ICEG-101. Nas seções seguintes estão discriminados os resultados dos balanços de massa e energia e das análises econômicas geradas pela simulação.

5.1.1 Balanços de massa e energia

Após a resolução dos balanços de massa e energia da planta simulada, alguns parâmetros determinados experimentalmente por Silva (2019), principalmente relacionados à concentração de DQO nas frações líquidas, não foram obtidos na simulação com a proximidade pretendida.

No SuperPro Designer, as reações de uma determinada unidade de processamento podem ser inseridas em função de coeficientes estequiométricos, cinéticos ou de equilíbrio. Para as reações estequiométricas, pode-se definir o progresso da reação em função do percentual de conversão de algum dos reagentes ou pela concentração final de algum dos produtos ou reagentes. Para a simulação do pré-tratamento hidrotérmico pôde-se definir a conversão dos componentes majoritários (celulose, hemicelulose e lignina) uma vez que Silva (2019) relatou os percentuais de remoção dos mesmos da fração sólida da casca de café durante o PTH.

Quando inseridos esses dados de conversão no *software*, a DQO do hidrolisado hemicelulósico (após a separação) apresentou valores muito superiores aos relatados pela autora, enquanto a composição percentual da fração sólida se manteve mais próxima ao esperado. A Tabela 11 abaixo apresenta os dados de composição da fração sólida e DQO do hidrolisado hemicelulósico obtidos experimentalmente (Exp.) por Silva (2019) e os obtidos pela simulação (Sim) do PTH de cada uma das três condições (C) avaliadas.

Tabela 11 – Comparação entre parâmetros experimentais e simulados

C	Celulose (%)		Hemicelulose (%)		Lignina (%)		DQO (gL ⁻¹)	
	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
1	30,6 ± 0,2	28,87	21 ± 5,0	17,21	37,5 ± 0,5	35,59	18,9	54,62
2	36,6 ± 1,7	34,09	11,1 ± 1,2	8,97	38,81 ± 4,0	36,44	23,9	92,91
3	48,1 ± 2,1	37,92	7,8 ± 0,2	5,34	40,7 ± 3,8	33,65	31	112,37

As composições das frações sólidas simuladas, pré-tratadas com as condições 1 e 2, apresentam valores dentro dos intervalos esperados. Para a terceira condição observa-se maiores variações em relação a essa composição, o que pode ser explicado pelo elevado percentual do fechamento do balanço de massa experimental, quase 100%. Contudo, a proporção entre os percentuais de composição permaneceu significativamente próxima aos valores experimentais.

As maiores variações entre os valores experimentais e os valores simulados foram observadas para a concentração de DQO. Um fator que poderia ter contribuído para discrepância é a diferença entre a eficiência de separação das frações líquida e sólida simulada

e a obtida em laboratório. A autora relata uma grande quantidade de sólidos em suspensão no hidrolisado, embora não tenha medido o percentual de sólidos na solução, nem mencionado a eficiência de separação ou o percentual final de umidade na torta. Contudo, nem mesmo quando eficiência de separação sólido líquido do filtro prensa simulado foi fixada em 100% e o percentual de água na torta foi zerado, a DQO do hidrolisado se aproximou da obtida experimentalmente. Sendo assim, a diferença no método de separação das frações líquida e sólida não pode ser o único responsável pela diferença entre os valores experimentais e simulados.

A quantificação da DQO no hidrolisado hemicelulósico obtido por Silva (2019) se deu por metodologia de refluxo aberto (UNE 77004:2002), que quantifica com maior exatidão a DQO de soluções com teores de sólido mais elevados. Sendo assim, pode-se considerar que a concentração de DQO por ela relatada seria a mais elevada possível para a solução analisada, o que torna essa diferença observada entre os valores teóricos e experimentais ainda mais curiosa, visto que para o cálculo da DQO no software ainda se desconsiderou a contribuição dos extrativos para esse parâmetro.

A estimativa da DQO de uma solução no SuperPro Designer se dá a partir da média ponderada da DQO de cada componente e sua respectiva concentração na solução. Os valores de g DQO g^{-1} teóricos de um composto podem ser facilmente calculados quando se conhece sua fórmula molecular, porém, as aproximações assumidas para a fórmula molecular média de compostos como a lignina e a hemicelulose podem apresentar valores de g DQO g^{-1} teóricos diferentes dos reais, o que gera imprecisão no cálculo da DQO total da solução simulada. Contudo, mesmo definindo como 1 g DQO g^{-1} esse fator de conversão, para todos os componentes presentes na solução, o valor da DQO do hidrolisado hemicelulósico simulado permaneceu bastante superior ao relatado por Silva (2019).

A determinação da fórmula molecular média da casca de café até poderia gerar uma melhor aproximação para esses valores de DQO do hidrolisado, entretanto, uma vez que a decomposição da biomassa no pré-tratamento se dá em termos de seus macroconstituintes majoritários, ainda seria necessário determinar a fórmula molecular média desses componentes separadamente, o que não se justifica, dada a complexidade do procedimento.

Silva (2019) determinou muitos dos parâmetros operacionais em função da DQO do hidrolisado hemicelulósico, como a razão de alimento/microrganismo e a produção de metano na etapa de digestão anaeróbia. Por isso era importante que os valores da DQO teórica utilizados na simulação fossem próximos aos obtidos experimentalmente pela autora. Contudo, não foi possível aproximar o valor da DQO do hidrolisado simulado do valor

experimental com alterações plausíveis nos fatores de g DQO g⁻¹ teóricos, ou na eficiência de separação da prensa parafuso.

Para simular as etapas que dependiam desses parâmetros em função da DQO do hidrolisado de acordo com Silva (2010), foi necessário convertê-los em parâmetros que independiam da DQO teórica calculada pelo *software*. Para manter a relação de produção de metano coerente com a obtida pela autora nos ensaios de BMP, utilizou-se a de produção de metano em cada condição, dadas em NmLCH₄ g⁻¹ de DQO, e as respectivas concentrações experimentais de DQO (gL⁻¹) do hidrolisado para gerar uma relação de produção de metano em gCH₄ L⁻¹hidrolisado.

Os valores encontrados para produção de metano foram de 14,3; 18,6; e 43,3 Nm³CH₄ por tonelada de casca de café alimentada, para as condições 1, 2 e 3 respectivamente. Para obtenção desses rendimentos de produção de metano, foi necessário definir os percentuais de conversão da biomassa nas reações de oxirredução da digestão anaeróbia em valores inferiores a 25%, ou seja, um rendimento muito baixo. Contudo, é sabido que durante o processo de digestão anaeróbia tem-se conversões mais elevadas, sendo plausível assumir valores de até 90% para degradação de carboidratos solúveis, ácidos orgânicos, etanol e enzimas; e de 50% para extrativos e lignina solúvel (KUMAR; MURTHY, 2011).

A discrepância nesses valores de conversão pode-se dever às considerações a respeito da composição dos macroconstituintes da biomassa, além do fato de a simulação não levar em consideração a etapa de hidrólise da DA, a formação de oligômeros, e nem as inibições de metabolismo de microrganismos, que possivelmente ocorrem devido à presença de cafeína no meio reacional. Esses e outros fatores que reduzem o rendimento da DA e que não são considerados na simulação precisam, então, ser expressos em termos de redução do rendimento das reações globais consideradas.

Com os rendimentos de produção de metano obtidos por Silva (2019), obteve-se a geração de 221,6; 287,7 e 669,9 MJt⁻¹ de casca de café, com a queima do biogás no motor de combustão interna. O que, considerando-se o processamento de 1 tonelada de casca de café por hora, é igual à geração de 61,57; 79,91 e 186,10 kW. Os valores encontrados são condizentes com o que se espera, aumentando com a severidade do pré-tratamento empregada, da mesma forma que a produção de biogás também aumenta.

Como esperado, ao contrário da produção de biogás, que aumenta com o aumento da severidade do pré-tratamento, a produção de etanol hidratado (min 95%) diminui. Obteve-se os valores de 135,6; 127,1 e 110,3 L etanol por tonelada de casca de café bruta alimentada nas

condições de PTH 1, 2 e 3 respectivamente. As quantidades de insumos utilizadas na planta, em cada uma das condições (C) avaliadas, em função da produção de etanol, estão listadas na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 – Consumo de insumos

Consumo de insumos em kg kg ⁻¹ de etanol produzido								
C	Casca de Café	Inóculo (DA)	Carvão ativado	Enzimas	Azida de sódio	Citrato de sódio	Leveduras	Água
1	8,07	2,37	1,99	0,75	0,01	0,72	0,28	543
3	10,56	4,02	2,67	0,78	0,01	0,75	0,33	712
3	12,18	6,18	3,17	0,78	0,01	0,75	0,39	843

É interessante observar que o consumo de casca de café por kg de etanol produzido aumenta com a severidade do PTH empregado. Isso é coerente com o que se espera, uma vez que com uma severidade mais elevada durante o pré-tratamento, o percentual da biomassa que se hidrolisa é maior nesta etapa, diminuindo a disponibilidade de carboidratos que seguem para a hidrólise enzimática. Nos trabalhos desenvolvidos por Silva (2019) também observou-se essa perda de celulose para a fração líquida que sai do pré-tratamento. Com o aumento da severidade, o volume do hidrolisado hemicelulósico e sua DQO aumentam, e a massa de biomassa sólida restante ao fim do PTH diminui. Assim, o rendimento de etanol por casca de café bruta alimentada também cai.

Essa diferença na quantidade de biomassa hidrolisada impacta também as operações subsequentes, e podemos observar valores significativamente diferentes de consumo de carvão ativado e inóculo da DA. Contudo, isso se deve também à maior DQO dos hidrolisados gerados pelas condições de PTH mais severas. Já o aumento do consumo de leveduras se deve à menor concentração de glicose do mosto fermentado, devido à solubilização de maior quantidade desse açúcar no hidrolisado nas condições de PTH mais severas.

O consumo de água por kg de etanol produzido se mostrou bastante elevado, principalmente quando comparado com a produção de etanol 1G de cana-de-açúcar, que fica em torno dos 11 L de água L⁻¹ de etanol produzido, segundo o portal NovaCana (2013). Contudo, tal comparação não é coerente, uma vez que a planta simulada possui etapas de

pré-tratamento distintas da produção 1G e ainda leva em consideração o consumo de água da etapa de digestão anaeróbia, que representa mais de 80% do consumo total, independentemente da condição de PTH empregada. O elevado consumo de água nessa etapa do processo se dá devido à diluição da DQO necessária para não sobrecarregar o reator com a elevada carga orgânica da mistura de hidrolisado hemicelulósico e vinhaça. Além do impacto no consumo de água, essa diluição aumenta significativamente o volume alimentado no reator anaeróbio e seu custo de implementação.

5.1.2 Análises de viabilidade econômica

Os resultados das análises econômicas da planta de produção de etanol e biogás levou em consideração os custos de capital e operacionais, a partir da determinação do capital de investimento, do custo operacional e da receita anual. Considerando-se uma operação de 330 dias por ano (7920 horas) e um processamento de 1 tonelada de casca de café por hora, obteve-se os valores totais de capital de investimento de 106.5; 99,3 e 94 milhões de dólares americanos, para as condições operacionais 1, 2 e 3, respectivamente. Desse valor, independentemente da condição empregada, cerca de 90% se refere à aquisição e instalação dos equipamentos e o restante é referente ao capital de giro e aos custos de *startup* da planta. Os valores dos custos operacionais; da receita pela venda do etanol; e da economia gerada pela utilização da bioenergia gerada na própria planta estão na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13 – Valores anuais obtidos pela análise econômica, dados em USD (2021)

C	Custos operacionais	Receita anual	Economia
1	28.096.000	588.593	48.764
2	26.078.000	552.000	63.289
3	24.830.000	479.000	147.395

Nenhuma das três condições avaliadas se mostra economicamente viável devido ao elevado capital de investimento, os altos custos operacionais e a baixa receita, o que resulta em percentuais de margem bruta (rentabilidade) negativos. O reduzido preço de venda do etanol, o produto principal, avaliado em 0,10 USD L⁻¹, é o principal fator que influencia na baixa rentabilidade. Em relação aos custos operacionais, para as três condições,

desconsiderando-se os quase 70% devidos à depreciação dos equipamentos, dois terços dos gastos restantes são com aquisição de insumos e um terço é devido a gastos das instalações com fluidos de aquecimento.

Os custos de aquisição e instalação dos equipamentos e a depreciação dos mesmos são muito representativos e, portanto, o maior gargalo para a viabilidade econômica deste empreendimento. Contudo, é possível que se tenha uma redução desses gastos com a compra de equipamentos usados ou mesmo com a utilização de instalações já existentes em refinarias em operação, onde é possível realizar as etapas de fermentação e de destilação. Outra forma de reduzir esses gastos é com o aumento dos rendimentos das reações e diminuição das diluições realizadas, o que reduziria o volume dos equipamentos requeridos e, conseqüentemente, o custo final; além de se aumentar o percentual de economia com a bioenergia gerada na própria planta. Ademais, há ainda insumos de custo muito elevado que poderiam ser substituídos por outros de preços mais acessíveis.

O carvão ativado adicionado, ao digestor anaeróbico para adsorção de inibidores, representa quase 50% de todo gasto com insumos. Estudos recentes demonstram a eficiência da utilização de carvão vegetal como adsorvente em digestores anaeróbicos, o que seria uma alternativa mais econômica ao carvão ativado, reduzindo os gastos em cerca de 80%⁶. Esse carvão vegetal também poderia ser produzido pela pirólise da fração sólida do digestato, o que, de acordo com pesquisas recentes, se apresenta tecnicamente viável e ainda contribui para diminuição dos resíduos do processo (CAVALI et al., 2022; ZHAO et al., 2022).

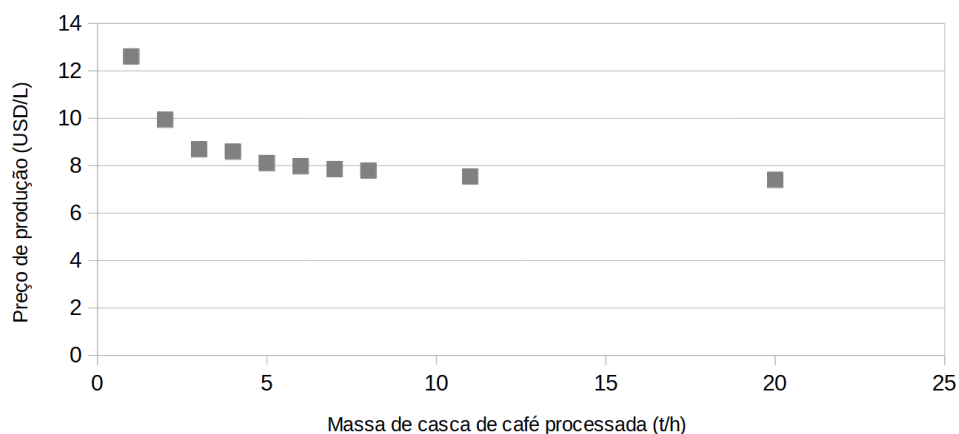
A azida de sódio e o citrato de sódio, constituintes da solução tampão utilizada na hidrólise enzimática, representam outros 15% dos gastos com insumos. Contudo, em pesquisa em que se avaliou o *scale-up* da hidrólise enzimática de poupas celulósicas para produção de carboidratos, comparou-se as reações enzimáticas na presença e ausência de soluções tamponantes, e concluiu-se que o rendimento da HE não foi significativamente afetado pelo pH do meio. É evidente que são necessárias análises mais aprofundadas para afirmar que o rendimento da hidrólise enzimática da casca de café pré-tratada também não seria afetado pela variação do pH do meio. Contudo, os resultados da pesquisa mencionada corroboram para admitir-se que essa hipótese seja verdadeira, e que a adição de solução tampão não seja necessária. Em caso positivo, os custos com esses insumos seriam reduzidos a zero (HU et al., 2016), o que contribuiria para a viabilidade econômica do empreendimento, reduzindo em 3% dos custos operacionais anuais.

6 Com base em orçamento realizado no mesmo site comercial, e mesmo intervalo de tempo, em que se realizou a cotação do carvão ativado.

Implementou-se, então, as melhorias consideradas, a fim de se tornar o empreendimento economicamente viável. Considerou-se como zero os custos dos equipamentos referentes às etapas de fermentação e destilação. O rendimento das reações da digestão anaeróbia foram considerados de 90% para carboidratos simples e 30% para lignina; e eliminou-se a etapa de diluição da DQO da digestão anaeróbia; além de se alterar os preços dos custos do carvão adicionado como adsorvente. Para a etapa da HE, considerou-se o rendimento da reação da hidrólise da celulose de 80% e eliminou-se a adição da solução tampão. Essas alterações permitiram que fosse eliminada também a etapa de concentração do mosto no evaporador de múltiplos efeitos, pois a concentração de glicose no meio, após a HE, já era suficiente para que se iniciasse a fermentação.

Ainda que essas alterações tenham contribuído significativamente para redução dos custos, o preço de venda do produto final ainda não foi suficiente para cobrir os custos operacionais, mesmo quando foi desconsiderada a depreciação dos equipamentos da planta, a principal fonte desses custos. Avaliou-se ainda a variação do preço da produção do litro do etanol em função da quantidade de casca de café processada, para a melhor das condições (2). Essa relação pode ser observada no gráfico da Figura 13 abaixo.

Figura 13 – Preço de produção do Etanol em função da quantidade de CC processada.



É possível observar que inicialmente há uma queda considerável no preço de produção do litro de etanol com o aumento da quantidade de biomassa processada por hora. Contudo, a partir de 5 th^{-1} o aumento da massa de CC alimentada na planta não afeta de maneira significativa o preço de produção de etanol, que supera os 7,50 USD por litro, um valor muito superior ao estimado para produção de etanol de cana de açúcar, mesmo o de segunda

geração. Este valor de produção do etanol de casca de café se mostrou superior mesmo ao preço médio de revenda deste combustível para o consumidor final.

Do ponto de vista ambiental, a digestão anaeróbia é uma etapa indispensável, uma vez que contribui para redução da carga orgânica dos resíduos da planta. Contudo, do ponto de vista econômico, a produção de biogás por meio da digestão anaeróbia do hidrolisado hemicelulósico e da vinhaça não é tão profícua. Nos diversos cenários avaliados, a economia obtida pela utilização da energia gerada pela combustão do biogás produzido não refletia de forma significativa no preço de produção de etanol, estando sempre em torno de 0,10 USD de economia. Contudo, avaliando-se a produção exclusiva de etanol, com todo efluente do PTH (frações sólida e líquida), o preço final de produção do etanol se eleva consideravelmente devido à necessidade de uma etapa de concentração do mosto antes da fermentação.

A diluição requerida nas diferentes etapas do processo produtivo afetam consideravelmente no custo de produção do etanol. Quanto maior a quantidade de água utilizada nos processos, além do custo direto deste insumo, há um aumento no volume requerido dos equipamentos e ainda, em alguns casos, a necessidade de inclusão de etapas de evaporação.

6. CONCLUSÃO

Avaliou-se a produção de etanol 2G e biogás produzido em uma biorrefinaria de casca de café a partir da simulação do processo no *software* SuperPro Desinger v.12, considerando três distintas condições de pré-tratamento, variando-se o tempo, a temperatura e a severidade. Assim como Silva (2019), também se concluiu que, embora haja tecnologias disponíveis para produção industrial do etanol celulósico a partir da casca de café, o custo da produção ainda é bastante elevado, mesmo que se otimize os rendimentos das reações envolvidas e se aproveite equipamentos de refinarias já existentes. O preço de produção do etanol se mantém bastante superior ao preço de venda desse biocombustível no mercado, o que torna o empreendimento economicamente inviável.

Todavia, ainda que não tenha se obtido um resultado promissor em relação ao uso da casca de café para geração de bioetanol e biogás, nas configurações avaliadas, o uso da simulação se mostrou uma robusta ferramenta para avaliações de novas tecnologias. O etanol é uma commodity de baixo valor agregado, porém a produção de commodities de maior valor agregado poderia reverter esse cenário. Com este intuito, esta rota traçada para avaliação da

casca de café como matéria-prima de uma biorrefinaria pode ser utilizada para se avaliar outras biomassas, ou ainda pode-se realizar a avaliação da fabricação de outros bioprodutos, como ácidos graxos voláteis, a partir da casca de café. A simulação destas biorrefinarias, de produtos de maior valor agregado, podem se mostrar economicamente viáveis e, portanto, um destino mais nobre às cascas de café, um subproduto gerado em enorme quantidade no Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUD, A. K. D. S.; SILVA, C. E. D. F. **Bioethanol in Brazil: Status, Challenges and Perspectives to Improve the Production**. Elsevier Inc., 2019.

ADEN, A. et al. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehyd. n. June, 2002.

AHMAD, F.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. December 2017, p. 108–124, 2018.

ALVES, R. C. et al. **State of the art in coffee processing by-products**. Elsevier Inc., 2017.

ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção Etanol Anidro e Hidratado (m³). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/dados-estatisticos/pd-etanol/producao-etanol-m3.xls>> Acesso em: 31 ago. 2020.

BAÊTA, B. E. L. et al. Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 137–146, 2016.

BAÊTA, B. E. L. et al. Steam explosion pretreatment improved the biomethanization of

coffee husks. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 66–72, 2017.

BALLESTEROS, M. et al. Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1843–1848, 2004.

BEKALO, S. A.; REINHARDT, H. W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 43, n. 8, p. 1049–1060, 2010.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers , Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier. 1. ed. 2008

BELKACEMI, K.; TURCOTTE, G.; SAVOIE, P. Aqueous/steam-fractionated agricultural residues as substrates for ethanol production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 2, p. 173–179, 2002.

BENETTI, A. D.; AQUINO, S. F. Application of bioenergetic principles to the stoichiometry of biological reactions in wastewater treatment processes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 245–250, 2010.

BINOD, P. et al. Bioethanol production from rice straw: An overview. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4767–4774, 2010.

BITTENCOURT, G. A. et al. Fractionation of sugarcane bagasse using hydrothermal and advanced oxidative pretreatments for bioethanol and biogas production in lignocellulose biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 292, n. May, p. 121963, 2019.

BONOMI, A., 2010. Workshop hidrólise de materiais lignocelulósicos. In: Cortez, L.A.B. (Ed.). Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade sustentabilidade. Blucher, São Paulo, pp. 679695.

BONOMI, A.; CAVALETT, O.; DA CUNHA, M. P. **Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization. Series: Green Energy and Technology.**

Springer International Publishing. 2013

BORGES, C. P. et al. A systems modeling approach to estimate biogas potential from biomass sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. August, 2020.

BRINGEZU, S. et al. Wuppertal Papers. n. January, 2007.

CASSINI, S. T.; COELHO, S. T.; PECORA, V. Biogás – Biocombustíveis ANP. In: **Biocombustíveis no Brasil: fundamentos, aplicações e perspectivas**. 1ª ed. [s.l.] Synergia Editora, 2014. p. 91.

CAVALI, M. et al. **Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview** *Science of the Total Environment*, 2022.

CHEN, H. **Lignocellulose biorefinery feedstock engineering**. [s.l: s.n.].

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CIBIOGÁS. Fundamentos do biogás: Conceitos básicos e digestão anaeróbia. p. 1–57, 2020.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira De Café, v. 5 - Safra 2020,2021 e 2022 - Quarto levantamento. Mai. 2022

CORONA, A. et al. Techno-environmental assessment of the green biorefinery concept: Combining process simulation and life cycle assessment at an early design stage. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 100–111, 2018.

DAVIS, L. et al. Evaluation of wheat stillage for ethanol production by recombinant *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 1, p. 49–59, 2005.

DAVIS, R. et al. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Biological Conversion of Sugars to Hydrocarbons. **National Renewable Energy Laboratory-NREL**, n. October 2013, p. 147, 2013.

DIAS, M. O. S. et al. Simulation of integrated first and second generation bioethanol

production from sugarcane : comparison between different biomass pretreatment methods. p. 955–966, 2011.

DIAS, M. O. S. et al. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 84–89, 2013.

EGGEMAN, T.; ELANDER, R. T. Process and economic analysis of pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18 SPEC. ISS., p. 2019–2025, 2005.

EIA – U.S. Energy Information Administration. Biomass Explained. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/> Acesso em: 27 maio 2020.

ENERGIA LIMPA. Fontes de energia renováveis representam 83% da matriz elétrica brasileira. Governo do Brasil. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/01/fontes-de-energia-renovaveis-representam-83-da-matriz-eletrica-brasileira>. Acesso em: 03 fev. 2020.

EU. Biofuels in the European Union – a vision for 2030 and beyond. **Final report of the biofuels research advisory council**. 2006.

FARAH, A.; DOS SANTOS, T. F. **The Coffee Plant and Beans: An Introduction**. Elsevier Inc., 2015.

FELFLI, F. F. et al. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 236–242, 2011.

FERREIRA, A. F. Biorefinery concept. **Lecture Notes in Energy**, v. 57, p. 1–20, 2017.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. **Coffee processing solid wastes: Current uses and future perspectives**. In: Agricultural Wastes. ASHWORTH, G. S.; AZEVEDO, P. Nova Science Publishers, Inc. 2009

FREITAS, W. L. DA C. **Estudo da casca de café como matéria prima em processos**

fermentativos. Universidade de São Paulo, 2016.

GIORDANO, R.; ELIAS, A.; FURLAN, F. **Virtual biorefineries computational tools for bridging the gap toward a low carbon economy.** INC, 2020.

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GOUVEA, B. M. et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology Letters**, v. 31, n. 9, p. 1315–1319, 2009.

GROSSMANN, I. E. Energy Optimization of Bioethanol Production Via Hydrolysis of Switchgrass. v. 58, n. 5, p. 1538–1549, 2012.

GROSSMANN, I. E.; MARTÍN, M. Energy and Water Optimization in Biofuel Plants. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 914–922, 2010.

GUPTA, V. K.; TUOHY, M. G. **Biofuel technologies: Recent developments.** [s.l: s.n.].

GUTIÉRREZ, M. C. et al. Strategic situation, design and simulation of a biorefinery in Andalusia. **Energy Conversion and Management**, v. 182, n. October 2018, p. 201–214, 2019.

HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77–93, 2013.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 384–410, 2005.

HAVLÍK, P. et al. Global land-use implications of first and second generation biofuel targets. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 5690–5702, 2011.

HUBER TECHNOLOGY WASTE WATER SOLUTIONS: HUBER DO BRASIL - Prensa de

https://www.huber-technology.com.br/fileadmin/huber-br/documents/ros3q_br.pdf; Acesso em: 12 de agosto de 2021

HU, B. et al. Optimization and scale-up of enzymatic hydrolysis of wood pulp for cellulosic sugar production. **BioResources**, v. 11, n. 3, 2016.

IEA, International Energy Agency. Energy Technology Perspectives – Scenario and strategies to 2050. Paris, 2008.

ICO, International coffee organization. Coffee Development Report 2019 – ISBN: 978-1-5272-4994-3, Londres, GB.

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

KABIR, M. M. et al. Experimental and economical evaluation of bioconversion of forest residues to biogas using organosolv pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 201–208, 2015.

KIM, T. H.; LEE, Y. Y. Fractionation of corn stover by hot-water and aqueous ammonia treatment. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 224–232, 2006.

KLEIN, B. C. et al. Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries. **Applied Energy**, v. 209, n. August 2017, p. 290–305, 2018.

KUMAR, A. et al. Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. **Renewable Energy**, 2020.

LARNAUDIE, V.; FERRARI, M. D.; LAREO, C. Techno-economic analysis of a liquid hot water pretreated switchgrass biorefinery: Effect of solids loading and enzyme dosage on enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, n. May, p. 105394, 2019.

KUMAR, D.; MURTHY, G. S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, 2011.

LAMP, A.; KALTSCHMITT, M.; OLIVER, L. Jo ur na l P of. 2019.

LASER, M. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 81, n. 1, p. 33–44, 2002.

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

LORENCI WOICIECHOWSKI, A. et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, v. 304, n. October 2019, p. 122848, 2020.

MAGALHÃES, A. I. et al. Lignocellulosic biomass from agro-industrial residues in South America: current developments and perspectives. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 6, p. 1505–1519, 2019.

MARIANA, O.-S.; JUAN CAMILO, S.-T.; CARLOS ARIEL, C.-A. A comprehensive approach for biorefineries design based on experimental data, conceptual and optimization methodologies: The orange peel waste case. **Bioresource Technology**, v. 325, n. January, p. 124682, 2021.

MOHAPATRA, S.; RAY, R. C.; RAMACHANDRAN, S. **Bioethanol From Biorenewable Feedstocks: Technology, Economics, and Challenges**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

MUPONDWA, E.; LI, X.; TABIL, L. Integrated bioethanol production from triticale grain and lignocellulosic straw in Western Canada. **Industrial Crops and Products**, v. 117, p. 75–87, 2018.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-

products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.

MUSSATTO, S. I. et al. Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 302–310, 2013.

NAGEL, B.; DELLWEG, H.; GIERASCH, L. M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology. **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 143–168, 1992.

NOVACANA. Disponível em: <https://www.novacana.com/cana/uso-agua-producao-cana-etanol#:~:text=Nos%20valores%20m%C3%A9dios%20de%20efici%C3%Aancia,%C3%A1gua%20por%20litro%20de%20etanol>, acesso em 15 de março de 2022.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: Odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93–114, 2006.

ÖHGREN, K. et al. A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 5, p. 834–839, 2007.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. **An Overview of the Potential Uses for Coffee Husks**. Elsevier Inc., 2015.

OLSSON, C.; WESTM, G. Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications. **Cellulose - Fundamental Aspects**, n. August, 2013.

OPIA, A. C. et al. Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials – Overview. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

OREB, M. et al. Novel strategies to improve co-fermentation of pentoses with D-glucose by recombinant yeast strains in lignocellulosic hydrolysates. v. 5979, 2012.

OVEREND, R. P.; CHORNET, E.; GASCOIGNE, J. A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1561, p. 523–536, 1987.

PALACIOS-BERECHE, R.; NEBRA, S. A. Thermodynamic modeling of a cogeneration system for a sugarcane mill using Aspen-Plus, difficulties and challenges. **20th International Congress of Mechanical Engineering**, p. 1–9, 2009.

PARDO-PLANAS, O. et al. Bioresource Technology Process simulation of ethanol production from biomass gasification and syngas fermentation. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 925–932, 2017.

PETRIDES, D. Bioprocess Design and Economics. In: *Bioseparations Science and Engineering*, HARRISON, R. *et al.*, 2. ed. p. 1–83, 2013.

QUINTERO, A.; CARDONA, C. A. Process Simulation of Fuel Ethanol Production from Lignocellulosics using Aspen Plus. p. 6205–6212, 2011.

QUINTERO, J. A.; MONCADA, J.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process simulation approach. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 300–307, 2013.

RAJENDRAN, K. et al. Bioresource Technology A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 7–13, 2014.

RIAZI, B. et al. Renewable diesel from oils and animal fat waste: implications of feedstock, technology, co-products and ILUC on life cycle GWP. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, n. June, p. 104944, 2020.

RITTMANN, B. (NORTHWESTERN U.; MCCARTY, P. (STANFORD U. **Environmental Biotechnology**. [s.l: s.n.]. v. 39

RODRIGUEZ, R. P.; MANOCHIO, C.; MORAES, B. DE S. Energy Integration of Biogas Production in an Integrated 1G2G Sugarcane Biorefinery: Modeling and Simulation. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 158–167, 2019.

RUIZ, H. A.; THOMSEN, M. H.; TRAJANO, H. L. (EDS.). **Hydrothermal Processing in Biorefineries**. [s.l.] Springer International Publishing, 2017.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279–291, 2003.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. 4. ed. John Wiley & Sons, 2006.

SANDLER, S. I. **Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2015.

SANTOS, L. C. DOS et al. Production of biogas (methane and hydrogen) from anaerobic digestion of hemicellulosic hydrolysate generated in the oxidative pretreatment of coffee husks. **Bioresource Technology**, v. 263, n. March, p. 601–612, 2018.

SANTOS, F. et al. **Production of second-generation ethanol from sugarcane**. Elsevier Inc., 2020.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quimica Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SAULNIER, L.; THIBAUT, J.-F. Ferulic acid and diferulic acids as components of sugarbeet pectins and maize bran heteroxylans.pdf. v. 79, p. 396–402, 1999.

SEABRA, J. E. A.; MACEDO, I. C. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil. **Energy Policy**, v. 39, n. 1, p. 421–428, 2011.

SEARCY, E.; FLYNN, P. C. Processing of straw/corn stover: Comparison of life cycle emissions. **International Journal of Green Energy**, v. 5, n. 6, p. 423–437, 2008.

SERRANO, R. P. **Biogas Process Simulation using Aspen Plus**. Syddansk Universitet, 2011.

SILVA, N. C. S. **Avaliação do Pré-Tratamento Hidrotérmico da Casca de Café na Produção de Biogás e Etanol**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2019.

SOARES, C. M. T.; FEIDEN, A.; TAVARES, S. G. Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás Factors that influence the anaerobic digestion process in biogas production. **Revista Nativa**, v. 5, p. 522–528, 2017.

PUBCHEM. Sodium azide, Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-azide>> Acesso em 22 de fevereiro de 2022.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 9, p. 1621-1651, 2008

TAO, L. et al. Process and techno-economic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11105–11114, 2011.

TASIĆ, M. B.; VELJKOVIĆ, V. B. Simulation of fuel ethanol production from potato tubers. v. 35, p. 2284–2293, 2011.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, n. December 2019, 2020.

VINCENT, J.-C. Green Coffee Processing. **Institut de Recherches du Cafe, du Cacao, Montpellier**, France 1. p. 1–33, 1987.

WILKEN, D. et al. Biowaste to Biogas – The production of energy and fertilizer from organic waste. 2019.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. **Victoria**, n. April, p. 1–38, 1996.

ZHAO, S. et al. Biochar assisted cellulose anaerobic digestion under the inhibition of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride: Dose-response kinetic assays, performance variation, potential promotion mechanisms. **Journal of Environmental Management**, v. 312, 2022.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, n. 5, p. 815–827, 2009.

ZHENG, Y. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, n. 1, p. 35–53, 2014.

ZHUANG, X. et al. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 68–75, 2016.