

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PRODUÇÃO

Daniel de Vargas Lewiski

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA SOBRE A VIABILIDADE DE  
PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO**

Santa Maria, RS  
2020

**Daniel de Vargas Lewiski**

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA SOBRE A VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE  
ETANOL LIGNOCELULÓSICO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Produção**.

Orientador: Prof. Dr. Mario Eduardo Santos Martins  
Coorientador: Prof. Dr. Julio Cezar Mairesse Siluk

Santa Maria, RS  
2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

LEWISKI, DANIEL  
ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA SOBRE A VIABILIDADE DE  
PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO / DANIEL LEWISKI.-  
2020.  
132 p.; 30 cm

Orientador: MARIO EDUARDO SANTOS MARTINS  
Coorientador: JULIO CEZAR MAIRESSE SILUK  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Produção, RS, 2020

1. Produção de Etanol Lignocelulósico. 2. Viabilidade  
Econômica do Processo de Produção de Etanol de Segunda  
Geração. 3. Tendências Mercadológicas para a Produção de  
Etanol Lignocelulósico. 4. Pré-tratamento de Biomassa  
Lignocelulósica. I. SANTOS MARTINS, MARIO EDUARDO II.  
MAIRESSE SILUK, JULIO CEZAR III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, DANIEL LEWISKI, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Daniel de Vargas Lewiski**

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA SOBRE A VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO**

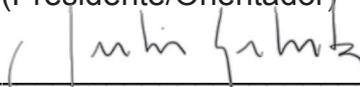
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Produção**.

**Aprovado em 24 de abril de 2020:**



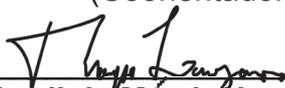
---

**Mario Eduardo Santos Martins, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Julio Cezar Mairesse Siluk, Dr. (UFSM)**  
(Coorientador)



---

**Thompson Diordinis Metzka Lanza Nova, Dr. (UFSM)**



---

**Paulo Smith Schneider, Dr. (UFRGS)**

## RESUMO

### ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA SOBRE A VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO

AUTOR: Daniel de Vargas Lewiski

ORIENTADOR: Mario Eduardo Santos Martins

O panorama energético mundial apresentado ao longo dos últimos anos classifica os biocombustíveis como uma das principais alternativas para a redução do consumo de combustíveis fósseis tendo em vista a redução dos danos ao meio ambiente e a diversificação da matriz energética mundial. O bioetanol de primeira geração encontra certas barreiras sociais e econômicas em relação ao uso de alimentos como matéria prima, assim o etanol lignocelulósico surge com um grande potencial energético para os próximos anos, visto que é proveniente de biomassas que são materiais relativamente abundantes e diversificados na biosfera. Entretanto, a produção de etanol lignocelulósico em grande escala ainda é desafiadora, pois o seu processo de produção requer um alto investimento e apresenta um alto custo operacional. Desta forma, o objetivo deste estudo é mensurar e analisar cada etapa do processo de produção do etanol lignocelulósico por meio de uma pesquisa bibliométrica de análises técnico-econômicas do processo, estudar as principais tendências para técnicas de produção, matéria-prima, insumos e integração com outras produções, além disso, verificar as tendências de preço da matéria prima e de outros produtos que influenciam a competitividade do etanol de primeira e segunda geração no Brasil para os próximos anos por meio de séries temporais, verificando a viabilidade econômica, análise de riscos e projeções para os possíveis cenários. Em relação aos estudos analisados, 54,9% consideraram apenas matéria-prima o componente de custo operacional mais importante, 25,6% consideraram matéria-prima e enzimas e 13,4% apenas enzima. O estudo que obteve o menor preço mínimo de venda de etanol (0,48 \$ / l) utilizou o bambu como principal matéria-prima; esse resultado foi seguido por madeira (0,49 \$ / l) e cachos de frutas vazios (0,49 \$ / l). O preço das matérias-primas e das enzimas é o fator mais importante para viabilizar a produção de etanol lignocelulósico. A previsão foi condizente com as informações da literatura para o preço do etanol de primeira geração em 2025. Há uma grande tendência de aumento (10-20%) em relação ao ano de 2019, assim, o cenário para o crescimento da produção do etanol celulósico no Brasil é otimista e com indicadores de sucesso.

**Palavras-chave:** Etanol lignocelulósico. Processo produtivo. Viabilidade econômica. Modelos de previsão.

## ABSTRACT

### TECHNICAL-ECONOMIC ANALYSIS ON THE FEASIBILITY OF LIGNOCELLULOSE ETHANOL PRODUCTION

AUTHOR: Daniel de Vargas Lewiski

ADVISOR: Mario Eduardo Santos Martins

The world energy scenario presented over the past few years rates biofuels as one of the main alternatives for reducing the consumption of fossil fuels, since a view to reducing damage to the environment and diversifying the world economic matrix is necessary. First generation bioethanol encounters certain social and economic barriers in relation to the use of food as a raw material, such as lignocellulosic ethanol with great energy potential for the coming years, since this biofuel is produced using biomass that are abundant and diverse materials in the biosphere. However, a large-scale production of lignocellulosic ethanol is still a challenge, as its production process requires a high investment and has a high operating cost. Thus, the objective of this study is to measure and analyze each stage of the production process of lignocellulosic ethanol through a bibliometric research of market economy tests, studies and techniques of technical production, raw materials, inputs and integration with other productions. In addition, check how the price trends of raw materials and other products that influence the promotion of first and second generation ethanol in Brazil for the coming years, using time series to verifying economic viability, risk analysis and projections for possible scenarios. In relation to the studies analyzed, 54.9% considered only raw material or the most important operating cost component, 25.6% considered raw material and enzymes and 13.4% only enzyme. The study you chose or the lowest minimum selling price of ethanol (0.48 \$ / l) used bamboo as the main raw material, this result was followed by wood (0.49 \$ / l) and empty fruit clusters (0.49 \$ / l). The price of raw materials and enzymes is the most important factor to make the production of lignocellulosic ethanol feasible. The forecast about the price of first generation ethanol in 2025 showed that there is a great tendency for an increase (10-20%) in relation to 2019, thus, the scenario for the growth of cellulosic ethanol production in Brazil it is optimistic and with success indicators.

**Keywords:** Lignocellulosic ethanol, Production process, Economic viability, Forecasting models.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Oferta total de energia primária no mundo em 2016 .....	14
Figura 2 - Produção global de etanol (2016).....	15
Figura 3 - Importação e exportação brasileira de etanol anidro desde 2012 .. .....	16
Figura 4 - Importação e exportação brasileira de etanol hidratado.....	17
Figura 5 - Produção de etanol em algumas regiões brasileiros .....	18
Figura 6 - Principais etapas de produção do etanol lignocelulósico .....	24
Figura 7 - Bioprocesso lignocelulósico.....	25
Figura 8 Processo integrado 1ª e 2ª geração .....	40
Figura 9 - Processo de produção etanol 2ª geração.....	57
Figura 10 - Custo de produção de etanol de primeira e segunda geração .	62
Figura 11 - Etapas metodológicas .....	74
Figura 12 – Publicações sobre o tema nos últimos anos.....	78
Figura 13 – Países com maior quantidade de publicações na área de produção de etanol celulósico. ....	79
Figura 14– Intensidade das ligações de citação entre os países utilizando o software VOSviewer.....	80
Figura 15 – Visualização por densidade das principais palavras extraídas do campo abstrato utilizado pelos trabalhos pesquisados. ....	80
Figura 16 – Biomassas mais utilizadas pelos estudos para a produção de etanol lignocelulósico. ....	81
Figura 17 – Preço Mínimo de Venda de Etanol (MESP) para diferentes tipos de matéria-prima. ....	82
Figura 18 – Pré-tratamentos usados na produção de etanol lignocelulósico. .....	83
Figura 19 – Os componentes de custos operacionais mais importantes para os estudos analisados.....	91
Figura 20 – Preço do etanol 1G no Brasil. ....	92
Figura 21 – Preço do açúcar no Brasil.....	93
Figura 22 – Preço da cana-de-açúcar no Brasil.	93

Figura 23 – Preço relativo para as séries com maior impacto no produção de etanol 2G. ....	94
Figura 24– Covariância e correlação entra as principais séries escolhidas. ....	95
Figura 25– Volume de produção de cana-de-açúcar no Brasil. ....	96
Figura 26 – Volume de produção de etanol 1G no Brasil. ....	96
Figura 27 – Volume de produção relativa de etanol 1G, açúcar e cana-de-açúcar no Brasil. ....	97
Figura 28 – Covariância e correlação entre as produções relativas de etanol 1G, açúcar e cana-de-açúcar no Brasil. ....	98
Figura 29 – Autocorrelação do preço de etanol 1G no Brasil. ....	99
Figura 30 – Estimadores do Modelo 1. ....	100
Figura 31 – Gráfico dos valores de preços do etanol 1G preditos e observado e dos resíduos. ....	101
Figura 32 – Gráfico de dispersão dos resíduos e seus valores defasados. ....	101
Figura 33 – Gráfico de autocorrelação dos resíduos. ....	102
Figura 34– Decomposição das variâncias dos coeficientes do modelo de regressão. ....	103
Figura 35 – Estimadores e parâmetros do Modelo 2A (ARMA). ....	104
Figura 36 – Estimadores e parâmetros do Modelo 2B (ARMA). ....	104
Figura 37 – Gráfico dos valores de preços do etanol 1G preditos e observado e dos resíduos do Modelo 2B (ARMA). ....	105
Figura 38– Gráfico de dispersão dos resíduos e seus valores defasados do Modelo 2B (ARMA). ....	106
Figura 39– Estimadores e parâmetros do Modelo 3 (ARCH). ....	107
Figura 40 – Gráfico de dispersão dos resíduos ao longo do tempo. ....	107
Figura 41– Estimadores e parâmetros do Modelo 4 (ARCH). ....	109
Figura 42– Gráficos de previsão para o período 29/12/2017 – 01/11/2019 utilizando o Modelo 4. ....	110
Figura 43– Gráficos de previsão para a produção relativa de cana-de-açúcar para o período 2020 – 2024. ....	111
Figura 44– Gráficos de previsão para o preço relativo do petróleo para o período 2020 – 2024 no Brasil. ....	112

Figura 45– Gráficos de previsão para o preço relativo do açúcar para o período 2020 – 2024 no Brasil. ....	112
Figura 46– Gráficos de previsão para o preço relativo do etanol 1G para o período 2020 – 2024 no Brasil. ....	113
Figura 47– Gráficos comparativo para o preço relativo do etanol 1G no Brasil utilizando valores observados e médias móveis centradas. ....	114
Figura 48– Componente cíclica do preço de etanol 1G no Brasil. ....	115
Figura 49– Previsão do Modelo Clássico Multiplicativo para a série de preços do etanol 1 G no Brasil no período de 2003 até 2024. ....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SSF	Simultaneous Saccharification and Fermentation
NREL	National Renewable Energy Laboratory
WIS	Water Insoluble Solid
ILs	Ionic Liquids
LMAA	Low-Moisture Anhydrous ammonia (LMAA)
AFEX	Ammonia Fiber Explosion (AFEX)
WW	Water-Wash
NMMO	N-metilmorfolina-N-óxido
MESP	Minimum ethanol selling price
MVR	Recompressão de Vapor Mecânica
VPL	Valor Presente Líquido
GVL	g-valerolactona
TIR	Taxa Interna de Retorno
DME	Dimetil Éter
VPL	Valor Presente Líquido
SScF	Simultânea Sacarificação e co-Fermentação
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
ICF	Investimento em Capital Fixo
AD	Ácido Diluído
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
GEE	Gases do Efeito Estufa
IEA	International Energy Agency
VMD	Destilação por Membrana a Vácuo
MD	Destilação por Membrana
DCV	Tecnologia da Energia Renovável
SMC	Simulação de Monte Carlo
ARIMA	Modelos de Média Móvel Integrada Auto-regressivos
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
UE	União Europeia

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1 OBJETIVO GERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
1.3 JUSTIFICATIVA	12
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>13</b>
2.1 O PANORAMA ATUAL DO ETANOL DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO	13
2.2 PROCESSOS BIOQUÍMICO DE PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO	23
2.2.1 Matéria-prima	25
2.2.2 Pré-tratamento	32
2.2.3 Hidrólise enzimática e fermentação	46
2.2.4 Recuperação do etanol	51
2.2.5 Integração no processo	55
2.2.6 Parâmetros econômicos do processo	59
2.2.7 Condições ótimas do processo	62
2.3 ANÁLISE DE INVESTIMENTOS	66
2.3.1 Séries temporais	68
<b>3 METODOLOGIA</b>	<b>71</b>
3.1 ENQUADRAMENTO METODOLÓGICO	71
3.2 DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	73
3.2.1 Desenvolvimento da modelagem	75
3.2.2 Resultados	77
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>78</b>
4.1 RESULTADO DA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	78
4.2 ANÁLISE UTILIZANDO SÉRIES TEMPORAIS	91
4.2.1 Modelos autorregressivos de médias móveis.	91
4.2.2 Previsão Preço Etanol 1G utilizando o modelo ARCH	108
4.2.3 Modelo Clássico Multiplicativo para séries temporais	114
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>117</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cenário energético mundial apresentado ao longo dos últimos anos tem os biocombustíveis como uma das principais alternativas para a redução do consumo de combustíveis fósseis e, assim, reduzir os danos ao meio ambiente e a diversificação da matriz energética mundial. O bioetanol de primeira geração encontra certas barreiras sociais e econômicas em relação ao uso de alimentos como matéria prima, por isso, o etanol lignocelulósico surge com um grande potencial energético para os próximos anos, visto que é proveniente de biomassas que são materiais relativamente abundantes e diversificados na biosfera. Entretanto, a produção de etanol lignocelulósico em grande escala ainda é desafiadora, pois o seu processo de produção requer um alto investimento e apresenta um alto custo operacional.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é mensurar e analisar cada etapa do processo de produção do etanol lignocelulósico por meio de uma pesquisa bibliométrica de análises técnico-econômicas do processo, estudar as principais tendências para técnicas de produção, matéria-prima, insumos e integração com outras produções, além disso, verificar as tendências de preço da matéria prima e de outros produtos que influenciam a competitividade do etanol de primeira e segunda geração no Brasil para os próximos anos.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Descrever as principais características da economia do etanol lignocelulósico no contexto nacional e internacional;
- b. Identificar os fatores mais relevantes para a competitividade do processo de produção do etanol lignocelulósico;
- c. Mensurar o desempenho econômico do processo de produção do etanol lignocelulósico;
- d. Analisar os fatores de risco do investimento.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

O presente estudo contribuirá para o avanço da pesquisa em relação à viabilidade técnica e econômica da produção de etanol lignocelulósico, esse é um aspecto muito importante para o crescimento do setor sucroenergético no país e um grande desafio a ser superado.

O estudo servirá como documento para a tomada de decisões na área de investimento e produção de etanol lignocelulósico nos níveis empresariais ou governamentais e assim aprofundar o conhecimento em relação às vantagens e desvantagens da produção de etanol lignocelulósico.

Referente ao âmbito acadêmico-científico, analisou-se a existência de trabalhos semelhantes nos portais da Scopus e Science Direct, a pesquisa foi realizada no mês de setembro de 2018. O estudo mostrou que ainda há um processo inicial de evolução da produção de etanol lignocelulósico e que a compilação de estudos técnico-econômicos referentes ao processo de produção e investimento levando em conta fatores de incerteza ainda é pouco explorada e muito importante para o campo de estudo.

Desse modo, a modelagem proposta para mensurar os principais fatores de impacto do processo de produção de etanol lignocelulósico levando em consideração a incerteza de parâmetros internos e externos ao processo irá colaborar para o desenvolvimento da produção de etanol lignocelulósico como substituto aos combustíveis de origem fóssil.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os conceitos que são fundamentais para o embasamento e desenvolvimento da pesquisa. O estudo apresenta uma revisão referente ao panorama atual do etanol lignocelulósico (celulósico) no mercado e uma revisão sobre análises técnico-econômicas do processo de produção de etanol lignocelulósico, os principais fatores internos e externos que são determinantes para o preço mínimo do produto serão mensurados no item 2.1.

Em seguida, o estudo apresenta uma revisão sobre os principais conceitos e ferramentas relacionadas a investimentos e previsões. Séries temporais foram apresentadas como ferramentas para a obtenção de resultados mais confiáveis para futuros investimentos na produção de etanol de segunda geração.

### 2.1 O PANORAMA ATUAL DO ETANOL DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

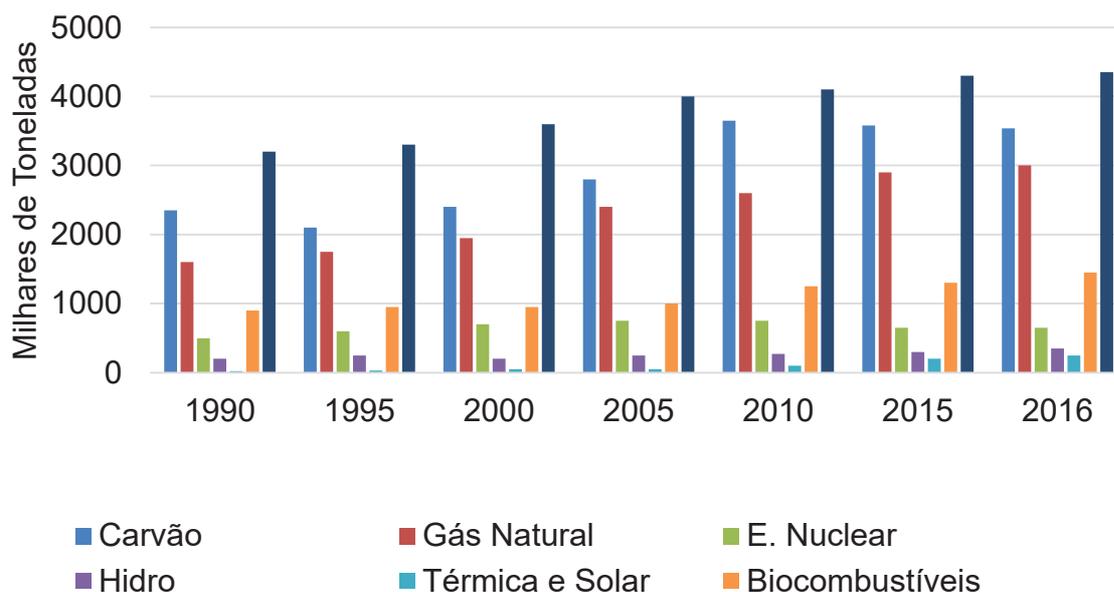
Desde a Revolução Industrial no século XVIII, os combustíveis fósseis tornaram-se os recursos energéticos mais importantes. Contudo, o consumo em massa de combustíveis fósseis contribui para potencializar problemas ambientais, como poluição do ar, efeito estufa e aquecimento global. Levando em consideração a grande emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE) causada pela queima de combustíveis fósseis além de outros poluentes, os biocombustíveis surgiram como opção no atual cenário mundial de fontes energéticas (CHEN et al., 2015).

Segundo o órgão de pesquisa documental Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2019), cerca de 45% da energia gerada e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No mundo, 86% da energia é proveniente de fontes energéticas não renováveis. Qualificado por características climáticas, territoriais e tecnológicas, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam consolidar novas fontes de energia renovável como alternativas estratégicas ao petróleo.

Atualmente, o bioetanol é um dos principais biocombustíveis utilizados no mundo, relativo a 10% da energia no setor mundial de transporte. Além disso, estimativas indicam que a utilização do bioetanol nesse setor será de 27% em 2050 (IEA, 2018).

A partir dos dados fornecidos pelo órgão de pesquisa documental *International Energy Agency* (IEA), há um crescente aumento da produção de biocombustíveis nas últimas décadas, como pode ser verificado na FIGURA 1, sendo o bioetanol um protagonista neste cenário.

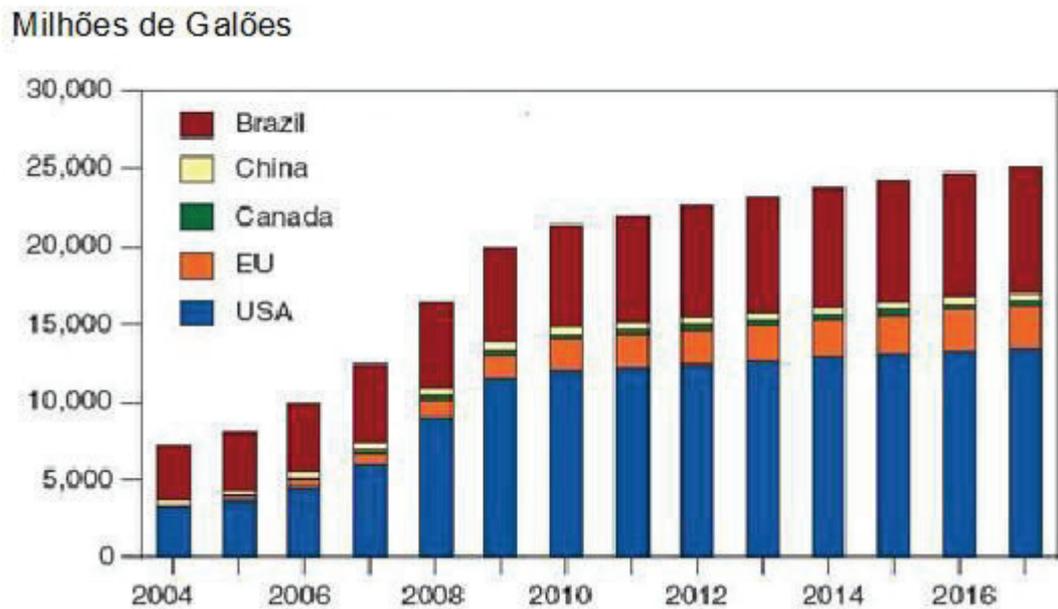
Figura 1 - Oferta total de energia primária no mundo em 2016



Fonte: Adaptado de AIE (2016).

O Brasil e os Estados Unidos são os maiores produtores mundiais de etanol de primeira e segunda geração que é produzido a partir de cana-de-açúcar e milho, respectivamente, juntos respondem por cerca de 85% da produção global como pode ser visto na Figura 2 (Preços de Biocombustíveis, 2016).

Figura 2 - Produção global de etanol (2016)



Fonte: Preços de Biocombustíveis (2016).

Um importante exemplo da crescente tendência em substituir os combustíveis fósseis por biocombustíveis foi o acordo implementado pela PEA, *Policy Energy Act*, seguido pela EISA, *Energy Independence and Security Act*, almejando cerca de 36 bilhões de galões de bioetanol por ano até 2022 (LIMAYEM & RICKE, 2012), bem como a União Europeia ambiciona o uso de 10% de biocombustíveis de segunda geração no setor de transporte em 2020 (PORZIO *et al.* 2012).

A produção de etanol no Brasil começou a crescer por volta de 1975, quando o governo criou o programa Proálcool buscando mitigar a grande dependência que o país tinha aos combustíveis fósseis. A principal matéria-prima empregada foi a cana de açúcar que, por conter sacarose, apresenta um grande rendimento durante o processo de produção de etanol. Além disso, o Brasil sempre contou com condições climáticas e territoriais muito favoráveis para o cultivo da planta (BROWN *et al.*, 1998).

Atualmente, o principal destino para a produção do etanol brasileiro é o consumo interno. Entretanto, países da União Europeia e os Estados Unidos também são grandes importadores do produto brasileiro (ANP, 2019). Como pode ser visto na figura 3, o Brasil importa mais etanol anidro do que exporta. A maior parte da produção é destinada à mistura com gasolina a ser utilizada no transporte do país. Já o etanol hidratado apresenta um volume de exportação muito maior do que importação ao longo dos últimos anos como pode ser visto na Figura 4.

Figura 3 - Importação e exportação brasileira de etanol anidro desde 2012



Fonte: Adaptado de ANP (2018).

Figura 4 - Importação e exportação brasileira de etanol hidratado



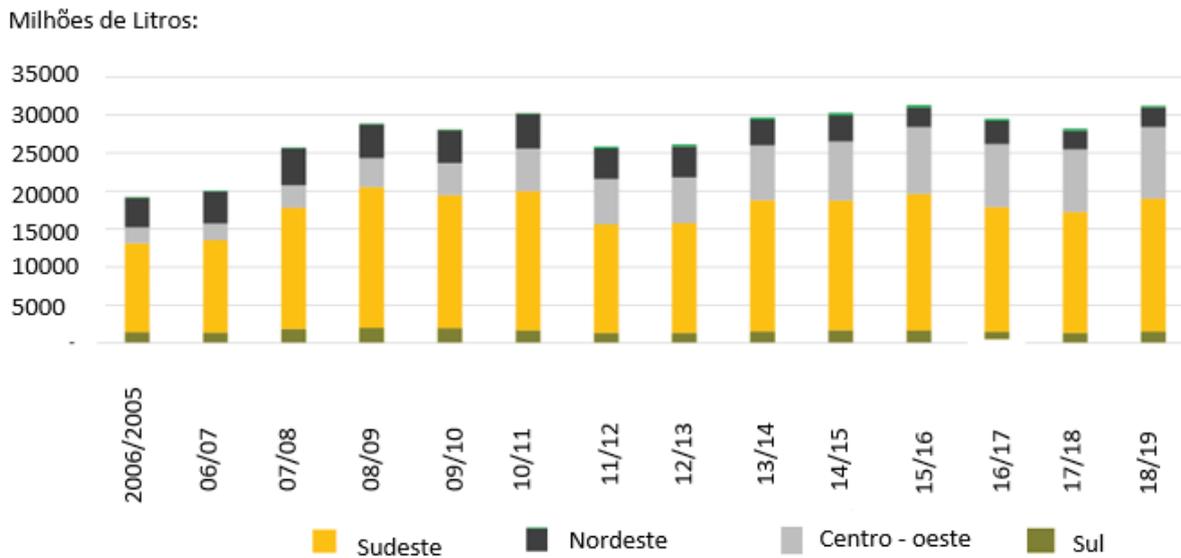
Fonte: Adaptado de ANP (2018).

O bioetanol é o biocombustível líquido mais utilizado no Brasil. A produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar no país em 2004 foi responsável por quase 18% do combustível automotivo brasileiro. Os veículos movidos a etanol são fabricados para funcionar com etanol hidratado, 93% v / v de etanol e a 7% de água. Como resultado disso, iniciando uma maior exploração de fontes nacionais de petróleo em águas profundas, o país alcançou certa independência da importação de petróleo (CONAB, 2018).

O relatório da Companhia Nacional de Abastecimento informa que a produção de etanol brasileiro aumentou consideravelmente a partir de 2006 com os grandes investimentos feitos em novas usinas movidas pelo grande incentivo do governo. Entretanto, com o descobrimento do pré-sal no mesmo ano e com a crise econômica global, a produção de etanol passou por uma grande crise nos anos 2008 até 2014. Nesse período houve um crescimento da exportação de álcool de milho americano para o Brasil e muitas usinas cessaram suas operações no Brasil.

(CONAB, 2018). A figura 5 mostra a produção de etanol ao longo dos últimos anos nas diferentes regiões brasileiras.

Figura 5 - Produção de etanol em algumas regiões brasileiros



Fonte: CONAB (2018).

O Brasil é segundo maior produtor de etanol do mundo e apresenta uma tendência de crescimento da sua produção para os próximos anos. Segundo à revista Nova Cana (2018), calcula-se um investimento de mais de R\$ 72 bilhões na produção de etanol até 2030. Um dos motivos para tal investimento é o crescimento da frota de carros flex (mediante ao novo programa chamado Rota 2030) e a nova política de preço de combustível fóssil produzido pela Petrobras. Essa estratégia alinha os ajustes de preços da gasolina com o mercado internacional. O programa RenovaBio faz parte da política nacional para estimular o uso de biocombustíveis e a redução da emissão de carbono, esse programa apresenta uma importante contribuição para o Brasil cumprir o compromisso determinado no âmbito do acordo de Paris, um dos propósitos do RenovaBio é promover a expansão da produção e uso dos biocombustíveis na matriz energética do país assegurando a previsibilidade para o mercado de combustíveis. Esse programa é fundamental para o crescimento do setor sucroenergético no país (BORDONAL et al., 2018).

Há uma previsão da entrada de 37 unidades de produção de etanol de primeira geração e 80 de segunda geração no Brasil até 2050 devido ao aumento

significativo da demanda por etanol e da diminuição dos custos de produção. Por sua vez, a capacidade de moagem das usinas já existentes deverá aumentar em 188 milhões de toneladas (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018).

Em contraste com os EUA, apenas duas plantas de etanol de milho estão em operação no Brasil, com capacidade combinada de 145 milhões de l / ano. Estudos recentes mostraram a viabilidade da integração entre essas usinas de milho com usinas de cana-de-açúcar, compartilhando instalações (vapor e eletricidade) e produzindo etanol durante todo o ano (ZABED et al., 2016).

Levando em consideração todas as fontes energéticas renováveis utilizadas atualmente, a biomassa é uma das alternativas que possui a flexibilidade de suprir tanto a produção de energia elétrica para as operações da fábrica quanto para suprir a necessidade energética do setor de transportes quando processos modernos e com elevada eficiência tecnológica são empregados (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2009)

A produção de açúcar e etanol a partir de cana-de-açúcar no Brasil gera várias centenas de milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica, que consiste principalmente em bagaço resultante de extração do caldo da cana. A produção de etanol usando matéria-prima lignocelulósica também pode permitir a produção durante o ano todo porque o material lignocelulósico pode ser armazenado e conservado adequadamente por um longo período (CARVALHO et al., 2014).

A utilização total da biomassa lignocelulósica para a produção de combustíveis, produtos químicos, energia, entre outros coprodutos, é considerado crucial para garantir uma economia sustentável de baixo carbono para o futuro. A partir desse raciocínio, o processo de produção do etanol lignocelulósico vem sendo estudado e aplicado em diversos países. Atualmente, o preço do etanol de segunda geração ainda é alto comparado ao etanol de primeira geração, o que torna as pesquisas na área fundamentais (ARORA; BEHERA; KUMAR, 2015).

O etanol lignocelulósico é uma alternativa ao etanol de primeira geração principalmente por uma questão ambiental, social e econômica, visto que é necessário evitar a concorrência direta e indireta com a alimentação humana, alimentação animal e reduzir os riscos ambientais, ou seja, a degradação do solo. (GNANSOUNOU, DAURIAT, 2010).

Os resíduos lignocelulósicos são mais baratos do que a matéria-prima do etanol de primeira geração e podem ser produzidos com menor adição de fertilizantes, pesticidas e energia. Biocombustíveis lignocelulósicos geram baixas emissões líquidas de gases de efeito estufa (emissão de carbono 15 vezes menor do que o etanol de primeira geração) reduzindo impactos ambientais. A biomassa que é atualmente tratada como resíduo ou que é um coproduto de processos de produção existentes com muitas sobras apresentam um baixo valor comercial. Alguns exemplos de fluxos de resíduos que poderiam potencialmente ser convertido em biocombustíveis incluem gramíneas perenes, lixo municipal (por exemplo, papel usado, alimentos desperdiçados e óleos alimentares), resíduos de culturas (palha de milho, trigo e arroz), resíduos de polpa de madeira, macroalgas e resíduos florestais (por exemplo, sobras de peças de madeira após a extração de madeira). Atualmente, esses fluxos geralmente geram valor negativo em que os consumidores e as empresas devem pagar para descartar (PETROVA; IVANOVA, 2010).

A fim de alcançar uma utilização eficiente da biomassa e desenvolver processos econômicos robustos e confiáveis para uma biorrefinaria, um fracionamento efetivo desses materiais em seus componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) é essencial (CANILHA et al., 2012). Embora muitas opções tenham sido estudadas e desenvolvidas para a biomassa, melhorias ainda são necessárias visto que o pré-tratamento é uma das mais caras em uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica (MUSSATTO, 2016).

Espera-se que o etanol produzido a partir de matéria-prima lignocelulósica seja competitivo em até dez anos e, em parte, possa substituir o etanol de primeira geração (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016).

Dentre os países com mais destaque para a produção e estudo do etanol lignocelulósico, podem ser citados: Brasil, Estados Unidos, Canadá, países da União Europeia, Índia, China, Japão e Colômbia (FARACO; HADAR, 2011).

A biomassa lignocelulósica é formada por celulose (um polímero de unidades de glicose ligados entre si formando uma estrutura cristalina), hemicelulose (um polímero composto por diferentes frações de unidades de glicose, galactose, manose, xilose e arabinose apresentadas em forma amorfa) e lignina que fornece proteção contra a degradação química e biológica (HORN et al., 2012). Devido a essa estrutura, há a necessidade do desenvolvimento de microrganismos modificados capazes de converter eficientemente os açúcares de glicose (C6) e

Xilose (C5) em etanol para tornar a produção industrial de etanol de segunda geração viável (WALTER et al.,2013).

Altos investimentos no desenvolvimento de um novo tipo de cana, chamada cana-energia, foram feitos no Brasil para buscar um maior rendimento da biomassa quando se deseja produzir etanol lignocelulósico, as suas características são relatadas no Quadro 1 (DEMEKE et al., 2013).

A cana-energia, diferente da cana-de-açúcar (*Saccharum*), teve seus cruzamentos direcionados para aproveitar mais os descendentes da *Saccharum spontaneum*, mas com alto teor de fibra. Assim, o incremento na produção de bagaço seria ainda maior, 450%, gerando uma sobra de bagaço que passaria de 29,5 milhões de toneladas para 384,7 milhões por ano, podendo ser usado tanto para a produção de bioeletricidade como para etanol de segunda geração (Nova Cana, 2018). Um fato bastante relevante para a evolução do setor sucroenergético do Brasil.

Quadro 1- Comparação entre cana-energia e cana-de-açúcar

<b>Características:</b>	<b>Cana-de- Açúcar:</b>	<b>Cana Energia:</b>
<b>Fibra</b>	17.40%	33.00%
<b>Açúcar solúvel</b>	12.60%	5.00%
<b>Toneladas métricas/hectar</b>	92	180
<b>Fertilizantes necessários</b>	Alto	Baixo
<b>Resistência à doenças e pestes</b>	Baixo	Alto
<b>Número de colmos</b>	5	10
<b>Raio de propagação</b>	1:10	1:100
<b>Período de ciclo (anos)</b>	8 - 12	4 – 9

Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. (2016).

A grande maioria das destilarias de etanol integra a produção de açúcar e moinhos possibilitando a produção de açúcar ou etanol. A configuração da produção

dessas unidades permaneceu relativamente estável nos últimos 10 anos, com uma média de 46% cana-de-açúcar destinada à produção de açúcar e 54% para etanol, essa integração é outra característica das usinas brasileiras que pode flexibilizar o destino do caldo de cana com base na atratividade dos mercados de etanol e açúcar. Essa flexibilidade é uma vantagem para a integração com o processo de produção de etanol lignocelulósico (Dos Santos et al., 2016).

A maioria das usinas de etanol de segunda geração iniciou a produção em 2014, três nos EUA e duas no Brasil. Antes de 2014, uma planta piloto foi inaugurada em Alpena, Michigan, em 2012, e a primeira planta em escala comercial foi construída em Crescentino, Itália, em 2013. Juntas, essas usinas são projetadas para produzir aproximadamente 435 milhões de litros de etanol por ano. A planta de etanol celulósico em Crescentino foi a primeira planta projetado para produzir etanol a partir de resíduos agrícolas, como palha de arroz e palha de trigo em escala comercial utilizando conversão enzimática, a instalação foi projetada para produzir 75 milhões de litros de etanol por ano (SUN et al., 2015).

O etanol celulósico pode ser preferido em relação à bioeletricidade utilizada pelas fábricas no Brasil, mas inicialmente requer o menor custo dos resíduos da colheita de cana-de-açúcar, menor custo das enzimas envolvidas no processo e maior volume de produção em escala industrial. No entanto, incertezas permanecem sobre a produção de etanol celulósico em grande escala, assim como na maioria dos casos de investimentos no país, a produção de etanol de segunda geração ainda enfrenta diversas barreiras fiscais e instabilidade (Arantes; Saddler, 2011).

Maity et al. (2015) examinou as oportunidades e tendências de três tipos de refinarias (triglicerídeos, açúcar e amido e biorrefinaria lignocelulósica). A biorrefinaria forneceu alternativas potenciais para a produção de energia térmica, combustíveis para transporte, eletricidade, produtos químicos orgânicos e polímeros a partir da biomassa usando tecnologias complexas de processamento.

O processo lignocelulósico foi considerado o mais promissor, uma vez que utilizou biomassa não comestível e de baixo custo como matéria-prima, no entanto, grandes quantidades de biomassa com custo competitivo e de qualidade para implementar uma produção em larga escala foram necessárias. Maity et al. (2015) enfatizou o cultivo de culturas energéticas de rotação curta e de rápido crescimento ou microalgas de alta produtividade como uma meta de longo prazo para substituir

os combustíveis fósseis. Por outro lado, a utilização de infraestruturas existentes de refinaria de petróleo e indústria petroquímica ainda são as vantagens da biorrefinaria de hidrocarbonetos.

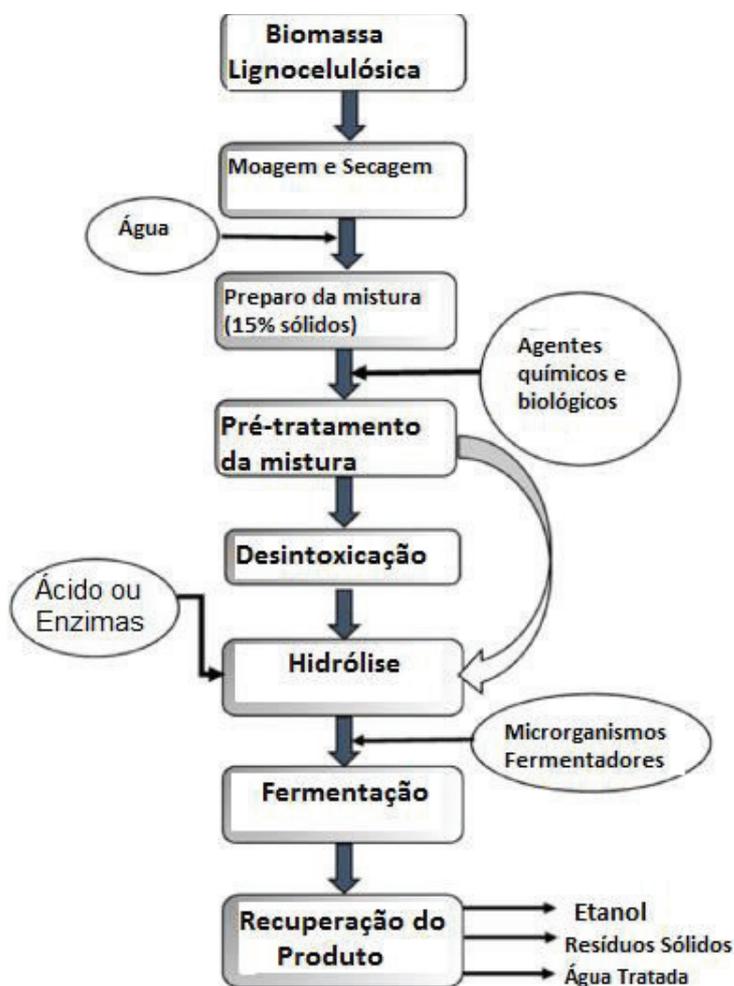
Um grande desafio remanescente é alcançar condições quase ideais dentro de um único biorreator para todas as etapas do processo: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação. As empresas que tentam utilizar o bioprocessamento consolidado para a produção de combustível devem superar esse e muitos outros desafios (SCHUSTER; CHINN, 2012).

Frente ao panorama descrito, o etanol celulósico representa uma alternativa de grande potencial para a produção em escala industrial de biocombustível. Porém, há uma forte competitividade no mercado energético brasileiro e mundial, por isso, o processo produtivo de etanol celulósico precisa ser altamente eficiente e integrado com a realidade do mercado.

## 2.2 PROCESSOS BIOQUÍMICO DE PRODUÇÃO DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO

O processo de produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos é composto por importantes etapas e pode seguir diferentes rotas sendo as mais estudadas a rota bioquímica e termoquímica. O etanol proveniente do processo de hidrólise seguida de fermentação (rota bioquímica) é composto basicamente pelas seguintes etapas: pré-tratamento da biomassa, hidrólise enzimática dos polissacarídeos ou sacarificação, fermentação dos monossacarídeos e separação do etanol por meio da destilação e peneiras moleculares (KUMAR; MURTHY, 2011). A rota termoquímica pode seguir seis caminhos diferentes, são eles: pirólise, gaseificação, combustão, coqueima, liquefação e carbonização (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016). O presente estudo teve o foco direcionado para a rota bioquímica visto que é a rota predominante para a produção de etanol de primeira e segunda geração, essa rota foi comparada com o processo de gaseificação. A Figura 6 mostra as principais etapas do processo bioquímico de produção do etanol lignocelulósico.

Figura 6 - Principais etapas de produção do etanol lignocelulósico



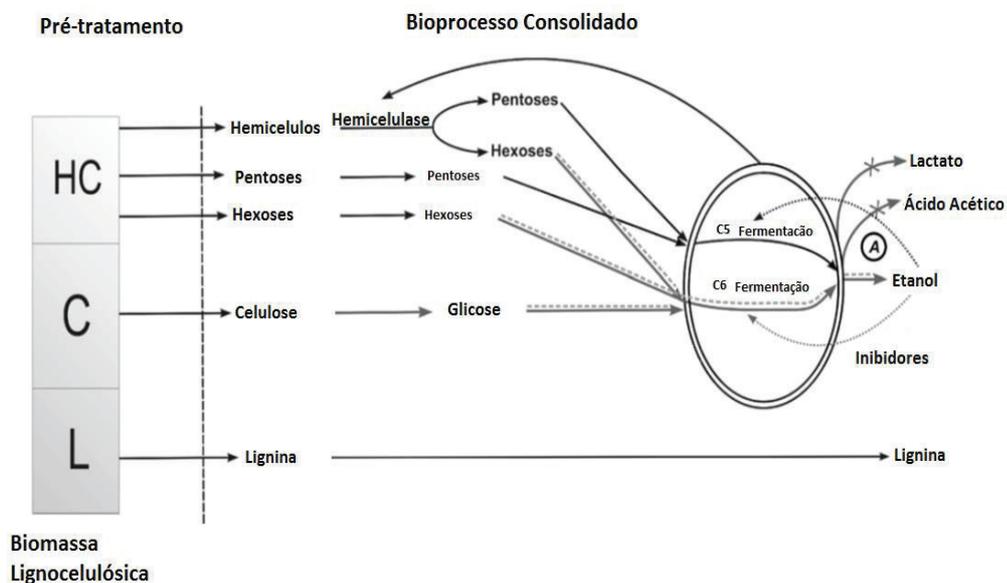
Fonte: Adaptado de ZABED et al (2016).

Nas seções 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4 e 2.2.5 serão detalhadas cada uma dessas etapas do processo bioquímico, especificando as condições tecnológicas atuais, enfatizando os principais estudos na área e os fatores com maior importância para o processo de amadurecimento da produção de etanol lignocelulósico. Paralelo a isso, serão citados os principais desafios e a relevância de cada etapa para o custo total de produção.

## 2.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a produção de etanol lignocelulósico é chamada material lignocelulósico, essa biomassa é caracterizada por conter na sua estrutura basicamente três componentes: celulose, hemicelulose e lignina (GUDENA; RANGAIAH; LAKSHMINARAYANAN, 2013). Os dois primeiros componentes são polissacarídeos que representam a parte mais importante para a produção de etanol visto que são cadeia de monossacarídeos necessárias para a fermentação, a celulose é composta por monômeros de hexose (glicose) e a hemicelulose é formada principalmente por hexoses, pentoses e ácidos urônicos, já a lignina é um polímero complexo que serve como barreira para a ação de microrganismos unindo as fibras celulósicas, aumentando a rigidez da parede celular vegetal (DUQUE; CARDONA; MONCADA, 2015). A Figura 7 mostra o processo bioquímico de produção de etanol lignocelulósico.

Figura 7 - Bioprocesso lignocelulósico



Fonte: Adaptado de Cardona e Sanchez (2016).

A composição do material lignocelulósico pode variar em termos de quantidade dos três componentes básicos citados e pode conter outros componentes dependendo da sua origem. Os principais grupos de materiais lignocelulósicos são (QUINTERO; MONCADA; CARDONA, 2013):

- resíduos de culturas;

- restos de madeira;
- fibras longas;
- resíduos de celulose;
- biomassa herbácea;
- resíduos sólidos orgânicos.

Alguns exemplos de biomassas lignocelulósicas mais utilizadas em alguns países são: bagaço de cana de açúcar (Brasil), palha de milho (Estados Unidos), resíduos de culturas de trigo (União Europeia), resíduos florestais (Canadá, Estados Unidos, Itália, Espanha, Suécia, Eslováquia e França). Ainda há estudos para a utilização de bambu (China) e relativos à viabilidade do uso de cascas de arroz e resíduos de frutas (Colômbia) para produção de etanol. Em seguida, alguns exemplos de estudos com caráter inovador em relação à matéria-prima empregada são apresentados.

Stephen, Mabee e Saddler (2013) estudaram os impactos da produção de etanol lignocelulósico para a América do Norte comparado com a produção etanol brasileiro proveniente de eucalipto, as matérias primas estudadas foram uma árvore conhecida como Poplar, o salgueiro e o eucalipto. Segundo os autores, a biomassa de madeira apresenta uma quantidade maior de lignina na sua composição quando comparada com outras biomassas lignocelulósicas. A produção de etanol a partir do eucalipto no Brasil apresentou um preço mínimo de venda do etanol (MESP) menor do que o etanol produzido no Canadá com a mesma matéria-prima, o resultado é explicado principalmente pela diferença de preço entre o eucalipto brasileiro e canadense.

Além disso, o custo da mão de obra no Brasil é menor do que no Canadá. Entretanto, o custo de capital investido na planta no Brasil foi maior do que no Canadá devido à instabilidade econômica do país. Caso as taxas fossem removidas para o etanol brasileiro, o biocombustível poderia ser vendido por menos de \$0.64 /l, considerando as taxas, o preço seria de \$0.74 /l, um preço que retratou a competitividade do etanol brasileiro proveniente de eucalipto no mercado canadense, visto que o etanol norte americano seria produzido por \$0.83–1.02 /l.

A grande questão seria o risco das indústrias brasileira em substituir a cana de açúcar (consolidada economicamente) por eucalipto. Os autores afirmaram que a produção de etanol lignocelulósico norte americano enfrentará concorrência dos

países tropicais e que as taxa adotadas na produção canadense são fator chave para que o produto seja competitivo no seu próprio país (STEPHEN; MABEE; SADDLER, 2011)

A árvore pinho-alemão (madeira macia), salgueiro (madeira dura) e palha de milho serviram como matéria-prima para o estudo do custo de produção de etanol na Suécia, o pinho-alemão apresentou uma composição rica em hexoses, por outro lado, pentoses são predominantes em palha de milho e salgueiro, já em relação ao teor de cinzas, a palha de milho possui uma quantidade maior de cinzas que acabam diminuindo a eficiência de produção. Uma planta que consome de 200 000 toneladas de matéria-prima por ano, tendo um rendimento de biomassa na etapa de cultivo de 0,5 g / g de açúcares fermentáveis, teria um rendimento de etanol de 306 L por tonelada de palha de milho seca, 314 L por tonelada de madeira seca de salgueiro e 315 L por tonelada de madeira seca de pinho-alemão, um rendimento considerado alto.

Devido à alta severidade do pré-tratamento, há uma maior degradação da hemicelulose, prejudicando o rendimento total da produção de etanol, entretanto, a característica da matéria-prima de ser recalcitrante exige condições mais severas. O estudo sugeriu que o uso de enzimas com maior digestibilidade seria uma boa opção para diminuir a severidade do pré-tratamento (SASSNER GALBE; ZACCHI, 2008).

Alguns materiais lignocelulósicos podem ser citados como fonte de estudo para a produção de etanol na Colômbia, por exemplo, bagaço de cana de açúcar, caule-tronco de café, casca de arroz e resíduos de palma (óleo de palma), as biomassas são consideradas potenciais matérias-primas na produção de etanol. Quintero, Moncada e Cardona (2013) descreveram um processo onde as biomassas citadas passaram primeiramente por uma redução de tamanho (1 mm) por meio de moagem e trituração, então utilizou-se ácido diluído a uma temperatura de 135 °C por 4 horas para o pré-tratamento. O bagaço da cana de açúcar e os resíduos de palma possuíam uma quantidade de umidade de aproximadamente 67%, já a casca de arroz e o caule de café apresentaram uma umidade menor do que 11%. Uma quantidade baixa de umidade juntamente com uma maior quantidade de celulose e hemicelulose de cada biomassa é determinante para o maior rendimento do processo.

Os cenários apresentaram os seguintes resultados: 292,54 L de etanol por tonelada de caule de café, 225,00 L de etanol por tonelada de casca de arroz, 101.15 L de etanol por tonelada de resíduos de palma e 74.55 L de etanol por tonelada de bagaço de cana de açúcar, a biomassa proveniente da palma apresentou a maior conversão de açúcares (58,32% em massa seca). O consumo de energia também foi estimado: 216.25 MJ/L etanol (casca de arroz), 143.64 MJ/L etanol (resíduos de palma), 195.11 MJ/L etanol (bagaço de cana de açúcar) e 214.34 MJ/L etanol (caule de café). Assim, os resíduos de palma apresentarem um menor custo de produção (0.49 US\$/L etanol), sendo considerada pelos autores a biomassa com maior potencial para produção de etanol na Colômbia.

Outro trabalho desenvolvido por Duque, Cardona e Moncada (2015) avaliou 10 resíduos agroindustriais na Colômbia para a produção de etanol, são eles: bagaço de cana, caule de bananeira, espiga de milho, casca de arroz, serragem, casca de madeira, resíduos de manga, resíduos de palmeiras, casca de abacaxi e casca de banana-da-terra, todos sendo materiais lignocelulósicos, todas as matérias-primas passaram pelo mesmo processo de tratamento utilizando ácido sulfúrico diluído (3% v/v), a fermentação foi realizada utilizando a levedura *S. cerevisiae* e *P. stipitis*. O maior rendimento na produção de etanol foi alcançado utilizando caule seco de bananeira (0,26 kg de etanol/kg biomassa), o segundo maior rendimento foi alcançado utilizando bagaço de cana de açúcar (0,255 kg de etanol/kg biomassa), a terceira posição foi ocupada utilizando casca de arroz 0.257 (kg de etanol/kg biomassa). A quantidade de celulose e a baixa umidade foi decisiva para maiores rendimentos.

Mupondwa, Li e Tabil (2018) avaliou o potencial comercial de processos integrados que utilizavam o triticales como matéria-prima agrícola industrial, esta matéria-prima é natural da zona marrom do solo agroecológico das pradarias canadenses. As configurações de processo analisadas foram processo integrado que fermenta tanto pentose quanto hexose, processo único envolvendo fermentação de açúcares hexose apenas, neste caso, as pentoses foram utilizadas para a produção de biogás e posteriormente combinados com lignina para geração de energia. O processo integrado (grãos e palha) foi desenvolvido e simulado para produzir de 200 a 550 milhões de litros de etanol por ano, o custo de investimento de capital foi de 140 a 240 milhões de dólares.

Os valores presentes líquidos (VPL) de todas as usinas foram negativos com um preço de etanol de US\$ 0,6 por litro, no entanto, quando um preço de etanol de pelo menos US\$ 0,80 por litro e uma capacidade da planta superior a 250 milhões de litros de etanol foi considerado, um VPL positivo foi obtido. O custo total de investimento de capital para o processo de fermentação C5 + C6 foi de US \$ 140 milhões e para apenas C6 o processo foi de US \$ 140,4 milhões, o segundo processo obteve um custo de investimento mais alto devido às etapas de digestão anaeróbica e tratamento de efluentes e produção de etanol. O custo foi de US\$ 0,71 (C5 + C6) e US \$ 0,73 (apenas C6) por litro de etanol. Assim, o trabalho apresentou uma análise cuidadosa sobre a produção integrada de etanol usando grãos de triticale e palha lignocelulósica como principal matéria-prima, os resultados desta análise podem contribuir para as metas de sustentabilidade ambiental do Canadá para uma economia de base biológica.

A planta Elephant Grass (pasto tropical) também pode ser usada na produção de etanol, Boakye-Boaten et al. (2017) simularam a produção de etanol a partir da planta Elephant Grass, as condições adotadas foram referentes ao *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), os autores informaram que o processo de colheita e entrega da matéria prima influenciaram significativamente no preço da biomassa, nesse caso, um mercado com logística mais apropriada seria necessário, o processo foi composto basicamente pelas mesmas etapas já citadas, o pré-tratamento utilizou ácido diluído para quebrar a estrutura lignocelulósica da biomassa, utilizando a bactéria *Zymomonas mobilis* na fermentação.

O preço mínimo de venda do etanol variou entre \$ 0,65/L e \$ 0,71/L, sendo comparado com o preço do etanol proveniente de outros materiais lignocelulósicos como, por exemplo, palha de milho nos Estados Unidos (\$ 0.57/L) e na China (\$ 1.6/L). O preço da matéria prima foi o fator mais influente no custo de produção do etanol. As biomassas lignocelulósicas que contribuíram para a menor produção de etanol foram casca de banana, manga e abacaxi, devido ao seu alto teor de umidade (acima de 70%) e baixa concentração de celulose e hemicelulose (menos de 6%). Cinco resíduos agroindustriais geraram lucro: casca de madeira, serragem, casca de arroz, bagaço de cana, sabugo de milho e caule seco de bananeira.

A palha de arroz também vem sendo estudada como matéria-prima para a produção de etanol em escala industrial, visto que o Japão é um grande produtor

de arroz, a produção de etanol a partir da palha de arroz nesse país é uma possibilidade futura. Roy et al. (2012) analisaram uma planta com capacidade 15.000 m<sup>3</sup> / ano de etanol, utilizando a palha de arroz como matéria-prima e um pré-tratamento alcalino a 298 K, o processo ocorreu com a etapa de sacarificação e fermentação sendo executadas simultaneamente (SSF) a 33 ° C, por 72 h. O custo de produção foi de \$ 0,88 - 1,375 / L. A viabilidade econômica foi considerada incerta, entretanto, os riscos poderiam ser minimizados a partir de uma política de energia renovável e maior participação das partes interessadas.

Aden and Foust (2009) realizaram uma análise técnico-econômica da produção de etanol lignocelulósico a partir da palha de milho, incluindo pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação. A palha de milho é uma das muitas biomassas disponíveis como matérias-primas para uma biorrefinaria. A quantidade de palha que pode ser colhido de forma sustentável em uma determinada região depende de uma multiplicidade de fatores como a qualidade do solo por exemplo, pois a palha também serve para repor os nutrientes no solo e diminuir o processo de erosão. O maior custo para o processo foi referente ao preço da matéria-prima (38%), parcela que poderia ser diminuída com melhorias na logística e na colheita da palha de milho.

Outro exemplo bastante inovador sobre a produção de etanol lignocelulósico é a utilização de bambu como matéria-prima. Littlewood et al. (2013) estudaram a aplicação do pré-tratamento com água líquida a altas temperaturas para aumentar a liberação de açúcar da lignocelulose de bambu na China. O bambu é uma matéria-prima interessante para a produção de etanol devido ao seu baixo preço e abundância natural, além disso, o bambu cresce rapidamente e não requer uma administração de alto custo. O pré-tratamento foi realizado a uma temperatura de 170 - 190 ° C durante 10 a 30 minutos. O custo mínimo do produto foi de US\$ 0,484 / L. A análise da cadeia de suprimentos mostrou que o bioetanol de bambu pode ser economicamente competitivo com a gasolina na bomba. Portanto, Littlewood et al. (2013) concluíram que o bioetanol de bambu do pré-tratamento com água quente líquida é técnica e economicamente viável.

As biorrefinarias são consideradas potenciais produtoras de etanol lignocelulósico, visto que apresentam grande variedade de produtos e resíduos, assim, a integração de processos possibilitaria uma maior variedade de opções, diminuindo os riscos de investimentos (DO ET AL., 2015). Rincón, Moncada e

Cardona (2014) projetaram duas biorrefinarias à base de óleo de palma e analisaram a melhor rota para transformar o óleo de palma em biodiesel, álcoois e outros produtos de valor. Considerou-se a produção simultânea de biodiesel e etanol a partir de biomassa lignocelulósica e glicerol (biodiesel de óleo de palma, etanol de lignocelulose e etanol de glicerol).

A produção de etanol foi auto suprida pelo processo integrado e baixa quantidade de resíduos produzidos. Este trabalho relatou que uma biorrefinaria com alto número de produtos e baixo consumo de energia é uma opção importante para o desenvolvimento da indústria de dendê e para reduzir os impactos ambientais.

Os resíduos florestais são outra alternativa para países produtores de madeira, papel e celulose, entre outros. Frankó, Galbe, e Wallberg (2016) realizaram uma análise técnico-econômica para identificar a viabilidade do uso de resíduos florestais com diferentes teores de casca para a produção de etanol, o estudo considerou que uma planta na Suécia seja capaz de converter diferentes variedades florestais como ramos, troncos, serragem e aparas, tendo uma escala de produção de 200.000 toneladas métricas de matéria-prima seca e operação de 8000 h por ano. Os autores tiveram como objetivo comparar o potencial futuro de diferentes resíduos florestais para produzir etanol lignocelulósico.

A matéria-prima foi primeiramente impregnada com dióxido de enxofre (0,015 kg SO<sub>2</sub> / kg de matéria-prima seca a 95 ° C, posteriormente foi pré-tratada com vapor a 205 ° C e 20 bar. Presumiu-se que o processo fosse executado a uma carga de sólidos insolúveis em água (WIS) de 12% em massa a 35 ° C por 96 h.

A serragem e as aparas colaboram para a produção mais alta de etanol de 5,8 toneladas métricas / hora, um aspecto considerável que afetou negativamente o rendimento do etanol foi o teor de cascas, os resíduos de madeira produziram apenas 2,5 toneladas métricas / h de etanol devido ao conteúdo da casca. A eficiência energética para o processo foi entre 67 e 69% em todos os casos de matérias-primas. O menor MESP (Preço Mínimo de Produção do Etanol) foi de 0,77 USD / L etanol, esse valor foi obtido utilizando serragem e aparas que não possuem casca e apresentarem preço mais baixo, sendo a serragem e aparas consideradas a matéria-prima de maior potencial e maior produção de etanol.

A produção de etanol a partir de algas é um processo considerado de alto potencial para gerar o chamado etanol de terceira geração, há muitos estudos

ênfatizando o grande impacto positivo que o processo poderia causar na economia e no meio ambiente por conta do espaço mínimo necessário para o cultivo de algas e pela eficiência do próprio processo.

Fasahati e Liu (2015) avaliaram os efeitos da tecnologia de recuperação de álcool no consumo econômico, ambiental e energético durante a produção de bioetanol utilizando algas marrons como principal matéria-prima.

Assim, a partir dos trabalhos analisados, a matéria-prima utilizada para a produção de etanol lignocelulósico é bastante abundante em diversos processos produtivos e pode ser considerada um aspecto positivo em relação às questões ambientais e econômicas. Porém, quando essas questões econômicas são abordadas com mais detalhes, percebe-se que a matéria-prima também pode apresentar um alto custo para produzir etanol quando aspectos logísticos não são bem estruturados.

### **2.2.2 Pré-tratamento**

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é fundamental para que o processo de produção do etanol tenha uma eficiência satisfatória, essa etapa é responsável por favorecer a ação dos microrganismos durante a hidrólise e a fermentação. Dependendo do tipo de pré-tratamento, alguns aares fermentescíveis podem ser liberados antes mesmo da hidrólise, como  o caso da pentose (xilose) (BARAL; SHAH, 2015). A etapa de pré-tratamento apresenta grande parcela do custo total do processo e, por isso, ainda deve ser melhorada em termos tecnológicos para competir no mercado, visto que os processos para produzir etanol de primeira geração não necessitam dessa etapa.

Cada matéria-prima requer uma estratégia diferente de pré-tratamento que deve ser adaptada considerando a sua composição e susceptibilidade a esses tratamentos. O pré-tratamento deve ser desenvolvido e apropriadamente integrado com o resto do processo para alcançar todo o potencial de produção de etanol lignocelulósico (MENON; RAO, 2012).

As principais características que um pré-tratamento lignocelulósico deve ter são: liberar celulose e hemicelulose do complexo lignocelulósico, causar um dano mínimo aos polissacarídeos, conduzir a um alto rendimento de biomassa pré-tratada, consumir calor e energia mínimos e ter baixo custo de capital e operação

(GNANSOUNOU, DAURIAT, 2010). Existem vários métodos de pré-tratamento direcionados para aumentar a exposição da biomassa lignocelulósica às enzimas, o objetivo é separar a celulose e a hemicelulose da lignina e quebrar a estrutura cristalina da celulose (KUMAR; MURTHY, 2011).

Atualmente, há uma série de diferentes tecnologias de pré-tratamento sendo estudadas e utilizadas, este grupo de tratamentos pode ser classificado de acordo com suas características, a primeira classe é a classe física, como a explosão a vapor, moagem e água quente líquida que exigem alta intensidade energética, a segunda é a classe química, como líquidos iônicos (ILs), hidrólise alcalina, oxidação úmida, amônia anidra de baixa umidade (LMAA), hidrotérmica, hidrólise ácida diluída e explosão de fibra com amônia (AFEX), a última é o tratamento biológico que usa fungos e enzimas (BARAL; SHAH, 2015).

Cada método apresenta vantagens e desvantagens, Yang e Rosentrater (2015) realizaram uma análise detalhada do custo de um processo com pré-tratamento de amônia anidra ou de baixa umidade (LMAA) na escala comercial. A palha de milho foi utilizada como matéria-prima, antes das partículas de palha de milho serem tratadas com amônia, sua umidade foi regulada com adição de água para remoção de ácido acético e parte de furfural que são inibidores. Em seguida, a biomassa foi adicionada à solução de amônia, o tempo de permanência foi de 20 min e a carga de amônia foi de 0,1 g de amônia / g de biomassa. O próximo passo foi transferir a biomassa para o tanque de incubação por 3,5 dias. Após a incubação, os sólidos foram utilizados para iniciar a etapa de sacarificação e co-fermentação, uma vez que esta fase foi composta principalmente por celulose e hemicelulose. O custo de produção do etanol foi estimado em US\$ 1,13 / L para usinas de médio porte. Foi concluído que o processo de pré-tratamento da LMAA tem um preço de custo mais alto do que o processo de ácido diluído e AFEX, no entanto, é inferior ao pré-tratamento de água quente, portanto o processo LMAA pode ser considerado uma alternativa promissora.

A explosão de vapor de ácido diluído é o processo de pré-tratamento mais utilizado, no entanto, outros processos estão sendo estudados e melhorados, tais como água quente líquida e explosão de fibras por amônia (AFEX) que são significativos para necessidades específicas, por exemplo: aumentando a eficiência

do processo, reduzindo custo de pré-tratamento, diminuindo os inibidores e aumentando a flexibilidade (GNANSOUNOU, DAURIAT, 2010).

O preço do reator AFEX é menor do que o reator de pré-tratamento de ácido diluído, embora haja uma despesa adicional de equipamentos de reciclagem de amônia, assim o custo do equipamento instalado é maior do que o do pré-tratamento ácido diluído (GNANSOUNOU, DAURIAT, 2010).

Bals et al. (2011) criaram uma condição ótima para o pré-tratamento de AFEX, amônia aquosa concentrada (> 70%) é adicionada à palha de milho molhada a temperatura moderada. Após um determinado tempo de permanência, a pressão é liberada subitamente e a amônia é vaporizada, permitindo a recuperação e reciclagem após a reação, quebrando a estrutura da fibra lignocelulósica. As variáveis otimizadas foram o tempo de permanência, carga de amônia e temperatura. O principal fator para otimizar o processo de pré-tratamento com AFEX foi a temperatura de reação seguido pela carga de água e amônia pois impactam na reciclagem da amônia. Alterando estes parâmetros de processo, foi possível aumentar ou diminuir significativamente o custo de capital.

O pré-tratamento da água quente líquida (LHW) é um processo autocatalisado, pois o ácido acético é liberado da hemicelulose e o pH cai devido à autoionização da água em alta temperatura embora a alta concentração de ácido ou alta temperatura possa causar degradação de monômeros de açúcar. Kumar e Murthy (2011) realizaram uma análise técnico-econômica para conversão de matéria-prima celulósica usando tecnologias comuns de pré-tratamento, o pré-tratamento LHW foi estudado, a temperatura da água durante o pré-tratamento da biomassa foi de 160-230 °C, a pressão até 5 MPa, o tempo foi de 15 min, 70% da hidrólise da hemicelulose foi considerada. Este processo exige uma alta pressão para manter a água no estado líquido. A produção estimada de etanol foi de 255,3 L / tonelada de palha de capim seca. O custo do etanol foi estimado em US \$ 0,81 / L para uma usina de etanol com capacidade de processamento de 250.000 toneladas métricas de biomassa / ano.

Kazi et al. (2010) compararam o custo por litro de etanol para o pré-tratamento utilizando ácido diluído com o pré-tratamento de água quente, pois o processo com ácido tem um rendimento bastante superior de etanol (0,289 L / Kg biomassa) do que o LHW (0,211 L / Kg). Kazi et al. (2010) obtiveram um custo de capital de US\$ 2,2 / L para o LHW e US\$ 1,86 / L para o processo de ácido diluído.

Tendências análogas foram observadas em estudos de Kumar e Murthy (2011), mas existem algumas diferenças devido aos tipos de matérias-primas (palha de grama vs palha de milho), tecnologia de pré-tratamento, produção de enzima (local ou externo), integração de processo e conteúdo sólido na mistura tratada. O maior preço do etanol para o pré-tratamento ácido diluído e o menor preço do etanol para a LHW foi obtido no trabalho de Kumar e Murthy (2011).

Littlewood et al. (2014) estimaram os preços do bioetanol produzido a partir de Poplar-Álamo para duas tecnologias de pré-tratamento (ácido diluído e LHW) em cinco países europeus (Itália, Espanha, Suécia, Eslováquia e França). Existem muitos casos em que o bioetanol lignocelulósico seria competitivo com a gasolina, por exemplo, na Suécia e na Eslováquia, estes países fornecem a exclusão de impostos, em ambos os casos são utilizados o processo DA e LHW. Nestes dois casos, a Suécia teria o menor preço da bomba de etanol a \$ 1.20 / L (LHW) e \$ 1.28 / L (DA).

O bioetanol para esses casos viria da árvore Poplar-Álamo. O pré-tratamento com ácido diluído teria o investimento de capital mais baixo do que o processo de LHW, 337 milhões de euros, em comparação com 345 milhões de euros, respectivamente, para uma usina operando a 2.000 toneladas de álamo por dia. Uma vez que o LHW teve uma menor eficiência de conversão de açúcar, este pré-tratamento exigiria uma maior carga de enzimas nas etapas de sacarificação e fermentação. Itália e Espanha teriam os maiores preços mínimos de venda de etanol (MESPs) para o pré-tratamento com ácido diluído e LHW, a Itália teria os MESPs mais baixas em ambos os pré-tratamentos a € 0,275 / l para LHW e € 0,389 / l para ácido diluído. A Eslováquia teria o MESP mais alto para ambos os processos, a € 0,727 / l (LHW) e € 0,683 / l (ácido diluído), devido ao dispendioso custo da matéria-prima entregue.

A França teria os preços mais altos de bioetanol de Poplar-Álamo na bomba, de \$ 2.37 / L (LHW) e \$ 1.732 / L (ácido diluído), uma vez que o imposto sobre valor agregado é o mais alto. Littlewood et al. (2014) concluíram que os preços mais baixos de produção são encontrados em países que possuem matéria-prima barata, baixo preço de enzima, tecnologia eficiente e altos preços da eletricidade.

O pré-tratamento de explosão a vapor requer apenas água e energia (há uma liberação rápida de pressão), as condições escolhidas por Baral e Shah (2017)

para o pré-tratamento tiveram um fator de severidade de 3,64 (200 ° C e 5 minutos). A maioria das revisões experimentais sobre o pré-tratamento com ácido sulfúrico é realizada a 130-200 °C por 15-60 min. Além de ácido acético e açúcares fermentáveis, alguns inibidores também são formados durante o tratamento com ácido diluído e explosão a vapor, como 5-hidroximetil furfural (HMF) e furfural. Assim, uma unidade de desintoxicação é necessária para tratar a lama após o pré-tratamento, onde a amônia é adicionada para neutralizar e reduzir os inibidores.

O pré-tratamento com AFEX exigiu a menor quantidade de matéria-prima devido à alta recuperação de celulose e hemicelulose. O consumo de água foi maior para o pré-tratamento biológico seguido pela explosão a vapor. O AFEX exigiu a menor quantidade de água. Cerca de 80% do calor perdido foi considerado recuperado durante a explosão a vapor e o processo de pré-tratamento com ácido sulfúrico (BARAL E SHAH, 2015). O principal contribuinte para o custo de produção de açúcar para a explosão a vapor e o processo de pré-tratamento com ácido sulfúrico foi a matéria-prima, por outro lado, o AFEX e o pré-tratamento biológico tiveram a etapa de pré-tratamento como o principal contribuinte de custo.

Cavka et al. (2015) estudaram os efeitos da redução de agentes inibidores durante o pré-tratamento de pinho-alemão por explosão de vapor, a matéria-prima também foi pré-tratada com sulfito de sódio, nestas condições, foi possível baixar as dosagens de levedura e enzima no processo de sacarificação e fermentação simultâneas (SSF), a avaliação técnico-econômica indicou que a utilização do sulfito de sódio pode ser justificada economicamente. Dependendo do tratamento e das condições, a hemicelulose pode ser hidrolisada quase totalmente em açúcares monoméricos durante o pré-tratamento, sendo então possível reduzir as etapas do processo.

Há estudos que analisaram e revisaram a eficiência do pré-tratamento bioquímico, estudando as ações ligninolíticas de diferentes fungos, bactérias e grupos microbianos em palhas de cereais. Trigo e palha de arroz representam a maior fração de resíduos agrícolas lignocelulósicos gerados em todo o mundo e têm grande potencial para implementação como matéria-prima de biocombustíveis de segunda geração (ZABED et al., 2016).

Ghosh, Chowdhury e Bhattacharya (2017) identificaram que o pré-tratamento fúngico pode ser aplicado para diferentes matérias-primas lignocelulósicas, embora não haja uma maneira específica de selecionar o melhor

desempenho do agente de pré-tratamento biológico (fungo) e da biomassa lignocelulósica. O pré-tratamento de biomassa usando grupos bacterianos é pouco usado em comparação com cepas de fungos.

Ghosh et al. (2017) concluíram que, sem analisar as questões de alto custo e demanda de energia do pré-tratamento, o biocombustível lignocelulósico não poderia ter um padrão de sustentabilidade para se tornar uma tecnologia competitiva. Existem muitas possibilidades para melhorar o pré-tratamento bioquímico, o potencial dos grupos bacterianos ainda é largamente desconhecido.

Junqueira et al. (2017) quantificaram os impactos econômicos e ambientais da produção de etanol de segunda geração levando em conta a situação atual e futura das biorrefinarias de cana-de-açúcar. A configuração do processo de bioetanol baseou-se no pré-tratamento da explosão a vapor, a matéria-prima lignocelulósica foi o bagaço de cana. Este estudo considerou um setor específico para o processo de etanol lignocelulósico, a área de pré-tratamento, que não é comum nas biorrefinarias de açúcar. As tecnologias de pré-tratamento são geralmente as mais caras de todo o processo. No entanto, há um grande potencial para a redução de custo de capital, da quantidade de enzima e de matéria-prima. A integração de processos também é uma alternativa importante para melhorar a produção de etanol lignocelulósico.

Atualmente, estuda-se a aplicação de líquidos iônicos no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, uma tecnologia que pode ser considerada de potencial elevado para os próximos anos. Oleskowicz-Popiel et al. (2014) modelaram uma produção de etanol lignocelulósico via pré-tratamento de IL seguido de hidrólise ácida e extração de açúcar com ácido naftaleno-2-borônico. Eles se concentram na desconstrução de polissacarídeos em açúcares fermentescíveis que continuam sendo os fatores-chave para tornar o etanol lignocelulósico competitivo. Neste trabalho, analisou-se a recuperação da produção lignocelulósica e o pré-tratamento utilizando líquido iônico seguido por acidólise, neste caso, o uso de enzimas não foi necessário.

O pré-tratamento de líquido iônico (IL) é uma tecnologia razoavelmente nova que tem a capacidade de desfazer a cristalinidade da celulose e dissolvê-la, além disso, o uso de IL pode dissolver a lignina, madeira dura e mole, gramas e palha de milho. O processo de pré-tratamento de IL ocorre a uma temperatura de

110 – 160 °C durante 0,5 - 6 h, em seguida, anti-solvente é adicionado para precipitar a biomassa da solução, alguns exemplos de anti-solvente são água e etanol.

O parâmetro mais importante no processo com IL foi o rendimento de hidrólise (80%), pois define a quantidade de monômeros de açúcar para posterior fermentação. O preço mínimo de venda do etanol (MESP) foi de US \$ 2,13 / L, após algumas melhorias no processo (recuperação do açúcar) e considerações otimistas, o MESP pode ser reduzido para US\$ 1,06 / l (Oleskowicz-Popiel et al., 2014). Este resultado torna o processo de pré-tratamento de ILs bastante caro e menos competitivo, uma vez que o IL e outros materiais têm um preço alto. No entanto, a principal vantagem do pré-tratamento de IL é que não é necessário o uso de enzimas. Essa tecnologia ainda é nova, então há muitas oportunidades de melhoria a serem feitas.

Ainda sobre o pré-tratamento utilizando líquido iônico, Konda et al. (2014) trabalharam avaliando os maiores custos, eles tentaram confirmar se o pré-tratamento de IL poderia ser viável e eficiente. Como mencionado anteriormente, o pré-tratamento de IL é um processo caro, portanto, o processo baseado em IL precisa ser otimizado. Neste estudo, duas variantes do processo foram analisadas, uma considerou a remoção completa do IL antes da hidrólise (WW-water-wash) e a outra considerou que a IL não é removida antes da hidrólise. Uma análise técnico-econômica foi feita para cada rota do processo.

O processo de pré-tratamento ocorreu com alta carga de biomassa (50% - palha de milho), as análises anuais de custo operacional de ambas as rotas têm quase as mesmas contribuições significativas (matérias-primas, depreciação de capital, seguro, manutenção e despesas gerais), no caso, a palha de milho, IL e enzima são os mais significativos. Ao contrário de muitos processos de bioetanol, este estudo demonstrou que, no caso da rota WW, a água é um contribuinte de custo significativo para o pré-tratamento de IL devido à grande quantidade de água necessária para recuperar o líquido iônico. Este estudo concluiu que a alta carga de biomassa é necessária para as duas rotas, 50% de carga de biomassa é o valor recomendado para ter um bom desempenho econômico. Embora este estudo tenha demonstrado melhorias no processo como alta conversão no pré-tratamento, o MESP ficou acima de US \$ 1,06 / L, o que é muito alto para competir no mercado.

Se a lignina pudesse ser vendida por US \$ 1.000 / MT, o MESP seria de US \$ 0.79 / L, as configurações não apresentaram diferença significativa.

O processo de pré-tratamento com N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO) é uma opção promissora para o pré-tratamento químico de lignoceluloses. Shafiei et al. (2017) desenvolveram um processo para produção de etanol e biogás a partir de madeira, o solvente NMMO foi utilizado durante o pré-tratamento da biomassa, o biogás foi produzido pelo tratamento de efluentes. Esta simulação de processo foi projetada para utilizar 200.000 toneladas de madeira de abeto por ano, a localização da planta é na Europa (Suécia). As aparas de madeira são enviadas para o reator de pré-tratamento, assim, uma solução de NMMO a 85% é adicionada, a reação ocorre durante 5 h a 90°C. O tratamento resulta em um alto rendimento de açúcar e rápida hidrólise da celulose, além disso, há uma baixa produção de inibidores quando o solvente é usado. A recuperação NMMO é possível lavando a madeira pré-tratada.

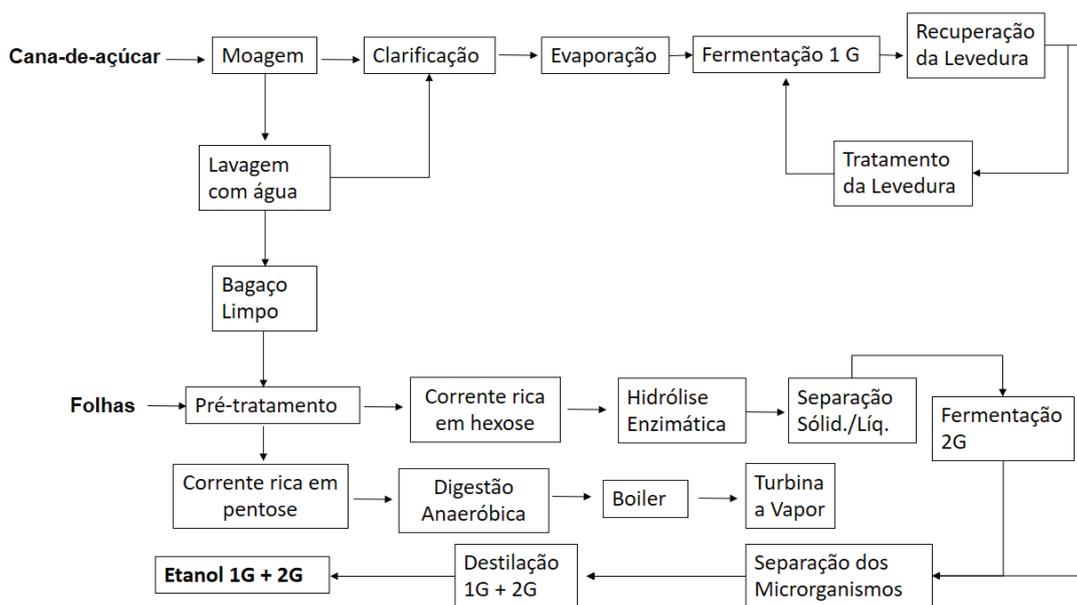
Shafiei, Karimi e Taherzadeh (2011) concluíram que este processo de pré-tratamento pode ser viável, a redução de energia pode ser possível se o estágio de evaporação NMMO for melhorado utilizando o projeto de Recompressão de Vapor Mecânica (MVR), além disso, o solvente NMMO é um componente ambientalmente amigável. O custo de produção do etanol é calculado em US \$ 0,58 / L.

O pré-tratamento muitas vezes pode representar um risco considerável para o meio ambiente visto que solventes orgânicos, soluções ácidos e básicas podem ser utilizados. Rajendran e Murthy (2017) avaliaram um pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído para produção de etanol. O tamanho da planta foi estabelecido em 60.000 toneladas de biomassa seca / ano. A matéria-prima (bananeira) teve um alto rendimento do produto devido à grande fração de açúcar fermentável. Cerca de 0,75% (massa / massa) de ácido sulfúrico foi usado na biomassa e enviado para o reator de pré-tratamento que operou a 158 ° C e 0,55 MPa. O custo de produção de etanol neste trabalho para resíduos de bananeira foi de US \$ 0,93 / L. Comparando estes preços a outros estudos, os custos de produção foram altos, podendo ser creditados ao menor tamanho da planta, já que quanto maior a capacidade da planta menor é o custo do produto, embora essa relação não seja linear. Além disso, o custo da biomassa (US\$ 80 / tonelada seca) foi considerado alto. Os impactos

ambientais do pré-tratamento ácido não foram considerados significativos devido ao tratamento dos efluentes.

A etapa de pré-tratamento representa o diferencial do processo de produção de etanol lignocelulósico, o custo está ligado fortemente com a eficiência desta etapa. Macrelli et al. (2012) desenvolveram um trabalho para investigar como a integração de processos pode influenciar o preço mínimo de venda do etanol 2G (MESP-2G), bem como melhorar a eficiência energética da planta. Essa integração foi realizada integrando um processo de produção de etanol com cana-de-açúcar com um processo enzimático para a biomassa lignocelulósica. A matéria-prima lignocelulósica foi representada pelas folhas e pelo bagaço da cana-de-açúcar e o  $H_3PO_4$  foi utilizado como catalisador no pré-tratamento lignocelulósico. A Figura 8 mostra a configuração do processo estudado.

Figura 8 Processo integrado 1ª e 2ª geração



Fonte: Adaptado de Macrelli et al. (2012).

O bagaço e as folhas são impregnados com  $H_3PO_4$  (9,5 mg ácido / g de biomassa seca) e então pré-aquecidos a  $95^\circ C$  por injeção de vapor, posteriormente a temperatura do reator é mantida a  $180^\circ C$  e o tempo de residência é de 10 minutos. O cenário analisado onde foram utilizadas as folhas e o bagaço teve o pré-tratamento realizado em paralelo ao reator. É importante obter um pré-tratamento

com alto rendimento, este trabalho duplicou a carga de enzimas, esta estratégia diminuiu a MESP-2G (cerca de 12%) devido ao aumento da produção de etanol. No entanto, o custo da enzima é alto, portanto, melhorar o pré-tratamento a vapor seria fundamental para reduzir o custo de produção e tornar esse processo mais lucrativo.

Joelsson, Galbe e Wallberg (2016) analisaram uma produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir de grãos e palhas de trigo, como Macrelli, Mogensen e Zacchi (2012), os autores concentraram-se na integração da produção de primeira e segunda geração de etanol, embora os processos tiveram diferenças entre as matérias-primas e entre os coprodutos. O principal coproduto a partir de cana-de-açúcar e bagaço foi a energia elétrica, enquanto que no caso de grão e a palha de trigo foi a produção de biogás. Este estudo apresentou avaliações para investigar a viabilidade da planta.

A planta estaria localizada na Suécia, o processo de pré-tratamento foi o vapor ácido catalítico, neste caso, o  $H_2SO_4$  foi usado para impregnar a palha de trigo por 1 h, adicionando uma razão entre peso líquido e palha seca de 20:1. O pré-tratamento foi executado em um volume de 10 litros por 10 minutos a  $190^\circ C$ . A palha de trigo pré-tratada com vapor foi prensada a um teor de sólido insolúvel em água (WIS) de 37%. Assumiu-se que o reator funcionasse continuamente, vapor de 20 bar foi injetado no reator a  $190^\circ C$ . Em seguida, o material foi resfriado a 4 bar. Muitas configurações de processos diferentes poderiam ser feitas neste estudo, fermentação integrada foi considerada para aumentar a concentração de etanol no caldo e, em seguida, diminuir a demanda de energia. Obteve-se 81% da produção teórica de etanol, o valor presente líquido (VPL) foi positivo para o melhor cenário, e a variação da MESP foi de 0,45 a 0,53 EUR/L de etanol.

Além da rota bioquímica, a rota termoquímica vem sendo bastante estudada pois apresenta potencial para ser considerada uma opção viável no futuro, He e Zhang (2011) realizaram uma comparação entre a produção de bioetanol lignocelulósico a partir da rota de fermentação hidrolítica e rota termoquímica, pois a biomassa lignocelulósica pode ser convertida em bioetanol por gaseificação-síntese, gaseificação-fermentação e fermentação por hidrólise. O processo termoquímico foi projetado, simulado e otimizado. Os principais parâmetros avaliados foram: produção de etanol, seletividade de síntese, custo de produção de etanol e eficiências de conversão. No processo avaliado, a biomassa (cavaco de

madeira) é gaseificada em gás de síntese (relação molar de  $H_2/CO$  entre 1 e 2) a uma faixa de temperatura de 750 - 900 ° C, reformada, limpa, comprimida, aquecida e, finalmente, convertida em álcoois mistos.

A síntese de álcoois ocorreu a 300 ° C e 100 bar, após alguns segundos a síntese de álcoois foi concluída. Nesta etapa, os catalisadores foram fundamentais para uma alta seletividade. As vantagens desta rota foram reações curtas, matérias-primas mais baratas e alta conversão de matéria-prima, a desvantagem da gaseificação da biomassa foi o alto custo dos catalisadores, segundo He e Zhang (2011), o gás de síntese bruto precisava ser purificado devido à presença de várias impurezas, como compostos de metais alcalinos, cinzas, carvão, enxofre, alcatrão e compostos nitrogenados, compostos que podem diminuir a eficiência da síntese de etanol.

A análise técnico-econômica mostrou que o custo de produção ficou em torno de 0,33 € / L de etanol e poderia ser reduzido por meio de melhorias, os principais contribuintes para o custo de produção foram a matéria-prima e a limpeza do gás de síntese, algumas possíveis melhorias são: equipamentos mais eficientes, tecnologia de limpeza do gás de síntese ( $CO + H_2$ ) mais econômicos, matéria-prima de baixo custo com baixo custo de pré-tratamento, catalisadores eficientes e de baixo custo, reciclagem de efluentes gasosos, melhor configuração sistemática, integração térmica e alto valor agregado. O investimento de capital foi muito superior ao custo de operação, portanto, o fator de risco do investimento ainda precisa ser bem analisado (He; Zhang, 2011).

Piccolo e Bezzo (2009) compararam a hidrólise enzimática e a fermentação ao processo de gaseificação e fermentação. A tecnologia de gaseificação é considerada uma tecnologia flexível e uma maneira confiável e consistente de operar a biomassa, mas um processo complexo que ainda não está adequado o suficiente para um negócio atraente. O rendimento final moderado e o ônus do grande capital causam um alto custo de produção. Por outro lado, a hidrólise enzimática e o processo de fermentação parecem estar prontos para iniciar novos estágios econômicos, mas a análise de Piccolo e Bezzo (2009) mostrou que uma substancial melhora tecnológica era necessária para reduzir o preço de venda do etanol.

A presença de catalisadores é fundamental na rota termoquímica, como He e Zhang (2011) citaram, grande parte dos custos é referente aos catalisadores.

Braden et al. (2011) relataram um processo catalítico para a conversão do ácido levulínico em g-valerolactona (GVL) usando um catalisador RuRe / C, este catalisador foi necessário para a redução do ácido levulínico e decomposição do ácido fórmico. Os resultados mostraram que o catalisador RuRe / C foi seletivo para a produção de GVL a partir de ácido levulínico, além disso, exibiu uma alta atividade para a decomposição simultânea de ácido fórmico.

O uso de Ródio como catalisador também pode ser empregado no processo de gaseificação, entretanto, o custo de produção aumenta consideravelmente, mesmo considerando o melhor desempenho e seletividade do ródio perante a maioria dos catalisadores tradicionais, sendo o menor preço do etanol estimado em 0,90 a 1,25 \$ / L (taxa interna de retorno de 10%) (VILLANUEVA et al., 2011).

Zhang, Pei e Wang (2016) mencionaram que os catalisadores são geralmente utilizados como suporte para a reação do processo, sendo os mais utilizados: os ácidos sulfúrico, acético e fórmico, e as bases (NaOH) e o neutro alcalino-terroso. O estudo citou um processo baseado em ácido fórmico, que usou peróxido de hidrogênio como catalisador em um processo de cozimento de três estágios. A principal conclusão deste trabalho foi que o processo utilizando solventes orgânicos produziu uma fração de lignina relativamente pura e coprodutos de alto valor, sendo que o MESP do processo é ligeiramente superior ao do pré-tratamento mais tradicionais, a avaliação ambiental mostrou que 50-80% emissões mais baixas do que as referências. No entanto, este processo ainda precisava ser aperfeiçoado utilizando melhores sistemas de pré-tratamento contínuo, produtos otimizados à base de lignina e condições ótimas de pré-tratamento (temperatura, tempo, concentração de solvente, qualidade do produto e custos).

O uso da catálise em biorrefinarias pode aumentar o número de produtos valiosos que poderiam ser produzidos a partir da biomassa lignocelulósica sendo uma área com grande potencial para novas pesquisas. Além disso, a análise técnico-econômica de alguns estudos mostra que a adição de catálise em biorrefinarias era uma possibilidade viável no futuro (Braden et al., 2011). Entretanto, a escolha por usar ou não algum catalisador está fortemente ligada ao preço do material, a seletividade deve compensar o alto preço da maioria dos catalisadores disponíveis no mercado.

De modo geral, alguns estudos fazem a relação entre vantagens e desvantagens dos diferentes pré-tratamentos. Kazi et al. (2010) compararam diferentes tecnologias de pré-tratamento e processos, o estudo apresentou uma análise técnico-econômica da produção bioquímica de etanol de palha de milho. Os autores avaliaram quatro tecnologias de pré-tratamento, ácido diluído, ácido de 2 estágios, água quente e explosão de fibras de amônia (AFEX). A simulação considerou como matéria-prima a palha seca e uma taxa interna de retorno anual de 10%. Os custos de produção, tais como matéria-prima e custos variáveis (produtos químicos de processo, enzima, nutrientes) e custos operacionais fixos (seguro, manutenção, salários de funcionários e despesas gerais) foram analisados pelos autores. O processo foi composto por pré-tratamento e desintoxicação, hidrólise enzimática e fermentação, recuperação de produto, produção de enzimas no local, tratamento de efluentes, armazenamento de produtos e matérias-primas, queimador / caldeira e utilidades.

Kazi et al. (2010) mencionaram que no caso de pré-tratamento ácido diluído de 2 estágios, a hemicelulose foi solubilizada como nos casos normais, no segundo estágio, a celulose e a hemicelulose restantes foram hidrolisadas pelo ácido diluído, o pré-tratamento de água quente ocorreu a 190° C , 12,5 bar e o tempo de residência foi de 5 min. No cenário de pré-tratamento AFEX, a palha de milho foi tratada com amônia líquida sob pressão a 17,2 bar e temperatura a 60°C por 5 min, então a pressão foi abruptamente liberada causando a expansão de fibras. Foram utilizados 31,3 mg / g de celulose na biomassa durante a hidrólise, o tempo de residência foi de 5 dias, em relação ao passo de fermentação, foi estudado um cenário onde xilose e glicose foram fermentados separadamente, os micróbios fermentativos utilizados para conversão xilose foram *Z. mobilis* e, para fermentação da glicose, a *Saccharomyces cerevisiae* ou *pastorianus*.

Os autores explicaram que o cenário foi projetado para ter maior rendimento, embora mais água fosse necessária para diluir o fluxo de sólidos, então quando a adição de água aumentou, o custo de destilação também aumentou. Kazi et al. (2010) verificaram que os pré-tratamentos avaliados apresentaram variações consideráveis na produção de etanol, por exemplo, o pré-tratamento ácido de dois estágios teve o menor rendimento de etanol (0,18 L / Kg de biomassa) e o pré-tratamento ácido de um estágio teve o maior rendimento de etanol (0,29 L / Kg de biomassa).

O pré-tratamento com água quente apresentou o menor custo de equipamento devido à simplicidade do processo. Os valores do produto para o pré-tratamento com ácido diluído foram os mais baixos (US\$ 1,36 / L) entre todos os casos, os autores explicaram que o cenário de pré-tratamento com ácido diluído de 2 estágios teve a vantagem econômica de não utilizar enzimas na hidrólise, assim, tanto a operação quanto o custo de capital seriam reduzidos, no entanto, este pré-tratamento apresentou menor rendimento de celulose durante a hidrólise, compensando a redução de custo causada pelo não uso de enzimas. O aumento da carga de sólidos durante o pré-tratamento causou redução do preço do produto, desde que um menor volume do reator e menos energia fossem usados. Os custos de matérias-primas e enzimas tiveram o impacto mais importante no valor do produto. Este estudo considerou o alto nível de incerteza para o custo da enzima celulase, portanto, houve uma ampla gama de valores de produtos (US\$ 1,22 - US\$ 1,89 / L etanol) observados na análise econômica (KAZI et al., 2010).

O consumo total de energia apresenta valores diferentes de acordo com o pré-tratamento aplicado durante o processo de produção de etanol, o valor diminui no método LHW, aumenta para o ácido diluído e tem um ponto mínimo no método AFEX, a diluição da carga de sólidos da corrente de biomassa influencia na energia total consumida, um pequeno aumento na carga de sólidos durante o reator de hidrólise aumenta a concentração de etanol devido à menor quantidade de água adicionada a essa etapa do processo. Além disso, o AFEX tem um consumo de eletricidade mais alto comparado ao LHW devido à reciclagem de amônia. O consumo total de energia está diretamente ligado à quantidade de água no reator, quanto mais água for adicionada, mais energia será necessária para aquecer o reator até a temperatura adequada de pré-tratamento, ao mesmo tempo, quanto maior a concentração de etanol antes da fermentação, menor será o custo para purificar o produto e quanto maior a temperatura do pré-tratamento maior será o MESP (DA SILVA; ORTEGA; RONG, 2016).

O pré-tratamento é visto por diversos pesquisadores e investidores como a principal etapa a ser melhorada para que o etanol lignocelulósico seja viável e cada vez mais competitivo no mercado. Cada pré-tratamento apresenta as suas particularidades (vantagens e desvantagens), por isso, de acordo com a matéria prima utilizada, haverá um pré-tratamento mais indicado.

### 2.2.3 Hidrólise enzimática e fermentação

A hidrólise ocorre logo após o pré-tratamento da biomassa, essa etapa é responsável pela quebra de polissacarídeos em monossacarídeos, sendo possível a fermentação utilizando leveduras. Os principais polissacarídeos retirados da biomassa são a celulose e a hemicelulose, geralmente, a hemicelulose sofre o processo de hidrólise durante o pré-tratamento, já a celulose inicia o processo de quebra na hidrólise enzimática.

O modelo brasileiro de produção de etanol usando *S. cerevisiae* como inóculo tem sido amplamente descrito em vários estudos. Este modelo é caracterizado principalmente pela produção combinada de açúcar e etanol. A fermentação com etanol em batelada pode ocorrer utilizando misturas específicas conhecidas de leveduras (AMORIM et al., 2011).

Ferreira, Azzoni e Freitas (2018) estudaram formas de melhorar a eficiência das enzimas fúngicas que são normalmente empregadas no processo de hidrólise e ainda são gargalos nos casos de produção de etanol lignocelulósico. Eles apresentaram um projeto conceitual e uma avaliação técnico-econômica da produção de enzimas de baixo custo usando *E. coli* recombinante. O objetivo do trabalho foi modelar, simular e avaliar a produção em *E. coli* de uma proteína recombinante de baixo valor agregado,  $\beta$ -glicosidase, que foi utilizada como suplemento enzimático na hidrólise lignocelulósica.

Além disso, alguns parâmetros do processo foram avaliados, como escala de processos, produtividade de biomassa e produtividade de enzimas e outros parâmetros como a composição de biorreatores e compostos antibióticos. O modo foi baseado em um processo integrado e assumiu-se que a enzima deveria ser estabilizada em um tampão de pH 5,8 e concentração de 15 g / L. Em relação à produção de enzimas, a taxa de produção foi de 88 toneladas de enzima / ano. A matéria-prima foi bagaço / cana-de-açúcar. O custo de produção encontrado para as enzimas fúngicas foi de 316 US\$ / kg, superior ao que é assumido na literatura, porém, utilizando *E. coli* recombinante, substituindo a fonte de carbono por alternativas mais baratas, alterando a estratégia de indução, melhorando o processo de inoculação e produtividade volumétrica, seria possível melhorar os custos da enzima na faixa de 40 a 70 US\$ / kg.

A fermentação é uma etapa considerada central quando o assunto é produção de etanol, é nesta etapa que microrganismos (leveduras e algumas bactérias) realizam a respiração anaeróbia para a obtenção de energia, a reação bioquímica consiste na quebra dos açúcares (glicólise) em duas moléculas de piruvato que, em seguida, sofrem uma reação de descarboxilação (produção de dióxido de carbono e acetaldeído), o etanol é formado pela conversão do acetaldeído, cada etapa da reação ocorre a partir da ação de determinadas enzimas (JANSEN, 2013).

Khajeeram e Unrean (2017) apresentaram um eficiente processo de sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) com carga de sólidos elevados, analisaram potenciais tecnológicos e econômicos de SSF de alto teor de sólidos, utilizando bagaço de cana como matéria-prima, o MESP foi estimado para cada configuração do processo. O pré-tratamento foi o processo a vapor, o bagaço de cana-de-açúcar foi pré-tratado com  $H_2SO_4$  a 0,5% (v / v) a 121 °C por 30 minutos, sendo utilizado KOH para neutralizar o bagaço pré-tratado. Como o processo foi integrado (SSF), enzimas e bagaço pré-tratados foram misturados a 35 ° C por 120 horas.

As análises de sensibilidade avaliaram o custo do processo, o uso de levedura para co-fermentação (fermentação C6 e C5) e o desempenho de hemicelulase e celulase no local. Foram adquiridas células de levedura de celulase e *S. cerevisiae*, o WIS foi de 22%, o rendimento de etanol foi de 267,3 kg-etanol / tonelada-bagaço. O processo de SSF foi avaliado como um processo viável devido ao seu alto rendimento de etanol de 267,3 kg de etanol / tonelada-bagaço e o MESP de 0,63 USD / l.

O processo SSF com o modo *fed-batch* reduziu o custo de produção em 27,5% e o MESP em 16,5% em comparação ao modo *batch*. Foi utilizado um método para fermentação de açúcar C5 / C6 usando um grupo levedura chamado *S. stipitis* (levedura fermentadora de C5) e *S. cerevisiae* (levedura C6 fermentadora). A análise econômica revelou que, utilizando a tecnologia de integração de leveduras, o MESP foi reduzido em 11,6%, este resultado validou o uso da tecnologia de combinação de leveduras para esse processo (KHAJEERAM; UNREAN, 2017).

Utilizando a palha de milho como matéria-prima pré-tratada com ácido diluído, 20% de sólidos durante a sacarificação com 20 mg de enzima / g de celulose, a contribuição dos custos da enzima para a produção de etanol lignocelulósico poderia ser reduzida caso o processo fosse menos complexo, a matérias-primas fosse de baixo custo e o tempo de fermentação fosse menor. Esses fatores estão relacionados à produção do processo de bioetanol e não à facilidade de produção de enzimas. Quando alta carga enzimática é empregada, o principal fator tecnológico para melhorar o rendimento global está relacionado à fermentação, e não à sacarificação (KLEIN-MARCUSCHAMER et al., 2011).

A filtrabilidade das correntes de saída do pré-tratamento é um parâmetro importante para a fermentação, visto que a presença de certos componentes pode afetar o desempenho das leveduras. Sievers et al. (2015) analisaram o tratamento com floculante de polieletrólito que poderia aumentar o tamanho médio dos aglomerados de partículas e a filtrabilidade das correntes. A biomassa pré-tratada e posteriormente hidrolisada forma uma suspensão que é difícil de filtrar devido à formação de tortas de baixa permeabilidade, um dos principais componentes é a lignina. Os autores avaliaram os custos associados à inclusão da filtração como uma operação unitária no contexto de uma biorrefinaria integrada.

Sólidos insolúveis podem causar baixa eficiência de fermentação, segundo Sievers et al. (2015) os sólidos insolúveis provavelmente tapam os caminhos de fluxo dos leitos catalíticos durante a reforma da fase aquosa e apresentariam limitações de transferência de oxigênio durante fermentações aeróbias, já que partículas sólidas poderiam afetar a eficiência do agitador, além disso, a presença de sólidos também poderia aumentar o custo do produto. Alguns tratamentos de membrana foram avaliados quanto ao seu potencial para reduzir o entupimento por partículas de lignina. Os polieletrólitos são capazes de acumular uma grande massa de sólidos.

Uma redução clara do MESP foi observada quando o floculante foi utilizado, uma grande economia foi possível diante da maior recuperação de açúcar. Melhores resultados poderiam ser obtidos se a floculação fosse otimizada, então seria esperado reduzir a dose de polieletrólito e os custos.

A tendência para a hidrólise é diminuir o número de reatores, visto que há uma melhora contínua no desempenho de enzimas, a previsão é que o etanol lignocelulósico consiga competir com etanol proveniente de amido, entretanto o

etanol proveniente de sacarose (cana de açúcar) ainda apresenta grandes vantagens econômicas em relação ao etanol lignocelulósico, nesse sentido, a integração de processo pode aliar as vantagens técnicas e econômicas de cada processo (HAMELINCK et al., 2005)

Jin et al. (2017) investigaram o efeito da carga de sólidos na sacarificação simultânea e co-fermentação (SSCF) para produção de etanol, a matéria-prima foi palha de milho que foi pré-tratada pelo processo de explosão de fibra de amônia (AFE).

A queda do rendimento de etanol com o aumento da carga de sólidos foi analisada. O alto teor de sólidos (> 18% em peso) é importante para a viabilidade econômica de um processo de produção de etanol, pois é possível gerar uma alta concentração de açúcares e um alto título de produtos, o que facilita a recuperação dos produtos e reduz o custo de destilação e o custo de operação. No entanto, o rendimento de etanol pode diminuir, uma vez que a conversão de açúcar durante a hidrólise enzimática diminui (Jin et al., 2017).

A conversão de açúcar do processo de carregamento de alto teor de sólidos pode obter altos valores quando a remoção in situ do produto final é feita. A fermentação pode ser conduzida com ou sem controle da concentração de açúcar. Quando enzimas são adicionadas no início da hidrólise (pré-hidrolisada, 50 ° C, pH 4,8, rotação de 250 rpm, tempo de 6 h) durante as primeiras 24 h de fermentação, praticamente toda a glicose reage para formar etanol, além disso, o consumo de xilose diminui com maiores teores de sólidos. A hipótese é de que os sólidos não dissolvidos da biomassa não são o principal fator para limitar a fermentação de xilose. A crescente concentração de produtos de degradação aumenta consideravelmente o efeito inibitório na fermentação da xilose (JIN et al., 2017).

Jin et al. (2017) mencionou que o carregamento com alto teor de sólidos significa menor custo de capital e de operação, porém, menor rendimento de etanol. O processo com AFEX obteve o MESP mais baixo, 0,58 \$ / L, e o MESP aumentou com o maior carregamento de sólidos devido ao menor rendimento de etanol.

Outra alternativa para reduzir o custo da enzima é a reciclagem de enzimas, Rosales-Calderon et al. (2017) investigaram a fração de massa reciclável de enzimas e avaliaram o desempenho de celulase reciclada nas rodadas seguintes e se a reciclagem de enzimas poderia ser integrada em um processo de produção de

etanol. Utilizou-se palha de trigo como matéria-prima que foi moída e armazenada a 4 ° C, após a biomassa ser pré-tratada por deslignificação com oxigênio, foi adicionado soda cáustica aquosa (NaOH) ao reator a 4% (massa / massa) de palha de trigo seco. A biomassa pré-tratada foi filtrada e lavada com água. O passo seguinte foi a hidrólise enzimática, a temperatura inicial foi de 50°C. O experimento realizou três estágios de recuperação enzimática, ocorridos durante a alta taxa de conversão, desaceleração da taxa de conversão e quando a reação foi próxima à máxima conversão.

A implementação da reciclagem de enzimas em escala industrial exigiu uma concentração uniforme de açúcar e proteína antes e depois de cada ciclo. Rosales-Calderon et al. (2017) relataram que processo de recuperação da celulase obteve cerca de 70% da enzima, observou-se que altas conversões de carboidratos ocorreram usando um terço da carga inicial da enzima. Celulases altamente ativas podem gerar melhorias consideráveis no desempenho do processo e reduzir o custo de produção. O processo com reciclagem contínua de enzimas requer adição de celulase com bom desempenho. Os autores concluíram que o percentual de celulases recicladas (35% inicialmente) aumentou quando o tempo de hidrólise e carga da enzima aumentou.

Han et al. (2015) desenvolveram uma estratégia onde as frações de celulose e hemicelulose foram simultaneamente convertidas em açúcares usando o solvente de gama-valerolactona (GVL) numa solução ácida como catalisador. O processo não utilizou enzimas caras (celulase) durante a hidrólise, o que poderia proporcionar benefícios econômicos ao processo. Os subsistemas de hidrólise e separação não enzimáticos foram integrados ao processo e, em seguida, foi realizada uma análise técnico-econômica.

Os resultados mostraram que uma estratégia integrada de produção de biocombustíveis que emprega uma produção não enzimática de açúcar usando GVL como solvente teve altos rendimentos de biomassa para etanol e poderia ser uma alternativa futura economicamente viável, no entanto, foi necessário projetar um subsistema de separação efetivo para a reciclagem de GVL e uma eficiente integração de calor.

Teghammar et al. (2014) analisaram o pré-tratamento de resíduos florestais com óxido de N-metilmorfolina (NMMO). Eles concluíram que a co-digestão de resíduos florestais pré-tratados com NMMO juntamente com a fração orgânica de

resíduos sólidos urbanos foi um processo economicamente viável com uma taxa interna de retorno (TIR) anual acima de 15%, também houve oportunidades para aumentar a viabilidade econômica do processo, como o aumento da reciclagem de enzimas, taxa do solvente NMMO e diminuição do consumo de água.

As enzimas são fundamentais para que o processo de hidrólise ocorra, além disso, sua eficiência é bastante sensível às condições operacionais do reator. Sendo o custo das enzimas um valor bastante representativo no custo operacional total, as condições da etapa de hidrólise precisam ser bem controladas. A otimização do processo e o avanço das pesquisas para melhorar o desempenho das enzimas são fundamentais para a viabilidade da produção de etanol celulósico.

Hydrolysis and fermentation is treated as the central stage of ethanol production, as it is at this stage that ethanol is produced from yeasts. The fermentation process is the same for first generation ethanol, therefore, it presents a more efficient technology. Currently, yeasts that use a greater variety of sugars and that work in more flexible conditions are studied for use in the process, however, fermentation is not considered a critical step to enable the production of cellulosic ethanol, on the other hand, the hydrolysis stage still presents many challenges to be overcome.

#### **2.2.4 Recuperação do etanol**

Após a etapa de fermentação, a corrente de saída do biorreator (vinhaça) apresenta uma concentração de aproximadamente 5 – 7 % de etanol, esse valor depende de alguns fatores como a concentração inicial de sólidos e a eficiência dos microrganismos durante a fermentação. A próxima etapa será a recuperação do etanol, esse processo é determinante para os custos energéticos da planta, a maioria dos processos utiliza membranas de destilação (pervaporação), destilação (colunas de concentração e retificação) e o peneiramento molecular (desidratação) (CARDONAALZATE; SANCHEZTORO, 2006).

Referente aos componentes não fermentados da biomassa, alguns inibidores são removidos em filtrações iônicas, já a lignina é recuperada na centrífuga e enviada para a caldeira, tendo um valor energético 29,54 MJ / kg. Os diferentes efluentes líquidos contêm água, minerais e materiais residuais. Esses fluxos líquidos

têm uma alta demanda biológica de oxigênio e devem ser tratados. A digestão anaeróbica é geralmente realizada para reduzir o teor de matéria orgânica das águas residuais e liberar o biogás, estimou-se que a partir de 1 L de efluente pode ser gerado aproximadamente 35 L de biogás (CARDONAAALZATE; SANCHEZTORO, 2006).

A microfiltração é uma tecnologia muito usada para reduzir os componentes não desejados antes da destilação, por exemplo, células de levedura são rejeitadas pela membrana e recicladas para o reator, resultando em um aumento das densidades celulares com o tempo, isto faz com que o processo contínuo tenha alta produtividade volumétrica. A pervaporação ou destilação por membrana é uma alternativa, enquanto o etanol passa por meio da membrana seletiva, células de levedura, substratos e outros nutrientes são retidos, a separação por membranas é considerada um dos métodos mais promissores para aumentar a concentração de etanol depois da fermentação (LEWANDOWICZ et al., 2015).

Há muitas pesquisas sobre destilação por membrana (MD) desde 1970, mas o assunto ganhou muito interesse recentemente. O curso da fermentação realizada em um biorreator durante o uso da MD acelera consideravelmente a sua taxa e aumenta a eficiência por meio de uma remoção seletiva de produtos de fermentação (GRYTA; BARANCEWICZ, 2011). As características da membrana influenciam muito o desempenho de todo o sistema MD. Controlar as propriedades das membranas, tais como tamanho médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros, porosidade, tortuosidade, hidrofobicidade, estabilidade química, térmica e mecânica e pressão de entrada do líquido é fundamental para melhorar a produtividade e minimizar os defeitos das membranas no processo (THOMAS et al., 2017).

A incrustação da membrana e o seu dimensionamento são considerados como uma das principais questões que limitam o MD em larga escala. Por isso, muitas MD de diferentes materiais estão sendo estudadas e otimizadas. Para alcançar a dessalinização sustentável, existe um consenso de que MD tem que funcionar utilizando energias renováveis ou calor residual (González; Amigo; Suárez, 2017).

Zhang et al. (2012) utilizaram um pequeno coletor de energia solar para aquecer a corrente aumentando a concentração de glicose no líquido. A solução aquecida foi concentrada por destilação por membrana a vácuo (VMD). A

fermentação do líquido concentrado produziu 2,64 vezes a quantidade de etanol produzida na fermentação do hidrolisado original. Os resultados deste trabalho indicaram a possibilidade de diminuir o consumo de energia térmica do etanol lignocelulósico por meio do uso de VMD.

Mittal et al. (2017) avaliaram o potencial de utilização de membranas de zeólita para a recuperação de bioetanol visto que o custo de energia para tal processo tem um efeito considerável no custo de operação. O processo geralmente utiliza uma sequência de duas colunas de destilação - cerveja (5-27%) e retificação (37 - 93% em peso). Neste trabalho, a simulação dinâmica molecular e a simulação em nível atômico foram utilizadas para determinar as propriedades de adsorção e difusão entre as membranas zeólitas e etanol. Utilizou-se membranas para enriquecer a concentração de etanol (5% em peso) obtida a partir do fermentador. Uma análise econômica foi realizada para calcular os lucros do VPL (valor presente líquido) sobre a destilação do caso base e, em seguida, alguns cenários com diferentes tipos de membrana foram avaliados.

O custo da membrana foi estimado em US\$ 100 - 1000 / m<sup>2</sup>, em casos de grande escala, o preço da membrana zeólita poderia ser tão baixo quanto \$ 500 / m<sup>2</sup>. Membranas de zeólita apresentaram potencial para economia de energia.

Assim, o estudo verificou que uma configuração que usasse uma combinação de membranas hidrofóbicas e hidrofílicas poderia atingir a meta de separação que resultaria em 15% de economia de energia em relação à destilação.

Uma condição com a pressão relativamente baixa pode ser usada para a separação dos componentes, o uso correto da membrana a vácuo oferece uma alta taxa de produção e um alto fator de separação a baixas temperaturas. Essa tecnologia de separação alternativa com aplicações em dessalinização, concentração de componentes, extração orgânica e remoção de gás dissolvido, pode competir com sistemas convencionais de separação líquido-gás (Chiam; Sarbatly, 2013).

Nagy et al. (2015) mencionam que o processo de pervaporação pode fornecer combustível de alta qualidade com coeficiente de separação muito alto utilizando membranas hidrofóbicas e hidrofílicas intercaladas consecutivamente. A aplicação de um processo híbrido com maior coeficiente de separação por membrana pode ter um menor consumo energético do que apenas a destilação.

Assim, o processo híbrido pode proporcionar uma economia energética essencial para o investimento.

Além da pervaporação, a integração energética também é essencial para o melhor desempenho do processo de modo geral, visto que custos de capital e operacional podem ser reduzidos. Nesse contexto, há muitas possibilidades para realizar a integração energética, a maioria dos trabalhos utiliza metodologias para otimizar a troca de calor entre correntes de saída e entrada de diferentes etapas, o número de reatores e colunas de destilação, juntamente com a capacidade de cada equipamento e a configuração da planta são fatores dependentes da integração energética (GRISALES; OLIVAR, 2017).

Grisales e Olivar (2017) encontraram uma configuração com quatro colunas de destilação como sendo o processo mais econômico (0,12 a 0,16 \$ / kg de etanol). A destilação por compressão de vapor (DCV) atingiu os menores consumos de energia (entre 4,7 e 7,3 MJ de combustível / Kg etanol).

Cantero et al. (2017) definiram a melhor estrutura de controle para uma extração de etanol por coluna de destilação. Uma análise de sensibilidade auxiliou a projetar uma planta piloto de destilação pseudo-binária (dois componentes que constituam mais de 90% da alimentação) e examinar o processo e a influência da taxa de refluxo na pureza do produto e no consumo de energia. A temperatura foi acompanhada durante o processo. Os autores encontraram a melhor condição para o tratamento com 15 kg / h de uma mistura diluída com fração molar de etanol igual a 0,2 e assumindo uma eficiência de coluna de 50%. A configuração R / F (taxa de refluxo para alimentação) foi um parâmetro determinante dado que os indicadores de desempenho correspondentes conduzem a erros de estado estacionário mais baixos e respostas menos oscilantes.

A taxa de refluxo depende basicamente da temperatura do refeedor, do fluxo de alimentação e do fluxo de destilado. A baixa composição do etanol na corrente de alimentação significa uma alta taxa de refluxo e baixa taxa de fluxo de destilado que, por sua vez, estabelece uma ampla região de operação com baixa variação da pureza do produto para mudanças na taxa de refluxo, uma maior taxa de refluxo resulta na maior purificação da corrente de saída do topo. Assim, o controle de parâmetros que influenciam no refluxo é fundamental para otimizar o processo de destilação (CANTERO et al. 2017).

Apesar de sua alta demanda energética, a destilação é uma das técnicas mais utilizadas para separar misturas líquidas. Bessa, Batista e Meirelles (2012) estudaram colunas de destilação termicamente integradas para produzir bioetanol. O estudo analisou a integração de duas colunas, uma com 22 e a outra com 44 pratos, a primeira coluna operou a uma pressão maior que a atmosférica (1,52 bar) e a segunda, sob vácuo (0,219 bar), dessa maneira, o calor gerado na condensação de etanol hidratado da primeira coluna pode ser usado como fonte de aquecimento para a segunda coluna. O consumo específico de vapor foi de 0,995 kg vapor / L de etanol hidratado, o que corresponde a uma redução de aproximadamente 54% comparado aos processos convencionais. Entretanto, para alcançar alta pureza e alta recuperação de etanol no fluxo de produto principal, um trocador de calor com grandes dimensões foi necessário devido à baixa diferença de temperatura entre o produto superior da primeira coluna e o produto inferior da segunda coluna.

A etapa de recuperação do etanol é uma das etapas com melhores resultados em termos de eficiência, pois o processo é o mesmo para o etanol de primeira geração. Essa etapa seguirá o processo de avanço tecnológico proporcionando uma melhor eficiência energética e qualidade do produto com baixo custo.

### **2.2.5 Integração no processo**

A integração do processo bioquímico para a produção de etanol vem sendo destacada como uma grande tendência para diminuir os custos e otimizar a produção de etanol lignocelulósico, potencializando a capacidade produtiva de uma planta (KLEIN et al., 2018). A produção de etanol lignocelulósico pode ser integrado a inúmeros processos visto que há muitas sobras de biomassa lignocelulósicas na indústria. Entretanto, a integração deve ser feita a partir de uma análise técnica e econômica detalhada (SANTOS et al., 2018).

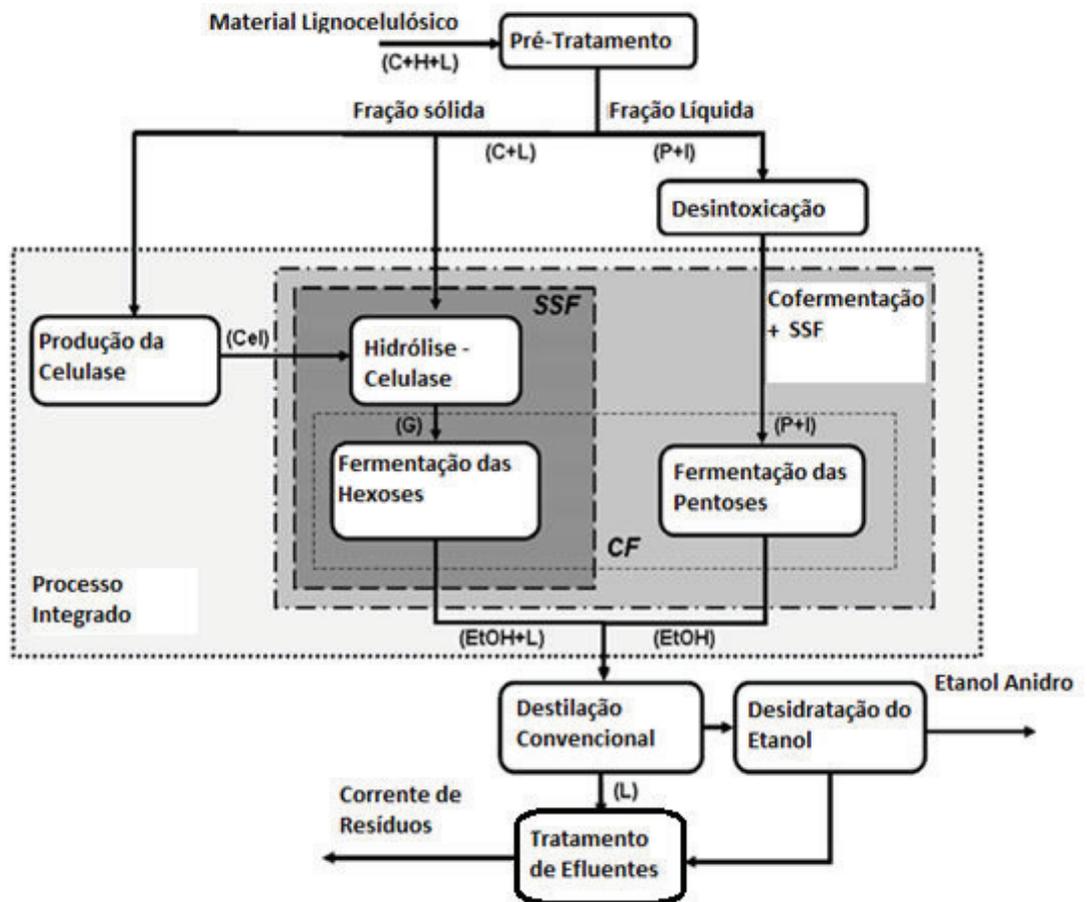
Gubicza et al. (2016) analisaram um processo de produção de etanol desenvolvido pela Universidade da Flórida nos Estados Unidos. Os autores comentaram que uma alternativa para diminuir o MESP é simplificar o processo, então o custo de capital da planta seria reduzido, as possíveis maneiras de

simplificar o processo foram citadas: desenvolver melhores biocatalisadores, substituir o ácido sulfúrico por ácido fosfórico menos agressivo, resolver os problemas de mistura e bombeamento com o carregamento de sólidos, limitar o uso do custo de produtos químicos e realizar a co-fermentação de pentose e hexose no mesmo reator. O processo integrado foi assumido como um processo simultâneo de sacarificação e co-fermentação, este processo operou em pH de 6,3, 37 °C, por 48 h, ambas, hexoses e pentoses, foram fermentadas em etanol.

A concentração de *E. coli* na matéria prima foi de 2,6% (massa / massa) e a carga de sólidos para o caso base foi de 15% (massa / massa). O custo de pré-tratamento, simultânea sacarificação e co-fermentação (L + SScF) e energia final combinada são os maiores contribuintes para o investimento de capital. A cepa de biocatalisador de *E. coli* foi capaz de fermentar tanto hexoses quanto pentoses. O preço mínimo de venda do etanol (MESP) variou entre 0,50 e 0,63 centavos de dólar dos EUA por litro. O custo de capital e a matéria-prima foram os principais contribuintes para o custo de produção, a análise mostrou que o rendimento global do etanol teve o maior efeito sobre a MESP (GUBICZA et al., 2016).

A integração das etapas de hidrólise e fermentação é bastante favorável para aumentar a eficiência do processo, Gottumukkala et al. (2017) mencionaram que o processo com a configuração SSF não apresenta acúmulo de açúcares ou outros inibidores de enzimas durante a hidrólise, uma vez que o açúcar liberado durante a hidrólise da biomassa lignocelulósica é subsequentemente fermentado pelo microrganismo no mesmo reator, esta configuração melhora a eficiência da hidrólise e fermentação devido à menor taxa de inibição das enzimas. A Figura 9 mostra a configuração de um processo integrado em diferentes níveis.

Figura 9 - Processo de produção etanol 2ª geração



Fonte: Adaptado de Cardona e Sanchez (2016).

Além da integração do processo de SScF, as enzimas podem ser integradas durante o estágio de hidrólise para otimizar a produção de etanol e, em seguida, reduzir o custo de produção, Olofsson et al. (2017) modelaram dois projetos integrados de processos enzimáticos para etanol utilizando resíduos de produção de pinho-alemão como matéria-prima, além disso, os autores compararam o processo estudado com um caso externo. As emissões de gases de efeito estufa e os balanços de energia primária foram estudados em cada caso comparado usando a avaliação do ciclo de vida (ACV).

O processo de integração de enzimas é considerado uma alternativa potencial para diminuir o custo do processo, Olofsson et al. (2017) mencionaram que usando caldos de fermentação contendo células fúngicas e resíduos de substrato, seria possível evitar o processo de alta concentração de enzimas e

etapas de purificação. A localização do processo considerada foi na Suécia, o caso de compra externa de enzima considerou que a usina de etanol foi projetada sem a instalação de produção de enzimas, então as enzimas adquiridas foram adicionadas à usina de etanol usando dados disponíveis sobre a produção industrial de enzimas. A diferença de eficiência energética entre uma abordagem integrada e externa não foi significativa, mas um projeto de processo integrado para a produção de etanol e enzimas poderia reduzir a emissão de gases de efeito estufa. Este estudo sugeriu que uma investigação mais detalhada sobre a produção externa de enzimas industriais deveria ser importante.

Joelsson; Wallberg e Börjesson (2015) examinaram um estudo multidisciplinar do potencial de algumas biorrefinarias, avaliando: fatores técnico-econômicos, a oferta de matéria-prima e a integração do sistema, sendo os resíduos florestais a matéria-prima utilizada. Alguns parâmetros foram usados para medir a viabilidade econômica da planta, por exemplo, o valor presente líquido (VPL) foi calculado para analisar a rentabilidade do processo. O maior VPL foi obtido pela configuração da planta na qual o calor foi gerado como co-produto, além de eletricidade, dióxido de carbono e biogás. Por outro lado, os VPLs mais baixos foram obtidos para as plantas que produzem outros co-produtos. O lucro aumentou quando a escala de produção aumentou, todos os nove casos tiveram um VPL positivo. Em relação ao MESP, o valor variou de 0,46 EUR / L de etanol para a configuração de grande escala (250.000 toneladas biomassa seca/ano) a 0,60 EUR / L de etanol para configuração de pequena instalação (150.000 toneladas biomassa seca/ano).

Svensson et al. (2016) compararam dois processos de etanol integrados a uma fábrica de celulose, como parâmetro de demanda de vapor, potencial de integração de processo e lucratividade, cada processo teve uma carga de sólidos diferente na etapa simultânea de sacarificação e fermentação. Foi relatado que uma maior concentração de etanol não representava certamente a redução na demanda de vapor, mas o vapor dependia do projeto da planta de destilação. A alta concentração de etanol proporcionou vantagens nos custos de energia e nos custos de investimento para a planta de destilação, no entanto, os processos de alta concentração de sólidos foram compensados pelo menor rendimento de etanol e, conseqüentemente, pelo maior custo da matéria-prima.

A integração entre um processo de produção de papel e celulose com o processo de produção de etanol lignocelulósico vem sendo analisada, Fornell et al. (2012) investigaram a eficiência energética em uma fábrica de celulose convertida em uma usina de etanol lignocelulósico, o estudo relatou oportunidades para melhorar o processo e, além disso, os projetos de processo foram avaliados usando parâmetros econômicos. A geração de resultados econômicos positivos exigiu a implementação de medidas de eficiência energética, o custo de produção de etanol foi principalmente dependente do custo de investimento e do preço da matéria-prima. O rendimento (28%) reportado no trabalho foi considerado baixo, e as melhorias de eficiência energética foram consideradas fundamentais para diminuir o custo de produção do etanol.

Percebe-se que a integração entre as etapas do processo e com outros processos produtivos é uma das primeiras opções para viabilizar a produção de etanol lignocelulósico. A integração desse processo com a produção de etanol de primeira geração está sendo realizada no Brasil, principalmente utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima. Essa integração possibilita uma maior flexibilização da produção de etanol, dependendo do comportamento de algumas variáveis do mercado, opta-se por produzir um volume maior ou menor de etanol. A integração de processos é um caminho bastante vantajoso para produzir etanol celulósico, especialmente enquanto esse processo não for viável ocorrendo isoladamente.

### **2.2.6 Parâmetros econômicos do processo**

As diversas análises econômicas apresentadas durante este trabalho buscaram identificar os fatores do processo mais influentes para a tomada de decisão no momento de realizar um investimento.

Chovau et al. (2013) apresentaram um estudo de alguns aspectos importantes da produção de etanol lignocelulósico e compararam outros estudos técnico-econômicos para entender e esclarecer a causa dos diferentes resultados. Supunha-se que a usina usaria palha de milho como matéria-prima, operaria por 8410 h / ano e teria capacidade para 700.800 toneladas de palha de milho por ano, a produção de etanol seria mais sensível à conversão de celulose, então esse parâmetro também teria um grande impacto na MESP final. Foi relatado que o custo

de produção de etanol de milho era de US \$ 800 por m<sup>3</sup>, já com palha de milho, US\$ 651 por m<sup>3</sup>.

Diederichs et al. (2016) realizaram uma comparação técnico-econômica de um processo termoquímico, bioquímico e híbrido para a produção de combustível para aviação a partir de biomassa lignocelulósica para duas matérias-primas de primeira geração, como óleos vegetais e caldo de cana-de-açúcar. A análise de custo foi feita para plantas de processo localizadas nos EUA. O custo da instalação dos equipamentos foi calculado multiplicando os custos dos equipamentos por um fator de instalação, o investimento em capital fixo (ICF) e o investimento total (IT) foram calculados a partir do custo total instalado. Segundo Diederichs et al. (2016) o custo de produção foi composto por custos operacionais variáveis, como custos de descarte de resíduos, custos de matérias-primas, créditos de subprodutos, custos periódicos e custos operacionais fixos, como salários, manutenção e mão de obra.

O custo da matéria-prima e o investimento em capital fixo tiveram o maior impacto no preço final, exceto pelo processo de conversão bioquímica da lignocelulose para etanol que teve o custo da enzima como o parâmetro de maior impacto.

Edeseyi et al. (2015) examinaram as tecnologias efetivas para a produção de diferentes biocombustíveis, este estudo investigou as modalidades de comercialização de biocombustíveis além do modelo adotado pela maioria do setor público. Segundo os autores, o aspecto do marketing é considerado fundamental para identificar tendências inovadoras e fatores-chave de sucesso para avaliar os esquemas de marketing prevendo, assim, tendências futuras.

Segundo os autores, o Brasil tem promovido biocombustíveis a partir de dois níveis, político e demanda impulsionada pelo cliente, com apoio global para o aumento das políticas governamentais, o biocombustível será mais popular, por isso o mundo preferirá opções mais sustentáveis de energia ao invés de combustíveis fósseis. As empresas mostraram mais interesse em biocombustíveis, no entanto, quase todas as empresas produzem em pequena escala devido ao medo dos riscos, assim, alguns fatores-chave para o crescimento do mercado é o apoio governamental e um entendimento sobre a importância de grande escala durante a comercialização de produtos.

Macrelli, Galbe e Wallberg (2014) analisaram um processo integrado de produção de etanol (1G e 2G) utilizando o preço mínimo de venda do etanol (MESP) e a máxima rentabilidade da produção de etanol como principais parâmetros econômicos, a matéria-prima utilizada foi o caldo de cana, bagaço e folhas. O processo integrado utilizou enzimas para hidrolisar a fração lignocelulósica. A análise técnico-econômica foi empregada para muitas combinações de processos, por exemplo, adição de folhas, fermentação de pentose, conteúdo de carga de sólidos insolúveis em água (WIS), tempo de permanência, fatores de mercado, preço da eletricidade e preço da matéria-prima.

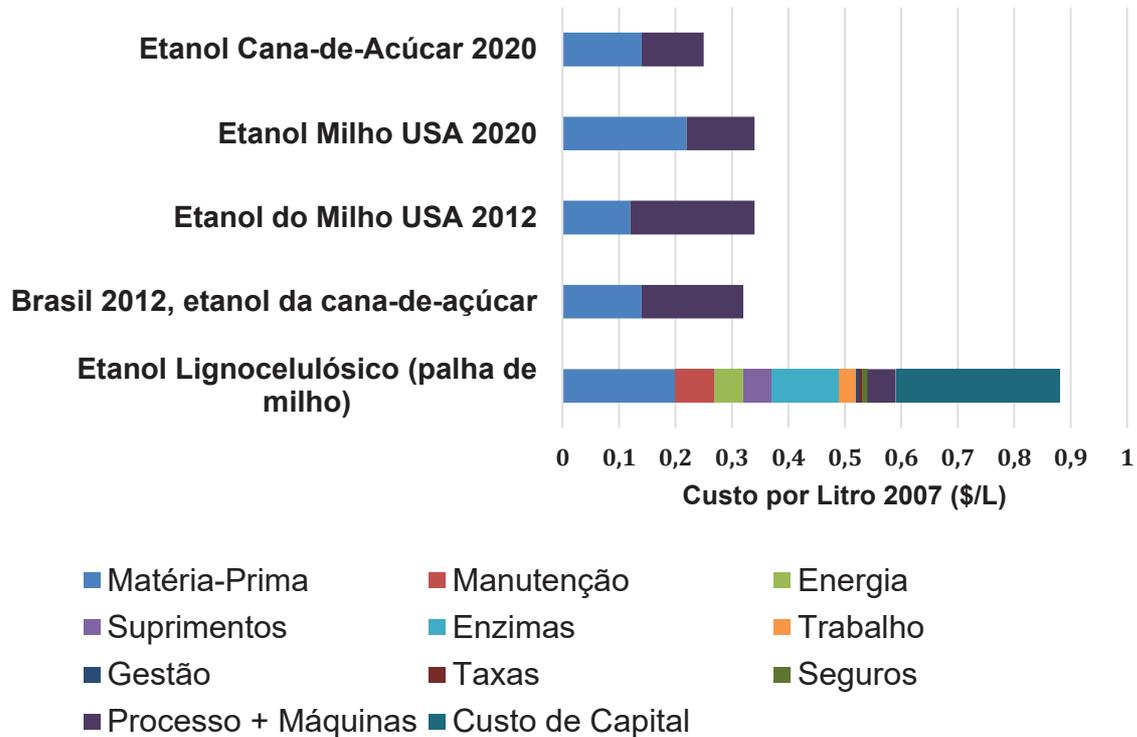
Os resultados das configurações do processo mostraram que a utilização de pentoses teve a maior influência na MESP 2G. Quando a pentose foi utilizada para produzir etanol (tempo de residência da enzima de hidrólise de 48 h), a 2G MESP é reduzida de 0,63 a 0,5 US \$ / L, no entanto, quando a pentose foi usada para produzir biogás, a 2G MESP aumentou para 0,88 a 1,14 US\$ / L. Essa redução ocorreu devido à influência do volume de etanol no custo base. Portanto, apesar do processo integrado 1G + 2G ser mais caro, o etanol lignocelulósico poderia aumentar a lucratividade do processo.

Como foi relatado pela maioria dos trabalhos citados, a concentração de etanol após a fermentação é um parâmetro bastante influente para que o processo tenha resultados favoráveis economicamente, o valor da concentração de sólidos insolúveis em água pode colaborar ou afetar a concentração de etanol, Macrelli, Galbe e Wallberg (2014) relataram que uma concentração de 10 % de sólidos insolúveis antes da fermentação poderia diminuir significativamente o MESP do etanol lignocelulósico.

Littlewood, Murphy e Wang (2013) relataram que para diversos cenários de produção de etanol lignocelulósico a partir de palha de trigo na Inglaterra, os principais contribuintes de custos foram os preços da palha de trigo e os custos da enzima, variando entre 37-56% e 17-41% do MESP, respectivamente. Dentro da área de pré-tratamento apenas, o custo dos produtos químicos foi o mais significativo. O pré-tratamento com água quente líquida e explosão de vapor sem catalisador ácido foram os dois cenários com o menor custo total da área. Também foi mostrado que pré-tratamentos sem exigências químicas (LHW e explosão de vapor) tiveram um produto com preço elevado devido ao caro sistema de

evaporação. A Figura 10 mostra os principais custos para a produção de etanol de primeira e segunda geração.

Figura 10 - Custo de produção de etanol de primeira e segunda geração



Fonte: Adaptado de Stephen, Mabee e Saddler (2011).

Percebe-se que os custos com o investimento, matéria-prima e operação são os mais significativos para a produção de etanol lignocelulósico. Assim, são esses os principais fatores de estudo para viabilizar o processo.

### 2.2.7 Condições ótimas do processo

A busca de condições ótimas para o processo de produção de etanol lignocelulósico é constante e vem tornando o investimento na área cada vez menos arriscado e mais viável, entretanto, como já foi mencionado pela grande parte dos estudos, a curva de aprendizado do processo ainda está na sua fase inicial, ou seja, há muitas oportunidades de melhorias na produção de etanol lignocelulósico, alguns estudos trabalham com condições ou tecnologias mais avançadas e podem ser citadas.

A grande maioria dos estudos apresentados destacou a importância da análise de riscos para investir no processo de produção de etanol lignocelulósico, cada processo apresenta muitas variáveis que o tornam diferente dos demais, alguns dos principais fatores são a escala de produção, o tipo de matéria-prima, a configuração do processo, a venda de coprodutos, as tecnologias adotadas, os insumos e a localização da planta. Mesmo com todos os parâmetros definidos e projetados dentro de um modelo determinístico, a variação de parâmetros econômicos pode ocorrer, assim, a utilização de ferramentas para análise de risco por meio de um modelo probabilístico é fundamental.

A incerteza do processo é uma barreira substancial para investir na produção de etanol lignocelulósico, Vicari et al. (2012) desenvolveram um modelo técnico-econômico que calcula custos de produção de biocombustível usando um processo e um modelo econômico, o modelo de processo estima custos de capital e custos operacionais do modelo de processo baseado em regras econômicas, a incerteza de parâmetros de entrada foi propagada para o cálculo de rendimento. Os autores calcularam a incerteza do MESP estimado para a produção de etanol lignocelulósico em um processo de conversão bioquímica, a palha de milho foi pré-tratada com ácido sulfúrico diluído, os passos adicionais foram hidrólise enzimática e co-fermentação para converter açúcares em etanol.

A análise de incerteza do MESP foi realizada para identificar como este valor de parâmetro mudou em resposta ao rendimento do processo, então a incerteza dos rendimentos que eram mais importantes para a precisão do MESP foi calculada usando a derivação de expressões analíticas. A análise de Monte Carlo foi empregada para fornecer uma avaliação da incerteza dos resultados. Os principais fatores de incerteza foi a parcela de sólidos insolúveis durante a suspensão de pré-tratamento, vazão de matéria-prima, vazão de lama pré-tratada, concentração de xilose e glicose na matéria-prima, sendo o MESP aproximadamente 1,5 vezes mais sensível ao último fator (Vicari et al., 2012).

A distribuição do MESP teve um valor médio de US \$ 0,58 / L, com uma distribuição de US\$ 0,55 / L - US\$ 0,63 / L, um intervalo de probabilidade ( $p = 0,95$ ) foi calculado, foram três operações unitárias que colaboraram para a incerteza, 30% devido à fermentação, 60% para hidrólise enzimática e 5% cada para a composição de pré-tratamento e matéria-prima. A incerteza no MESP foi de US \$ 0,0396 / L.

Esses resultados poderiam reduzir a incerteza associada à análise técnico-econômica que poderia ser adaptada a outros tipos de biorrefinarias (Vicari et al., 2012).

Yao et al. (2017) incorporou a incerteza técnica para todos os subprodutos e coprodutos de um processo de produção de álcool-a-jato usando a relação estatística entre eficiências de conversão, níveis de entrada e saída. As matérias-primas utilizadas foram cana-de-açúcar, grão de milho e folhas de gramíneas. Uma incerteza de preço futura estimada foi baseada em modelos de séries temporais, o estudo realizou uma distribuição de preço para comunicar a incerteza inerente ao preço de equilíbrio. Algumas das variáveis de ligação usadas foram o custo de capital, requisitos de serviços públicos, produção de combustível e subprodutos, quantidade de matéria-prima e custos de gás natural. A distribuição de densidade de probabilidade mostrou que a média dos valores presentes líquidos para o combustível a partir de grãos de milho, cana-de-açúcar e folhas de gramíneas foram todos negativos, folhas de gramíneas com o menor VPL possui maior desvio padrão, o que demonstrou o alto risco de investimento no processo com uma probabilidade de perda superior a 85%.

A incerteza é maior na produção de combustível a partir de folhas de gramíneas, uma das razões para esse resultado é que essa matéria-prima é a mais recalcitrante, portanto esta matéria-prima exigiu mais insumos energéticos por unidade de monômero extraído. Os preços médios do produto foram de US \$ 0,96 / L (cana-de-açúcar), US \$ 1,01 / L (grão de milho) e US \$ 1,38 / L (folhas de gramíneas). Os autores sugeriram que as políticas de apoio ao preço baseadas na distribuição do preço de equilíbrio deveriam ser empregadas para evitar perdas potenciais de investimento (Yao et al., 2017).

Mandegari et al. (2018) utilizou a simulação de Monte Carlo para analisar os riscos de um investimento na produção de etanol lignocelulósico e para realizar uma avaliação do ciclo de vida em uma matriz de múltiplos critérios para investigar biorrefinarias lignocelulósicas anexadas a uma usina de cana, as biorrefinarias consideradas produzem etanol, ácido láctico e metanol, ou coprodução de etanol e ácido láctico. Dois modelos para o fornecimento de energia foram avaliados neste estudo, produzir energia a partir de uma porcentagem da matéria-prima ou realizar a compra de carvão.

A análise dos custos operacionais mostrou que o custo da matéria-prima contribuiu significativamente para o custo operacional total, de modo que os resultados econômicos das biorrefinarias foram altamente sensíveis aos preços das matérias-primas e dos produtos químicos. A produção de ácido láctico mostrou a maior probabilidade de sucesso econômico das biorrefinarias com carvão de combustão. A produção de etanol seria economicamente viável se o governo oferecesse subsídio de até 39% sobre o preço do etanol.

Unrean e Khajeeram (2016) investigaram os potenciais econômicos e tecnológicos do processo de bagaço-etanol de cana de açúcar utilizando *Scheffersomyces stipitis* / *S. cerevisiae*. Um título máximo de etanol de 60 g / L (70% do valor teórico) foi obtido por um processo de sacarificação e fermentação enzimática (SHF) utilizando um grupo otimizado de leveduras, a configuração mais eficiente obteve um rendimento de etanol de maior custo. A relação celular de *S. stipitis* / *S. A. cerevisiae* foi otimizada para se obter a relação ótima de células permitindo uma fermentação eficiente dos açúcares disponíveis na biomassa, glicose e xilose. A relação celular ótima encontrada foi de 1,94 *S. stipitis* (g) / *S.cerevisiae* (g), este valor poderia aumentar o rendimento de etanol até 23% e aumentar o título de etanol em 11%. Uma análise de sensibilidade mostrou que uma redução de custo de até 44% poderia ser alcançada se uma dosagem reduzida de enzimas e o aumento do título de etanol fosse possível.

Khatiwada et al. (2016) apresentou uma análise técnico-econômica das biorrefinarias de cana-de-açúcar no Brasil, o objetivo foi estimar o trade-off no uso de biomassa de cana para produção de energia, o ponto analisado foi a bioeletricidade ou produção de etanol 2G, ou seja, qual seria o destino da biomassa lignocelulósica: o resíduo (bagaço da cana de açúcar) poderia ser usado para produzir eletricidade ou ser usado como matéria-prima para etanol de segunda geração (2G). Os fatores que mais influenciaram a decisão do processo foram os aspectos tecnológicos e de mercado (preço da energia, eficiência e custos da usina). Quando o preço da eletricidade ultrapassou 75 US\$ / GJ, a alternativa de bioeletricidade foi a mais vantajosa, além disso, quando o preço da gasolina ficou abaixo de 50 US\$ / GJ na União Europeia, a exportação de etanol de segunda geração (2G) do Brasil não foi atraente. Caso a eficiência da usina aumente em 35%, todos os cenários selecionaram a opção de produção de eletricidade.

O apoio aos biocombustíveis poderia promover a produção de etanol 2G, mesmo que o preço da eletricidade fosse alto. O modelo desenvolvido pelos autores poderia ser utilizado em outros casos de resíduos da safra agrícola, uma vez que este estudo apresentou resultados importantes para uma melhor decisão de investimento e produção.

## 2.3 ANÁLISE DE INVESTIMENTOS

Os investimentos em processos de produção de etanol lignocelulósico são baseados, na sua grande maioria, em um conjunto de análises tanto quantitativa como qualitativas. Entretanto, muitas análises técnico-econômicas ainda são baseadas apenas em métodos determinísticos. Quando métodos probabilísticos são aplicados, o modelo pode permitir que o investidor obtenha um melhor entendimento sobre a perspectiva do investimento, o valor esperado ou qualquer outra variação que possa ocorrer (DI LORENZO et al. 2012).

Muitos problemas de tomada de decisões no mundo real podem apresentar comportamentos complexos, não sendo bem representados a partir da análise de um único critério, atributo ou ponto de vista que conduzirá a uma decisão ótima (DOUMPOS; GRIGOROUDIS, 2013). Por isso, ferramentas e métodos que possam representar o problema de uma forma mais detalhada são fundamentais para investimentos de qualquer espécie.

Todo investimento espera um retorno mínimo, por outro lado, o retorno está fortemente ligado aos riscos do investimento. Nesse cenário, as empresas devem correr certos riscos para sobreviver e prosperar no mercado, entretanto, nem todo o risco é aceitável ou necessário, por isso, as empresas devem contar com um avançado gerenciamento de riscos para conhecer o potencial de cada investimento atual e aqueles que planeja realizar no futuro (COUTINHO; FERRAZ, 1994).

Quando certa quantia de capital é investida, há o chamado trade-off, que é a relação entre o risco e o retorno esperado. Quanto maiores os riscos assumidos, maior o retorno que pode ser obtido. O retorno esperado é uma média ponderada dos retornos possíveis, o valor aplicado a um retorno específico é relativo à probabilidade de ocorrer esse retorno. Os retornos possíveis e suas probabilidades

podem ser estimados a partir do histórico de dados ou avaliados subjetivamente (HULL, 2015).

Um dos indicadores mais importantes para a avaliação de investimentos de projetos a longo prazo é o Valor Presente Líquido (VPL) e a Taxa Interna de Retorno (TIR), essas são medidas comumente usadas para avaliar o desempenho econômico de projetos e riscos de investimento. Quanto maior for o valor do VPL e da TIR, mais altos são os lucros. Assim, o investimento pode ser considerado favorável, ou economicamente viável (BASAVARAJ et al., 2013).

O VPL é calculado a partir da seguinte expressão quando aplicado num caso de produção de etanol (BASAVARAJ et al., 2013):

$$NPV = \sum_{n=0}^N (Bn - Cn)/(1 + d)^n \quad (1)$$

Onde:

$Bn = Pn \times Qn$ ,  $Bn$  = Benefícios ou retornos da venda de etanol e subprodutos;

$Pn$  = preço de venda do etanol durante o ano  $n$ ;

$Qn$  = o volume de produção anual de etanol no ano  $n$ ;

$CN$  = custos de produção de etanol durante o ano  $n$ ,  $d$  é a taxa de desconto (a taxa de retorno exigida);

$N$  = vida econômica do investimento.

A TIR refere-se à capacidade média de ganho de um investimento / valor do projeto durante sua vida econômica, este indicador é igual à taxa de desconto quando o VPL está definido para zero. Em geral, a TIR deve ser maior que a taxa de desconto para um projeto de viabilidade econômica (BASAVARAJ et al., 2013).

A TIR é calculada a partir da seguinte expressão aplicada num caso de produção de etanol:

$$TIR: \sum_{n=0}^N (Bn - Cn)/(1 + d)^n = 0 \quad (2)$$

Nesse caso,  $d = TIR$ .  
(BASAVARAJ et al., 2013)

As restrições financeiras dos investimentos em tecnologia de energia renovável (RET) necessitam de uma solução estável e confiável. A estrutura política

e legal para que os potenciais investidores possam reduzir riscos regulatórios e, portanto, reduzir significativamente o custo do capital é necessária. Apesar de apelos às numerosas políticas implementadas para promover essas tecnologias, o retorno da energia renovável permanece de alguma forma abaixo das expectativas financeiras, principalmente no Brasil. Para maximizar o impacto das políticas futuras, os formuladores de políticas precisam obter uma compreensão de como os investidores se comportam e de como as suas decisões são tomadas, particularmente no que diz respeito à produção de biocombustíveis (MASINI; MENICHETTI, 2012).

Além disso, modelos de negócios adequados, conceitos específicos de financiamento e gerenciamento avançado de riscos para lidar com custos de transação são aspectos essenciais para produzir biocombustíveis, sendo possível investimentos em RET sob condições de mercado não distorcidas (isto é, com subsídios e encolhendo a aceitação da cobertura pública de risco para razões econômicas, tecnológicas ou políticas) (WÜSTENHAGEN; MENICHETTI, 2012).

Os riscos presentes de um investimento relacionado a projetos de produção de biocombustíveis apresentam algumas fases: fase de pré-conclusão, riscos de pós-fase de conclusão e aspectos comuns a ambas as fases. No âmbito da pré-conclusão, os riscos são principalmente técnicos e de construção. Os riscos de mercado constituem principalmente riscos pós-conclusão, riscos decorrentes das esferas financeira, legal, regulatória ou ambiental fazem parte do grupo de riscos comuns a ambas as fases. Lidar com estes riscos individuais é possível a partir de várias medidas, como os chamados contratos “chave na mão” para riscos de construção, acordos “take-or-pay” e “bring-or-pay” ou outros acordos contratuais para riscos de mercado, além de apólices de seguros para riscos ambientais e operacionais (GATTI, 2013). Contudo, essas são maneiras de atenuar riscos, mas não de evitar completamente.

### **2.3.1 Séries temporais**

Sabendo que a aplicação de meios de controle é necessária para uma melhor compreensão dos efeitos de cada variável num processo ao longo do tempo juntamente com a previsibilidade dos resultados, busca-se a aplicação de técnicas quantitativas como a análise de regressão e de séries temporais para melhorar a

previsão de custos e seus direcionadores, promovendo melhores bases para a tomada de decisão. Isso permite, considerando um tempo de resposta adequado, interagir nos acontecimentos presentes para moldar o futuro, numa postura proativa (SALLES et al., 2017).

A análise de dados ao longo de um período para realizar previsões a partir de séries temporais é uma metodologia muito usada para tomada de decisão de um determinado investimento. Muitos estudos sobre séries temporais relacionadas a biocombustíveis têm analisado a influência de preços do produto com outros fatores, a maioria dos estudos conclui que os preços dos biocombustíveis ou do petróleo bruto afetam o preço dos alimentos a longo prazo (Nazlioglu e Soytaş, 2011). Um resultado que fortalece a necessidade da produção de etanol lignocelulósico.

Segundo Qiu et al. (2017), a análise de séries temporais visa extrair informações significativas e outras características dos dados de cada modelo. Além disso, à medida que a previsão da demanda pertence ao paradigma de previsão de séries temporais, quatro tipos de prazos baseados no horizonte de previsão são considerados: longo prazo (anos), médio prazo (meses a um ano adiante), curto prazo (dias, semanas) e muito curto prazo (minutos e horas). Por isso, a análise deve ser feita buscando utilizar as séries temporais que melhor representam o prazo que se deseja prever, podendo a análise ser univariada ou multivariada.

Os modelos de séries temporais possibilitam descrever um processo estocástico utilizando somente valores passados da variável dependente e do termo de erro (ANDRADE, 2011)

Os modelos de séries temporais aplicados em valores de preços raramente necessitam de estudos relacionados à estrutura que influencia os dados, pois tem um maior foco em investigações empíricas do comportamento de preços. Além de exibir a volatilidade de tempo variável e clustering, os dados de séries temporais são geralmente não-estacionários e podem compartilhar tendências de comovimentação a longo prazo (Serra, 2013).

Os modelos de média móvel integrada auto-regressivo (ARIMA) baseiam-se na teoria de que o comportamento da própria variável pode responder por suas dinâmicas futuras (BOX e JENKINS, 1970). A estimativa de parâmetros é geralmente realizada utilizando o método de mínimos quadrados ordinários ou

máxima verossimilhança e testes de diagnóstico residuais são realizados para validar o modelo e realizar a previsão (DICKEL, et al., 2016).

Patra et al. (2017) relaciona os modelos estatísticos de média móvel integrada auto-regressivo (ARIMA) e o condicional auto-regressivo generalizado (GARCH), modelo de heterocedasticidade que considera a volatilidade dos parâmetros num determinado instante, como sistemas baseados nos pressupostos de que o mercado não sofrerá uma súbita mudança no futuro.

Neste contexto, valoriza-se a aplicação de modelos estatísticos para a previsão de demanda, custos e produtividade visto que, na teoria, não são tão caóticos. Além disso, há a possibilidade de utilizar métodos híbridos para melhorar o desempenho dos modelos de previsão.

Dickel et al. (2016) afirmam que o método econométrico de previsão por meio de séries temporais pode ser um grande aliado na modelagem de previsão dos índices de produtividades de empresas. O método é muito utilizado para previsão de demanda e erros de produção, entretanto, ainda é pouco explorado em previsões de índices de produtividade e, portanto, pode ser um diferencial para a pesquisa na área de etanol lignocelulósico.

Assim, utilizar ferramentas que consideram modelos de séries temporais é uma etapa importante para melhorar o controle do processo e a taxa de acertos das decisões, nesse contexto, errar menos em relação ao volume a ser produzido pela empresa e absorvido pelo mercado é decisivo para a viabilidade da produção.

### 3 METODOLOGIA

O presente capítulo apresenta os aspectos metodológicos adotados para o desenvolvimento deste trabalho. O capítulo é composto por duas subseções, uma destinada a detalhar o enquadramento metodológico e a segunda para explicitar o desenvolvimento da pesquisa.

#### 3.1 ENQUADRAMENTO METODOLÓGICO

Segundo Prado (2007), as relações metodológicas de projetos apresentadas exigem uma maior velocidade e abrangência das mudanças ao longo da realização de uma pesquisa, tornando-se mais apropriado e produtivo adotar uma pesquisa movida inicialmente por uma ideia acompanhada de um pressuposto, todo o processo deve estar sujeito a uma contínua avaliação, reflexão e correção de rumos.

De acordo com Prado (2011), a pesquisa científica pode ser conduzida a partir de instrumentos adequados da metodologia, assim, as soluções dos problemas podem ser alcançadas com mais facilidade.

Treinta et al. (2014) afirmam que cabe ao pesquisador estabelecer uma estratégia de pesquisa bibliográfica que possa facilitar a identificação dos principais trabalhos dentre um grande grupo mundial. O presente trabalho realizou uma pesquisa bibliométrica sobre o tema: “Lignocellulosic Ethanol”. Pao (1989) afirma que o conceito de pesquisa bibliométrica refere-se a uma área de estudo que utiliza a estatística e a matemática para quantificar trabalhos de pesquisa, assim pode-se fazer um levantamento quantitativo de informações documentais, ou seja, gerar uma avaliação objetiva de resultados das produções científicas. Alguns parâmetros que podem ser usados são: veículos de publicação, autores, palavras-chave utilizadas, citações e publicações.

Na visão de Vanti (2002), a bibliometria é um conjunto de métodos de pesquisa utilizados para mapear a configuração do conhecimento em um determinado campo científico a partir de uma abordagem quantitativa e estatística de diversos dados bibliográficos.

A presente dissertação adota diferentes metodologias para diferentes etapas do projeto, o Quadro 2 apresenta cada etapa com as suas respectivas abordagens metodológicas:

Quadro 2 - Enquadramento metodológico

<b>Classificação</b>	<b>Enquadramento</b>
Natureza	Aplicada
Abordagem	Qualitativa
	Quantitativa
Método Científico	Indutivo
Objetivos	Descritivo
	Quantitativo
Procedimentos técnicos	Bibliográfica
	Documental

Fonte: Autor.

A pesquisa é considerada de natureza aplicada por ser bastante útil para um determinado setor econômico, sendo possível esclarecer alguns aspectos relacionados à produção de etanol lignocelulósico, além de apresentar informações bastante úteis para futuros investimentos na área, em outras palavras, busca gerar conhecimento para um propósito prático (MELÃO; PIDD, 2000).

No primeiro momento, busca-se descrever o problema levando em consideração cada aspecto influente do processo, no segundo momento, uma análise quantitativa será realizada para dimensionar e classificar os dados obtidos, tendo a análise quantitativa e qualitativa como próxima etapa. Assim, tanto a abordagem quanto o objetivo da pesquisa são qualitativos e quantitativos. (GRESSLER, 2004).

O método da pesquisa é classificado como indutivo, pois a partir da análise de cada caso de estudo com determinadas condições, pode-se chegar a determinadas conclusões que serão significativas para o modelo geral (PORTER, 1980).

Os procedimentos técnicos bibliográficos, de estudo de caso e documentais serão utilizados ao longo da pesquisa. Os principais fatores que influenciam na produção de etanol lignocelulósico são adquiridos primeiramente por meio de um procedimento bibliográfico e com estudos de casos, visto que há diferentes condições de produção para cada estudo ou caso. Assim, uma análise criteriosa é necessária para quantificar e qualificar os principais fatores, a abordagem documental é necessária para a obtenção, análise e projeção de dados ao longo de um período (SANTOS; PARRA FILHO, 2012).

### 3.2 DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

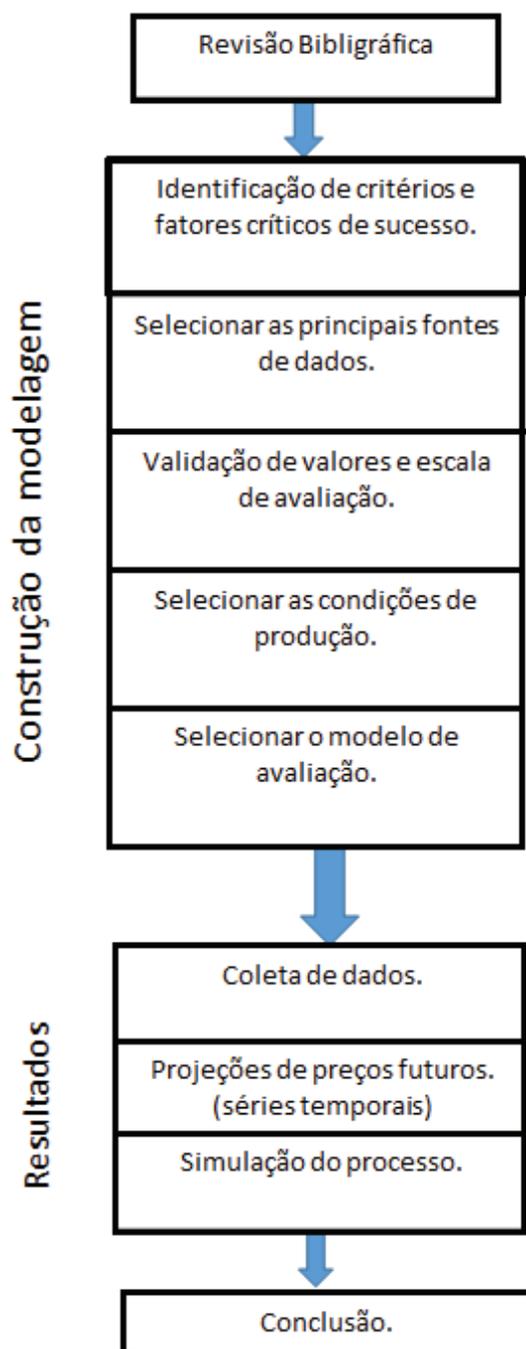
As etapas metodológicas são representadas pela Figura 11, seguindo a ordem: revisão bibliográfica, análises dos dados adquiridos, construção da modelagem, resultados e conclusão.

A primeira etapa deste estudo foi classificar os melhores trabalhos pesquisados usando nas plataformas Scopus e o Web of Science que são bases de dados de diferentes pesquisas; a busca pelos trabalhos utilizou a sequência das seguintes palavras:

“TITLE-ABS-KEY (( ethanol ) AND ( techno-economic\* ) AND ( production ) AND ( cost ) AND ( lignocellulosic ))”

A fase inicial contemplou a inclusão de 197 artigos, a etapa seguinte foi a seleção de acordo com critérios específicos, os trabalhos selecionados eram apenas artigos, o número total de trabalhos selecionados foi 181, a partir deste momento, analisou-se que 79 artigos eram trabalhos repetidos, 19 não abordaram em profundidade os custos de produção e 25 artigos foram considerados fora do assunto principal, o número final considerado para este estudo foi de 78 artigos.

Figura 11 - Etapas metodológicas



Fonte: Autor.

A primeira etapa da pesquisa relacionada à Revisão Bibliográfica foi realizada a partir do referencial teórico (cap. 2), onde estudos relacionados à análise técnico-econômica da produção de etanol lignocelulósico foram abordados.

Para a realização da revisão bibliográfica, foram utilizados o Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), livros e também artigos publicados em anais de eventos científicos.

A pesquisa documental foi realizada a partir da busca por relatórios, balanços e análises estatísticas referentes à produção de etanol de primeira e segunda geração, os relatórios foram obtidos a partir de departamentos de energia, órgãos governamentais nacionais ou internacionais.

As etapas de desenvolvimento da modelagem e resultados são abordadas nas seções 3.2.1 e 3.2.2.

### **3.2.1 Desenvolvimento da modelagem**

O desenvolvimento da modelagem apresenta quatro etapas principais: seleção dos dados, análise estatística, simulação do modelo, validação do modelo.

As projeções referentes aos preços de etanol de primeira geração e outros biocombustíveis serão realizadas a partir de séries temporais e de outras fontes relevantes no meio.

Os dados provenientes dos estudos de análise técnico-econômica para a produção de etanol lignocelulósico serão tratados estatisticamente e classificados conforme as condições de cada processo analisado utilizando os softwares Excel, VOSviewer (software utilizado para construção e visualização de redes bibliométricas) e IRaMuTeQ (software que realiza análises estatísticas sobre corpus textuais e sobre tabelas indivíduos/palavras). Os dados referentes às séries temporais foram analisados utilizando o software EViews (software utilizado para análises econométricas), Excel (utilizado para organizar a base de dados) e Statistica (ferramenta para análise, gestão e visualização de bases de dados).

Assim, os principais fatores para o custo de produção de etanol lignocelulósicos serão destacados.

Após a análise estatística dos dados, as informações serão relevantes de um modo geral para determinadas conclusões sobre o processo de produção de etanol lignocelulósico.

A última etapa do desenvolvimento da modelagem trata da formação dos mecanismos de avaliação. Após a coleta dos dados de saída do modelo, será

necessário realizar a validação do modelo, uma das formas será a comparação com dados reais e outras projeções na literatura.

O modelo utilizado foi o modelo autorregressivo de médias móveis (ARIMA(p,q)) de ordem “p” e “q. Pode ser descrito pelo modelo 3:

$$X^*_t = \alpha_1 X_{t-1} + \dots + \alpha_p X_{t-p} + \beta_t - \theta_1 \beta_{t-1} - \dots - \theta_q \beta_{t-q} + \epsilon_t \quad (3)$$

Onde:

$X^*_t$  = Variável predita;

$X_t$  = Variável medida

$\alpha$  = Parâmetro autorregressivo;

$\theta$  = Parâmetro das médias móveis;

$\epsilon_t$  = Termos de erro de ruído branco;

O Modelo Clássico Multiplicativo também foi utilizado e pode ser escrito da seguinte maneira:

$$Y^* = S.T.C \quad (4)$$

Onde,

S = índice sazonal;

T = Componente da tendência;

C = índice cíclico da série.

Os três componentes foram estimados utilizando o software Excel. Primeiramente, utilizou-se a equação de tendência que melhor explicava os dados observados, nesse caso, o modelo exponencial foi escolhido.

$$Y^*_{MM} = 0.5275.exp(0.0013.n) \quad (5)$$

Onde,

$Y^*_{MM}$  = valor estimado das médias móveis,

n = período.

### 3.2.2 Resultados

A etapa denominada resultados é composta pela coleta de dados, análise dos estudos abordados por meio da pesquisa bibliométrica, análise estatística de séries temporais das principais variáveis do mercado de etanol, comparação dos resultados obtidos com os resultados da literatura e constatação da possível viabilidade da produção de etanol lignocelulósico.

A coleta de dados será realizada a partir de trabalhos desenvolvidos na área, como estudos de análises técnico-econômicas, registros em plataformas governamentais, boletins periódicos de agências. Desse modo, será possível identificar os fatores mais relevantes para a competitividade do processo de produção do etanol lignocelulósico.

O próximo passo será a utilização do software EViews para a análise de séries temporais com dados atualizados, sendo que as variáveis de entrada terão uma distribuição probabilística, assim, a incerteza será considerada durante a simulação.

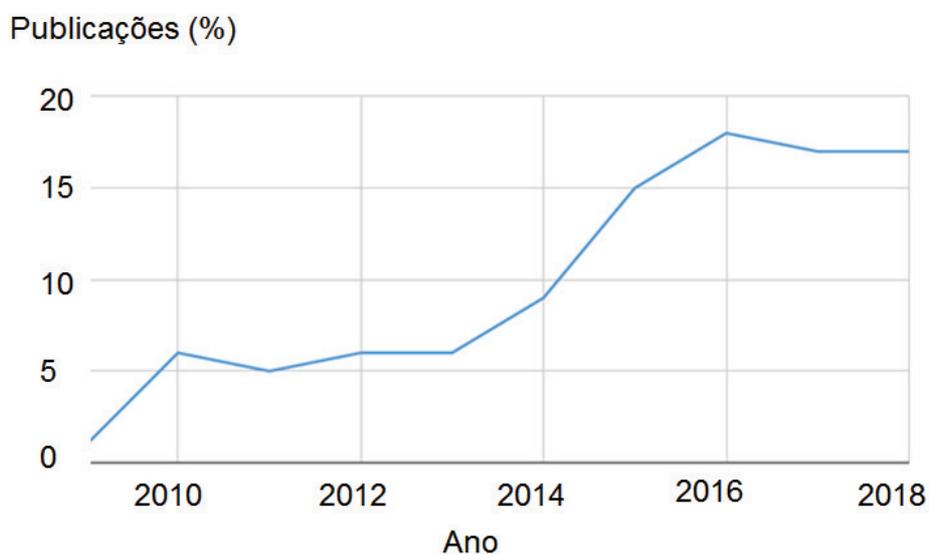
A etapa de mensuração da competitividade do etanol lignocelulósico estará vinculada aos resultados analisados em relação ao processo de produção e ao preço de outros combustíveis disponíveis no mercado. As projeções serão baseadas em critérios econômicos, políticos e tecnológicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADO DA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

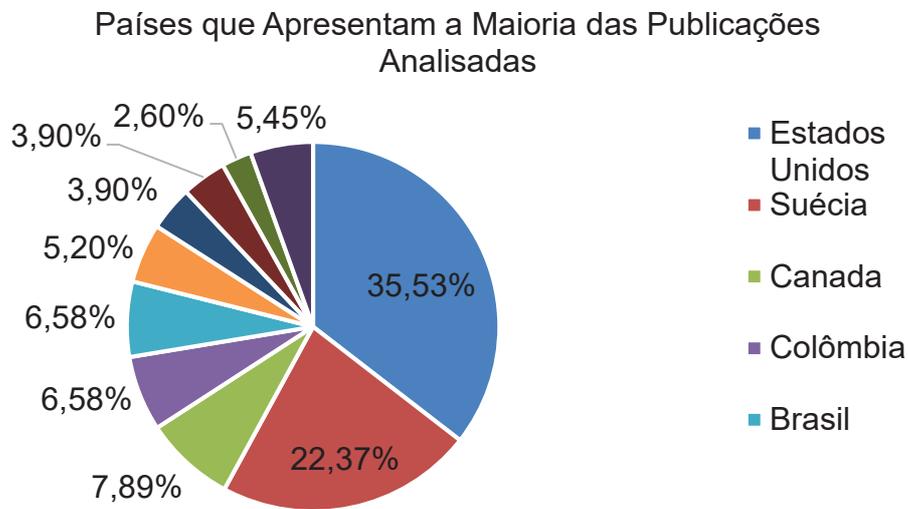
O tema abordado no presente trabalho vem sendo bastante estudado nos últimos 5 anos (Fig. 12). Isso se deve aos grandes avanços tecnológicos no setor de biocombustíveis e à necessidade de melhorar o sistema de produção sustentável em diversos países.

Figura 12 – Publicações sobre o tema nos últimos anos.



Os países que apresentaram a maior quantidade de trabalhos abordados no presente estudo (Fig. 13) também contam com uma maior produção de etanol lignocelulósico. O Estados Unidos é o maior produtor mundial de etanol, em relação ao etanol de segunda geração o país utiliza principalmente a palha de milho como matéria prima.

Figura 13 – Países com maior quantidade de publicações na área de produção de etanol celulósico.

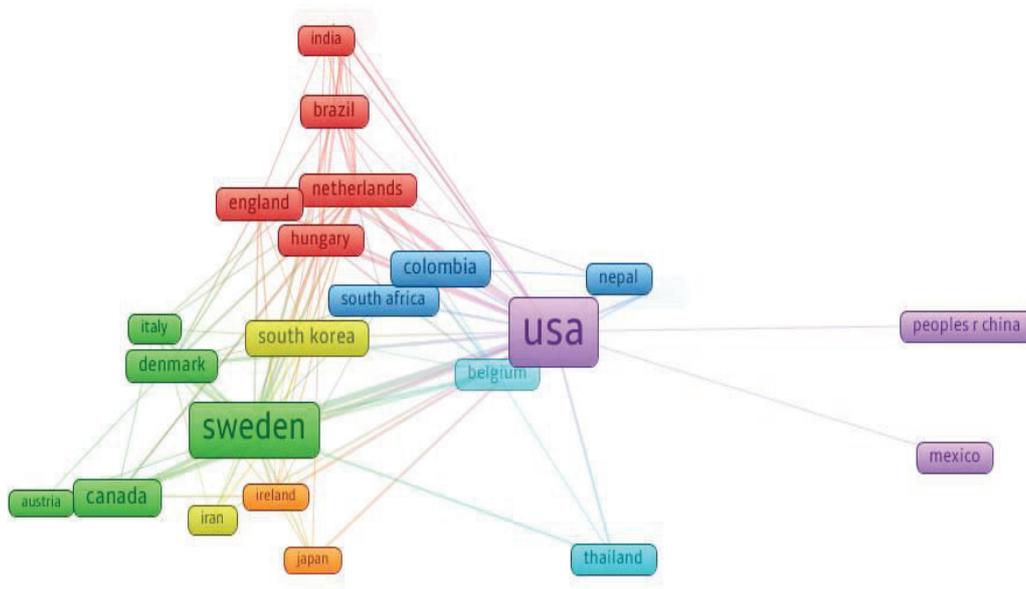


Fonte: autor

As citações entre os trabalhos analisados ocorrem com maior intensidade entre os autores dos Estados Unidos e Suécia. O Brasil conta com a colaboração de trabalhos provenientes dos Estados Unidos, Índia, Inglaterra, Holanda e Hungria. Fato esse que retrata a necessidade de mais investimentos em pesquisas no Brasil para acompanhar a importante função que a produção de etanol tem para a economia brasileira (Fig. 14).

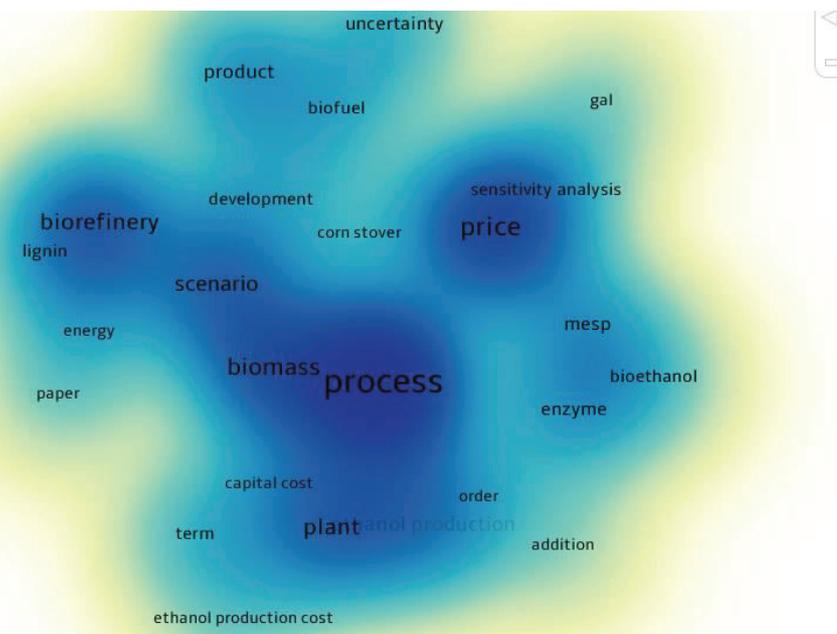
Analisando a frequência com que as principais palavras aparecem no contexto geral dos trabalhos selecionados (Fig. 15), as palavras com maior destaque são: “PROCESSO”, “BIOMASSA”, “PREÇO”, “BIOREFINARIA”, “PALHA DE MILHO”, “MESP”, “ENZIMAS”, “CUSTO DE CAPITAL”, dentre outras, os referidos termos direcionam as principais ideias, objetivos, desafios e tendências das pesquisas na área e estão ligadas à conclusão do presente trabalho.

Figura 14– Intensidade das ligações de citação entre os países utilizando o software VOSviewer.



Fonte: autor

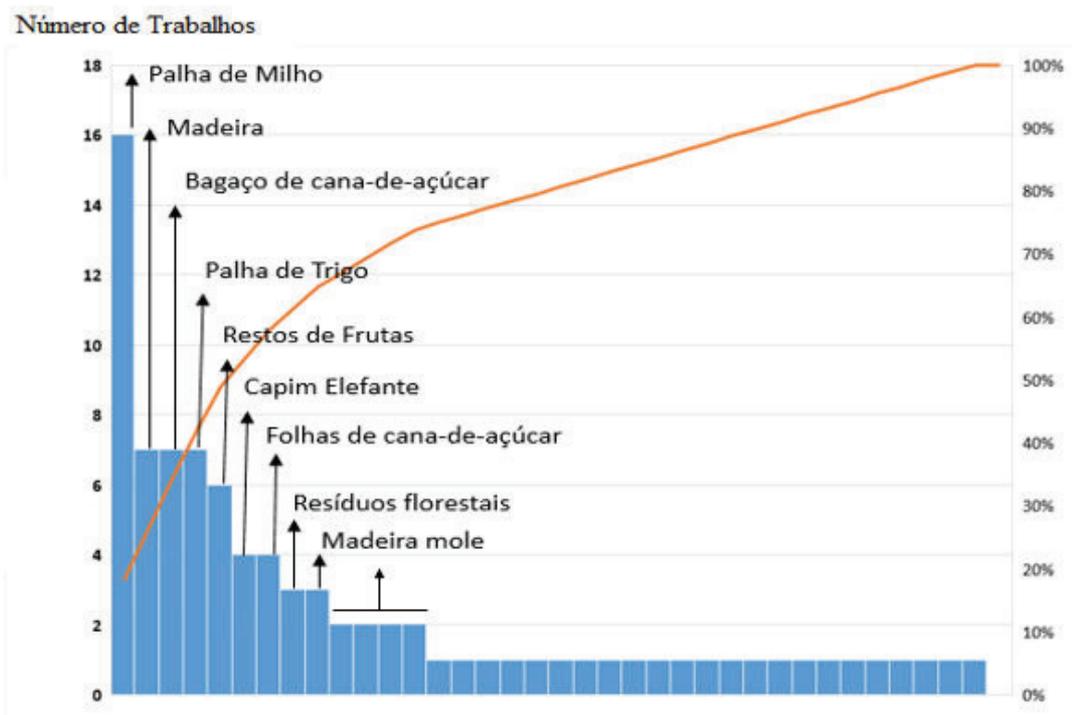
Figura 15 – Visualização por densidade das principais palavras extraídas do campo abstrato utilizado pelos trabalhos pesquisados.



Fonte: autor

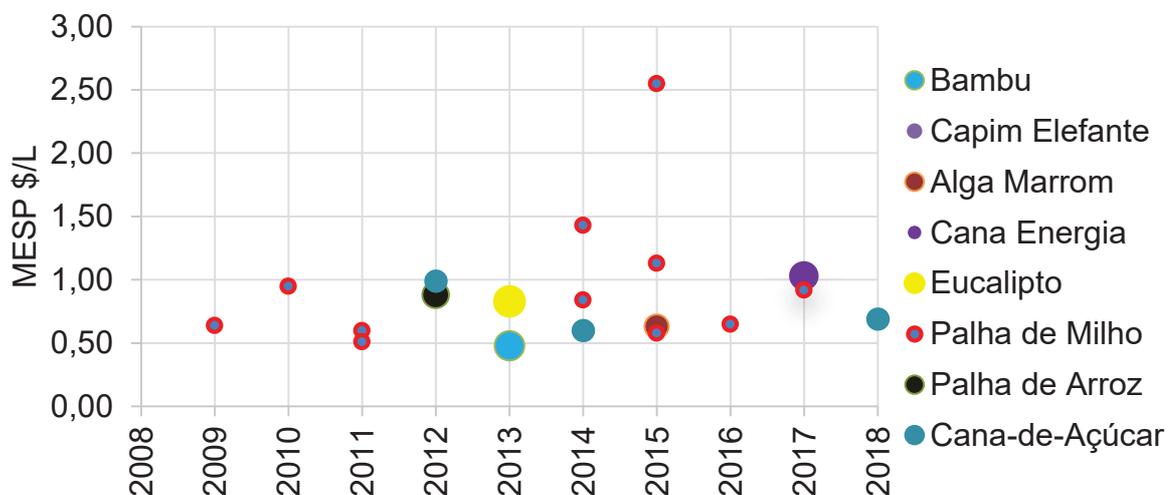
A diversidade de biomassa que podem ser empregadas como matéria prima para a produção de etanol celulósico é bastante ampla, os estudos analisados no presente trabalho apresentaram as seguinte biomassas como mais utilizadas: palha de milho, madeira, bagaço e folhas de cana-de-açúcar, palha de trigo e resíduos florestais (Figura 16). As principais razões para a escolha de cada biomassa são relativas ao seu baixo custo, maior eficiência para o processo e à vantagens logísticas, características que despertam maior interesse em novas pesquisa e investimentos.

Figura 16 – Biomassas mais utilizadas pelos estudos para a produção de etanol lignocelulósico.



Fonte: autor

Figura 17 – Preço Mínimo de Venda de Etanol (MESP) para diferentes tipos de matéria-prima.

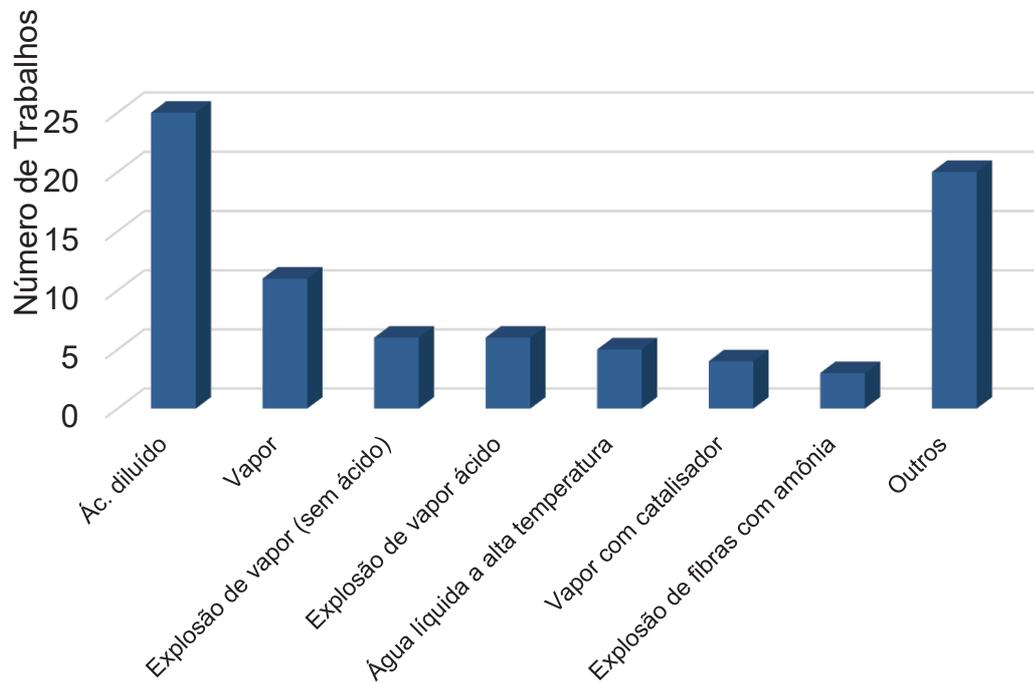


Fonte: autor

A maioria dos estudos analisados apresentou o preço da matéria-prima como um dos principais componentes do custo de produção. As biomassas, bagaço e folhas de cana-de-açúcar, palha de milho, resíduos florestais, algas marrons, bambu e casca de arroz apresentaram os menores preços na maioria dos estudos.

A etapa de pré-tratamento e de hidrólise dos materiais lignocelulósicos são as etapas mais relevante para a viabilização da produção de etanol de segunda geração, visto que os custos para as duas etapas são mais significativos. A quebra das cadeias de polissacarídeos que ocorre na hidrólise depende significativamente do bom resultado do pré-tratamento, como mencionado no presente trabalho, a separação da lignina e das cadeias de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) ocorre principalmente durante o pré-tratamento, assim, analisando todos os estudos selecionados, os pré-tratamentos mais utilizados foram: ácidos diluído, vapor, explosão de vapor com e sem catalisadores, expansão das fibras utilizando amônia, água superaquecida e tratamento com soluções alcalinas. Esses pré-tratamentos apresentam características relevantes como baixo custo e (ou) alta eficiência.

Figura 18 – Pré-tratamentos usados na produção de etanol lignocelulósico.



Fonte: autor

Três casos significativos são os tratamentos de palha de trigo, milho e de madeira que são bastante abordados nos estudos (Tabela 1, 2 e 3), pode-se afirmar que o valor do MESP está diretamente ligado ao desempenhos de cada pré-tratamento, neste caso, o tratamento de oxidação úmida (WO) para a palha de trigo, o tratamento com amônia para a palha de milho e o tratamento térmico para a madeira apresentaram os melhores resultados em relação ao MESP e os tratamentos com explosão de vapor com catalisador, ácido diluído e gaseificação apresentaram os maiores rendimentos para palha de trigo, milho e madeira, respectivamente.

### Tabela 1

Diferentes pré-tratamentos para palha de trigo.

---

**Matéria-prima: palha de trigo**

---

<b>Autor:</b>	<b>Ano:</b>	<b>Pré-tratamento:</b>	<b>Preço mínimo de Produção de etanol (MESP US\$/L)</b>	<b>Produção (L/dry MT)</b>
Littlewood et al.	2014	Pré-tratamento oxidativo (WO)	0.54	237
Littlewood et al.	2014	Explosão de vapor sem catalisador (SE)	0.7	255
Littlewood et al.	2014	Água líquida - alta temperatura (LHW)	0.73	270
Littlewood et al.	2014	Explosão de vapor com catalisador - H2SO4 (SECA)	0.75	290
Littlewood et al.	2014	Ácido diluído (DA)	0.75	261

Fonte: autor

## **Tabela 2**

Diferentes pré-tratamentos para palha de milho.

### **Matéria-prima: palha de milho**

<b>Autor:</b>	<b>Ano:</b>	<b>Pré-tratamento:</b>	<b>Preço mínimo de Produção de etanol (MESP US\$/L)</b>	<b>Produção (L/dry MT)</b>
Da Silva et al.	2016	AFEX (Explosão de Fibras com Amônia)	1.80	200

Bals et al.	2011	Explosão de Fibras com Amônia	0.60	295
Aden and Foust	2009	Ácido diluído	0.64	339
Kazi et al.	2010	Ácido diluído	0.95	289
Kazi et al.	2010	Água líquida - alta temperatura (LHW)	1.24	211
Da Silva et al.	2016	Água líquida - alta temperatura (LHW)	1.78	196

Fonte: autor

### Tabela 3

Diferentes pré-tratamentos para madeira.

<b>Matéria-prima: madeira</b>				
<b>Autor:</b>	<b>Ano:</b>	<b>Pré-tratamento:</b>	<b>Preço mínimo de Produção de etanol (MESP US\$/L)</b>	<b>Produção (L/dry MT)</b>
He and Zhang	2011	Termoquímico (Gaseificação)	0.49	*
Shafiei et al.	2011	N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO)	0.58	*
Olofsson et al.	2017	Vapor	0.67	*

		Gaseificação		
Piccolo and Bezzo	2009		0.75	362
Thilakaratne et al.	2014	Pirólise Catalítica (CP)	0.8	127
Villanueva et al.	2011	Pirólise rápida	0.9	*
Duque et al.	2015	Ácido diluído	0.95	166

Fonte: autor

De acordo com a maioria dos estudos citados neste trabalho, o preço da matéria-prima e da enzima (Fig. 19) e o custo de capital têm um papel importante para melhorar a competitividade do etanol lignocelulósico, Littlewood et al. apresentaram o menor MESP (0,48 US \$ / L). Este trabalho usou bambu para produzir etanol (Tabela 4). Dois dos principais aspectos desse processo foram o baixo preço do bambu (US \$ 44,6) e o alto rendimento de etanol (250 L / MT seco), além disso, o baixo custo do pré-tratamento também foi um fator importante. Os demais trabalhos que apresentaram MESP baixo também apresentaram baixo preço de matéria-prima e alto rendimento de etanol, portanto, é possível concluir que, além de outros parâmetros e características do processo, o preço da matéria-prima e o rendimento de pré-tratamento são parâmetros que devem ser considerados para a produção de etanol lignocelulósico mais competitivo.

**Table 4**

Os menores valores de MESP apresentados pelos estudos analisados.

<b>Autor:</b>	<b>Ano:</b>	<b>Pré-tratamento:</b>	<b>Preço mínimo de Produção de etanol (MESP US\$/L)</b>	<b>Produção (L/dry MT)</b>
---------------	-------------	------------------------	---	----------------------------

Littlewood et al.	2013	Bambu	Água líquida - alta temperatura (LHW)	0.48
He and Zhang	2011	Madeira	Gaseificação	0.49
Quintero et al.	2013	Cascas e caroços de frutas (EFB)	Ácido diluído	0.49
Sievers et al.	2015	Palha de milho	Explosão de vapor com catalisador - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (SECA)	0.51
Joelsson et al.	2016	Palha de trigo	Explosão de vapor com catalisador - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (SECA)	0.52
Barta et al.	2010	Madeira	Explosão de vapor com catalisador – SO <sub>2</sub> (SECA)	0.52
Quintero et al.	2013	Casca de arroz	Ácido diluído	0.53
Littlewood et al.	2014	Palha de trigo	Pré-tratamento oxidativo (WO)	0.54
Gubicza et al.	2016	Bagaço de cana-de-açúcar (SCB)	Ácido diluído	0.55
Vicari et al.	2012	Palha de milho	Ácido diluído	0.57
Joelsson et al.	2015	Resíduos florestais	Vapor	0.58
Shafiei et al.	2011	Madeira	N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO)	0.58

Jin et al.	2017	Palha de milho	AFEX (Explosão de Fibras com Amônia)	0.58
Quintero et al.	2013	Haste de café	Ácido diluído	0.58
Bals et al.	2011	Palha de milho	AFEX (Explosão de Fibras com Amônia)	0.60

Fonte: autor

Por outro lado, um dos maiores valores do MESP foi apresentado por Da Silva et al. que foi de 1,80 US \$ / L (Tabela 5), este estudo considerou um preço relativamente alto de 196 \$ / tonelada, mesmo com alto rendimento de etanol (250 L / Ton seco), o processo apresentou um alto custo de produção; o local considerado foi a Dinamarca, onde o preço da paleta de milho é mais caro. O mesmo padrão pode ser observado no estudo de Frankó et al., a fábrica estava localizada na Suécia e usava uma matéria-prima de preço elevado, resíduos de madeira (102 \$ / ton), resultando em um MESP de 1,52 US\$/ L. O valor MESP pode mudar bastante quando alguns parâmetros e detalhes do processo variam, por exemplo, o país onde a planta está localizada, a matéria-prima e o pré-tratamento usado, o volume de produção e o preço da enzima. Este estudo pode fornecer informações detalhadas sobre o processo de produção de etanol mais utilizado e as análises tecnoeconômicas aplicadas, é possível concluir que muitos parâmetros do processo foram alterados nos últimos anos, mas o valor MESP ainda precisa ser reduzido para fazer a produção de etanol lignocelulósico mais competitivo no mercado.

### Tabela 5

Os maiores valores de MESP apresentados pelos estudos analisados.

<b>Autor:</b>	<b>Ano:</b>	<b>Matéria-prima:</b>	<b>Pré-tratamento:</b>	<b>Preço mínimo de Produção de etanol</b>
---------------	-------------	-----------------------	------------------------	---

				(MESP US\$/L)
Duque et al.	2015	Madeira	Ácido diluído	0.95
Duque et al.	2015	Resíduos de manga	Ácido diluído	0.95
Kazi et al.	2010	Palha de milho	Ácido diluído	0.95
Frankó et al.	2016	Resíduos de alimentos	Vapor + SO <sub>2</sub>	0.97
Macrelli et al.	2012	Folha + bagaços de cana-de- açúcar	Explosão de vapor	0.99
Frankó et al.	2016	Madeira para celulose	Vapor + SO <sub>2</sub>	0.99
Frankó et al.	2016	Galhos	Vapor + SO <sub>2</sub>	1.00
Frankó et al.	2016	Gravetos	Vapor + SO <sub>2</sub>	1.00
Rajendran. K.. & Murthy. G. S.	2017	Cana energia	Ácido diluído	1.03
Oleskowicz-Popiel et al.	2014	Palha de milho	Líquido iônico (IL)	1.10

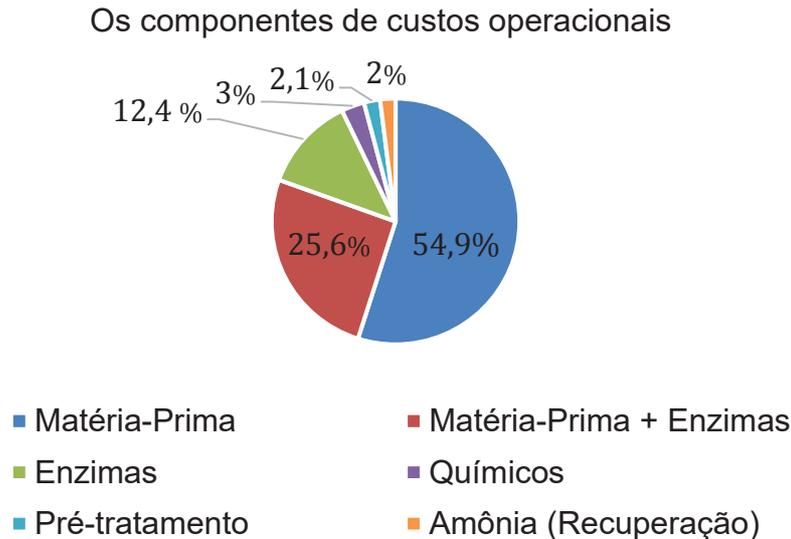
Yang and Rosentrater	2015	Palha de milho	Amônia anídrica (LMAA)	1.13
Cardona Alzate et al.	2018	Resíduos de frutas	*	1.18
Rincón et al.	2014	Resíduos de frutas	Ácido diluído	1.19
Rincón et al.	2014	Resíduos de frutas	Ácido diluído	1.19
Kazi et al.	2010	Palha de milho	Água líquida - alta temperatura (LHW)	1.24
Braden et al.	2011	Palha de milho	Ácido diluído (DA)	1.43
Frankó et al.	2016	Resíduos de alimentos	Vapor + SO <sub>2</sub>	1.52
Da Silva et al.	2016	Palha de milho	Água líquida - alta temperatura (LHW)	1.78
Da Silva et al.	2016	Palha de milho	AFEX (Explosão de fibras com amônia)	1.80

Fonte: autor

Como pode ser verificado ao longo dos diversos estudos pesquisados, o custo de produção do etanol celulósico é um dos grandes fatores para que essa produção seja viável em grande escala (equivalendo-se ao etanol 1G). Assim, mais

da metade dos estudos considerou que a matéria-prima é o componente mais importante para o custo operacional (Fig.19), fato esse justificado principalmente pelo ainda pouco desenvolvido sistema logístico das matérias lignocelulósicas.

Figura 19 – Os componentes de custos operacionais mais importantes para os estudos analisados.



Fonte: autor

## 4.2 ANÁLISE UTILIZANDO SÉRIES TEMPORAIS

A presente seção refere-se às características e objetivos dos modelos utilizados para a estimativa das principais variáveis consideradas nesse estudo.

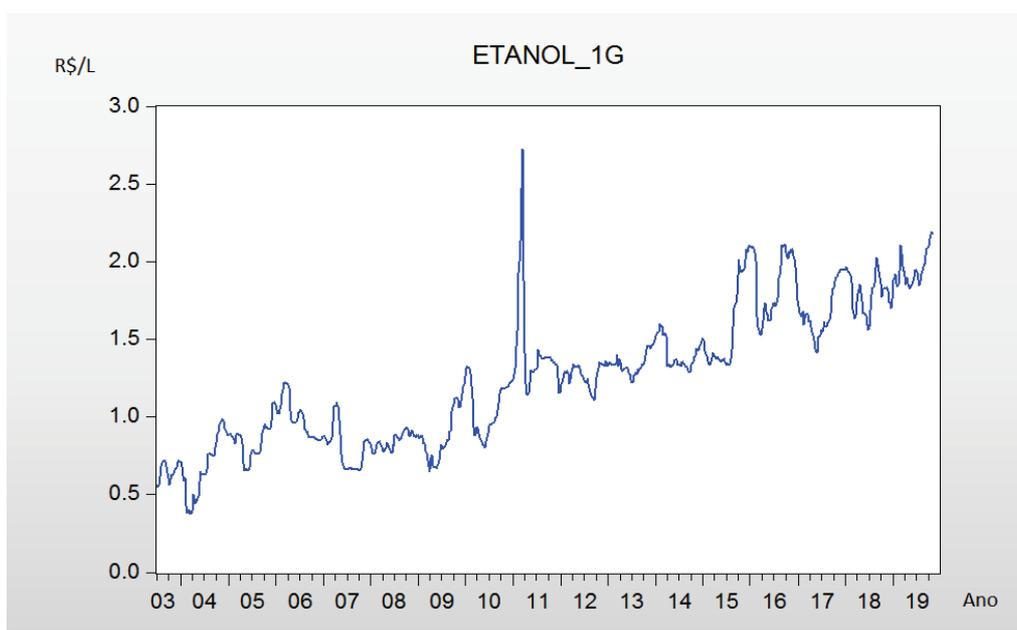
### 4.2.1 Modelos autorregressivos de médias móveis.

Uma análise referente aos principais fatores externos à produção de etanol lignocelulósico foi realizada para que alguns cenários nos próximos cinco anos no Brasil fossem considerados, os dados foram adquiridos a partir da plataforma CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada) e UDOP (União Nacional da Bioenergia).

O preço do etanol de primeira geração é um grande influenciador para a possível viabilidade da produção do etanol celulósico. O Brasil conta com um volume produção muito maior de etanol 1 G (30 milhões de metros cúbicos anualmente) quando comparado com o volume de produção de etanol celulósico (aproximadamente 100 mil metros cúbicos anualmente). Além disso, a produção de etanol celulósico no Brasil tende a ser integrada à produção de etanol 1 G. Assim, uma pequena variação do preço do etanol 1G faz uma grande diferença para a produção de etanol celulósico. Outras séries como o valor do preço e da produção de açúcar, cana-de-açúcar e petróleo também foram analisadas. Cada série de valores contou com observações semanais no período 04/07/2003 – 20/12/2019 totalizando 850 observações que foram analisadas estatisticamente no software EViews (Fig. 20 - 47).

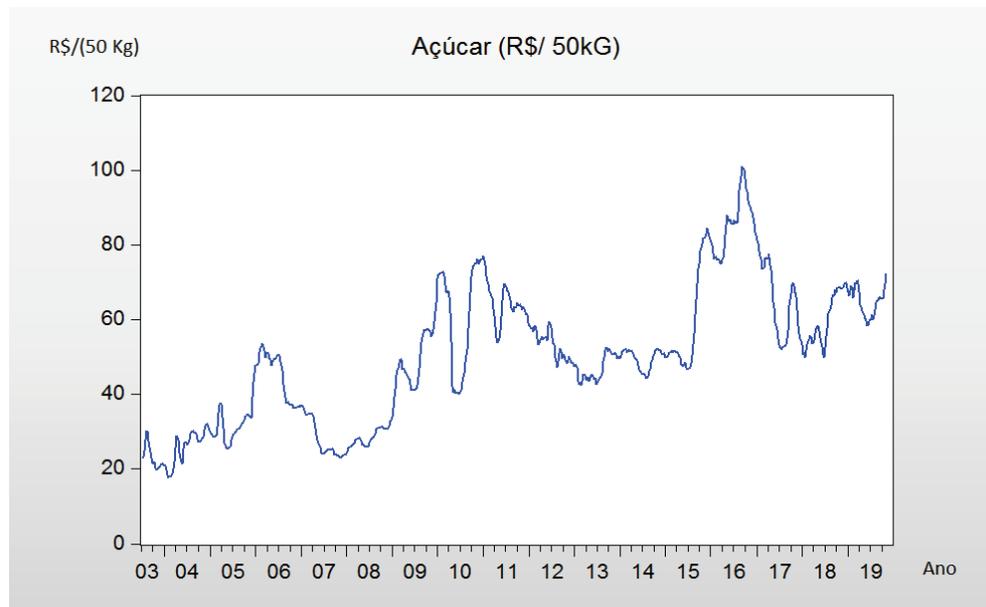
A Figura 20 demonstra o comportamento do preço do etanol 1G no Brasil ao longo dos últimos anos, a Figura 21 revela as mudanças ocorridas no preço do açúcar e a Figura 22, no preço da cana-de-açúcar. As séries apresentam uma relativa importância para compreender as principais influências de algumas variáveis do mercado no preço de etanol. Os dados foram apresentados juntos na Figura 23.

Figura 20 – Preço do etanol 1G no Brasil.



Fonte: autor

Figura 21 – Preço do açúcar no Brasil.



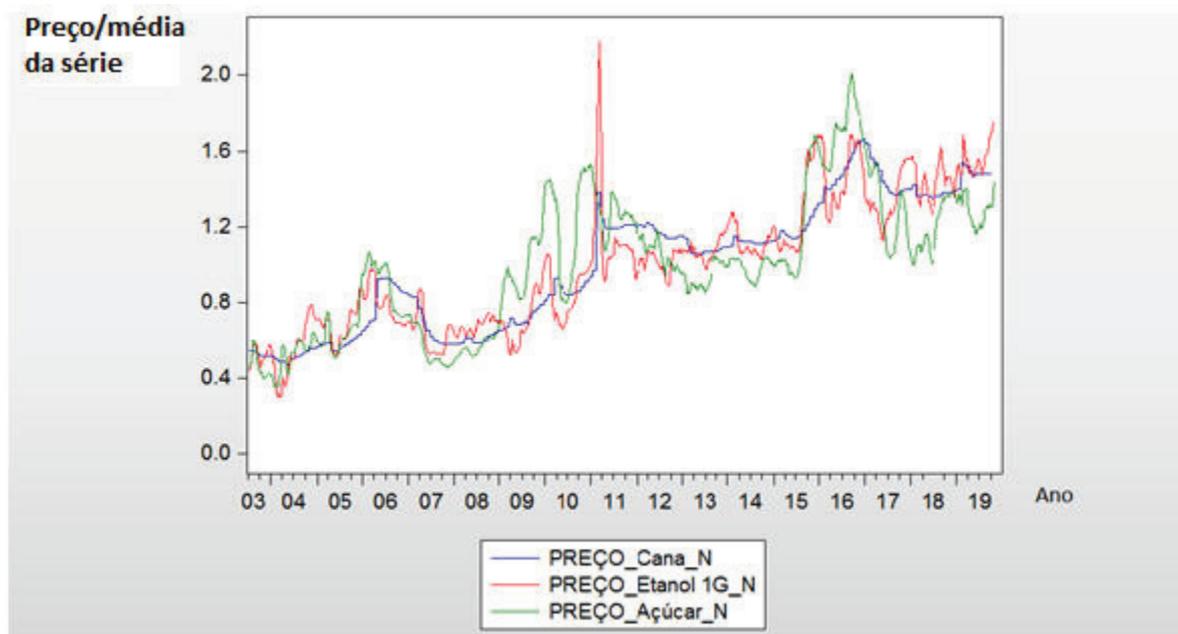
Fonte: autor

Figura 22 – Preço da cana-de-açúcar no Brasil.



Fonte: autor

Figura 23 – Preço relativo para as séries com maior impacto no produção de etanol 2G.



Fonte: autor

O preço da cana-de-açúcar nos anos de 2010 até 2011 teve um aumento abrupto e bastante prejudicial para a produção de etanol no país. Esse aumento do preço da cana-de-açúcar foi causado pela grande queda da produção das principais regiões do país, visto que nessa época a renovação dos campos ocorria num prazo de dois anos e a grande parte dos campos já apresentavam grande desgaste e pouco rendimento, por isso, o processo de queda abrupta da safra foi causado (Nova Cana, 2018).

O comparativo entre os preços e produção da cana-de-açúcar, açúcar, etanol e petróleo foi realizada a partir do valor relativo à média de cada série (preço/média da série, volume/média da série). A partir desse método, as variações de cada série foram analisadas.

Uma análise de covariância e correlação foi realizada para as variáveis: preço\_etanol (preço do etanol), preço\_petróleo (preço do petróleo), preço\_açúcar (preço do açúcar) e produção\_cana (volume de produção de cana) (Fig. 24). A correlação entre o preço do etanol e o preço de petróleo é baixa, mas foi considerada, por outro lado, as correlações entre o preço de etanol, açúcar e a produção de cana-de-açúcar são bastante significativas.

Figura 24– Covariância e correlação entra as principais séries escolhidas.

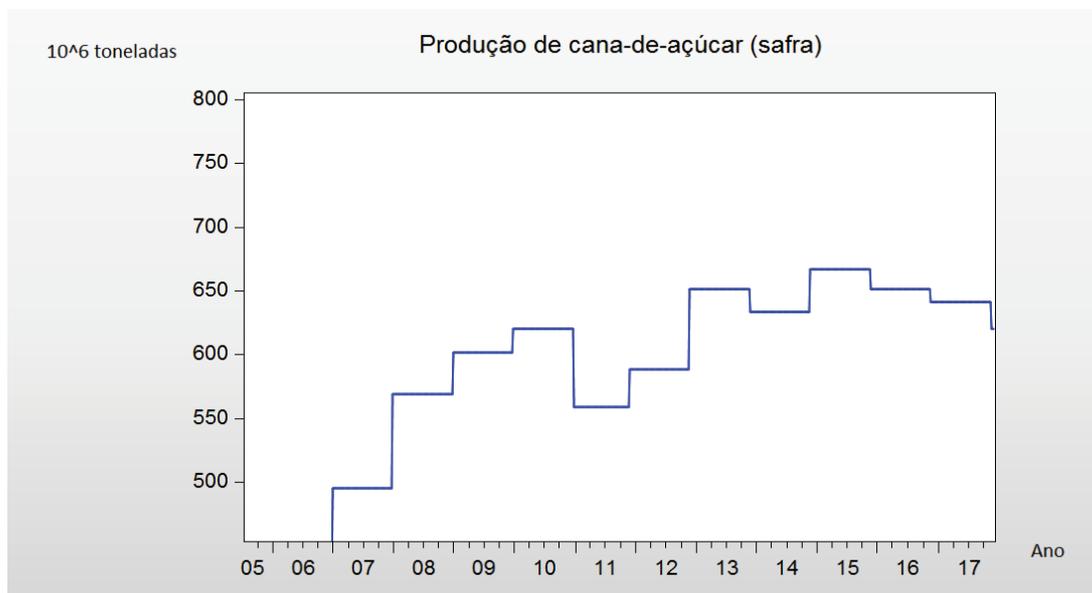
Análise de Covariância  
 Amostra: 7/04/2003 – 10/11/2019  
 Observações: 850

Covariância Correlação Probabilidade	PRE_ACUC...	PRE_ETANOL	PRE_PETR	PRO_CANA
PRE_ACUCAR	0.128807 1.000000 ----			
PRE_ETANOL	0.102849 0.820306 0.0000	0.122041 1.000000 ----		
PRE_PETR	0.004320 0.032704 0.3409	0.008554 0.066526 0.0525	0.135471 1.000000 ----	
PRO_CANA	0.048444 0.637667 0.0000	0.053972 0.729864 0.0000	0.018293 0.234793 0.0000	0.044807 1.000000 ----

Fonte: autor

A produção de cana-de-açúcar apresenta uma tendência crescente ao longo dos anos, entretanto, entre os anos 2010 e 2012, uma grande crise no setor sucroenergético prejudicou a produção da planta (Fig. 25).

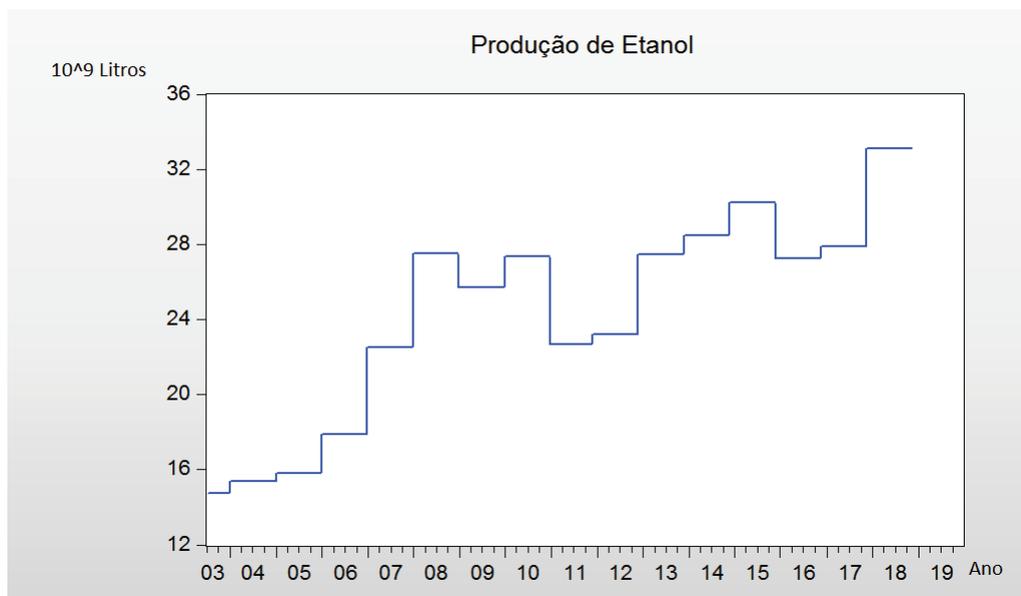
*Figura 25– Volume de produção de cana-de-açúcar no Brasil.*



Fonte: autor

A produção de etanol 1G apresenta uma tendência de crescimento acelerado, porém, sofreu com a crise do setor sucroenergético (2010 – 2012), o aumento do volume de produção no Brasil retrata a maior importância que o biocombustível vem tendo nos últimos anos no país (Fig. 26).

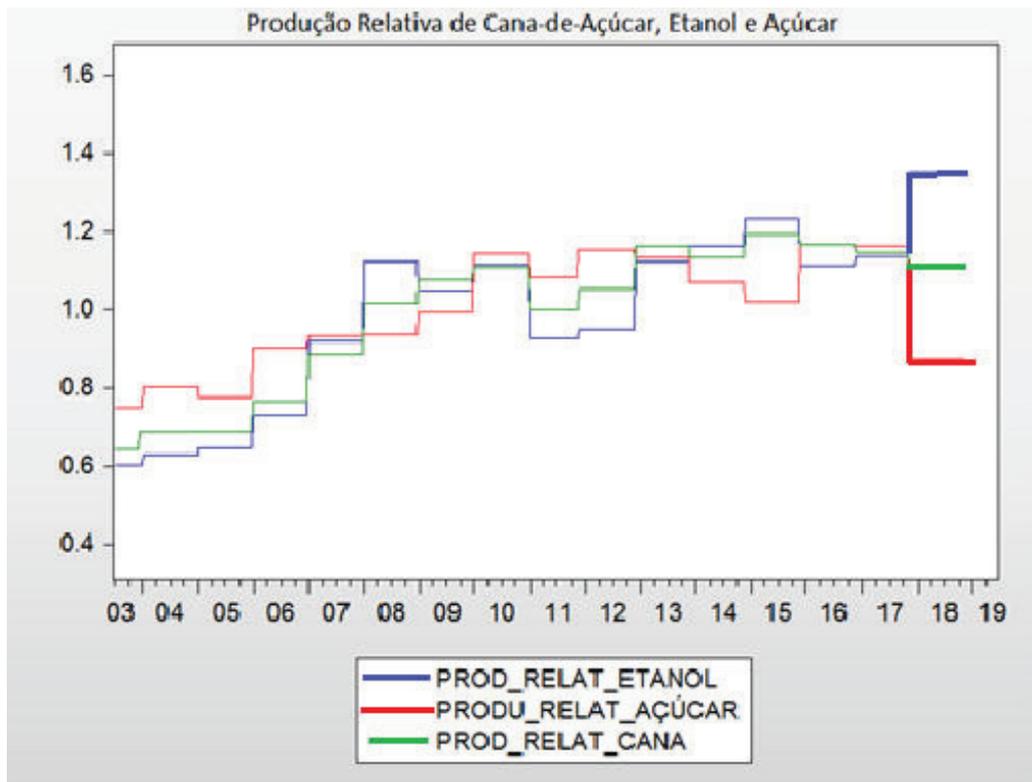
*Figura 26 – Volume de produção de etanol 1G no Brasil.*



Fonte: autor

Um fato importante para ser considerado é o aumento da produção de etanol em relação ao açúcar, ou seja, uma parcela maior da cana-de-açúcar tem sido direcionada para a produção de etanol nos últimos anos (Fig. 27)

Figura 27 – Volume de produção relativa de etanol 1G, açúcar e cana-de-açúcar no Brasil.



Fonte: autor

A produção de açúcar e etanol está diretamente ligada à produção de cana-de-açúcar no Brasil, pode-se perceber a forte correlação positiva entre as variáveis (Fig. 28).

Figura 28 – Covariância e correlação entre as produções relativas de etanol 1G, açúcar e cana-de-açúcar no Brasil.

Análise de Covariância  
 Amostra: 7/04/2003 – 11/09/2018  
 Observações: 802

Covariância Correlação Probabilidade	PROD_ETANOL	PRODU_Aç...	PROD_CANA
PROD_ETANOL	0.046139 1.000000 ----		
PRODU_AÇÚCAR	0.016616 0.574896 19.87288 0.0000	0.018106 1.000000 ----	
PROD_CANA	0.035512 0.931098 72.19727 0.0000	0.019311 0.808230 38.82060 0.0000	0.031528 1.000000 ----

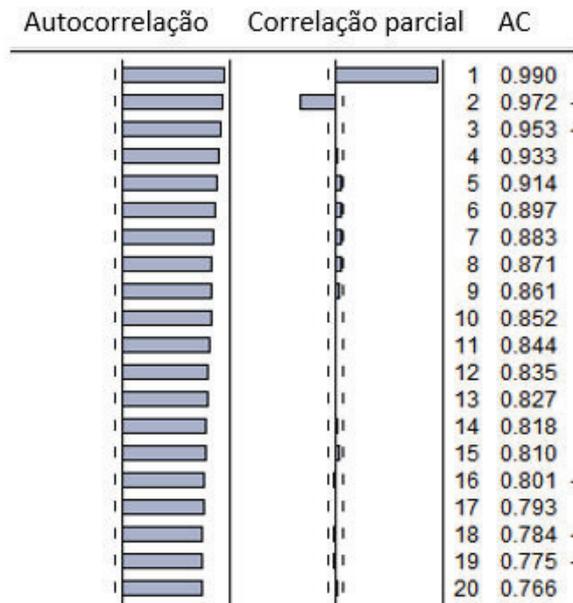
Fonte: autor

A autocorrelação dos valores de preço e de produção das séries foi analisada, o preço de etanol apresentou forte autocorrelação, assim como as outras séries (Fig. 29), ou seja, os valores presentes são dependentes de valores passados, um fato que deve ser considerado no modelo de previsão. A autocorreção dos dados é determinante para a escolha do modelo de previsão pois a variável dependente também sofre influência de seus valores anteriores na série.

Figura 29 – Autocorrelação do preço de etanol 1G no Brasil.

Amostra: 07/04/2003 – 12/20/2019

Observações: 853



Fonte: autor

O primeiro modelo (Modelo 1) a ser testado foi o modelo de regressão linear, sendo a série de preços do etanol a variável dependente e o preço do açúcar, do petróleo, a produção de cana-de-açúcar as variáveis independentes e o parâmetro C sendo o valor do intercepto, utilizou-se o método de mínimos quadrados para a regressão (Fig. 30).

Figura 30 – *Estimadores do Modelo 1.*

Variável dependente: PRE ETANOL

Método: mínimos - quadrados

Amostra: 07/04/2003 – 11/09/2018

Observações: 802

Variável	Coeficientes	Erro padrão	T-estatística	Prob.
C	-0.333515	0.028438	-11.72762	0.0000
PRE_ACUCAR	0.398842	0.018600	21.44304	0.0000
PRE_PETR	0.899886	0.033553	26.81947	0.0000
PROD_CANA	0.036575	0.037898	0.965089	0.3348

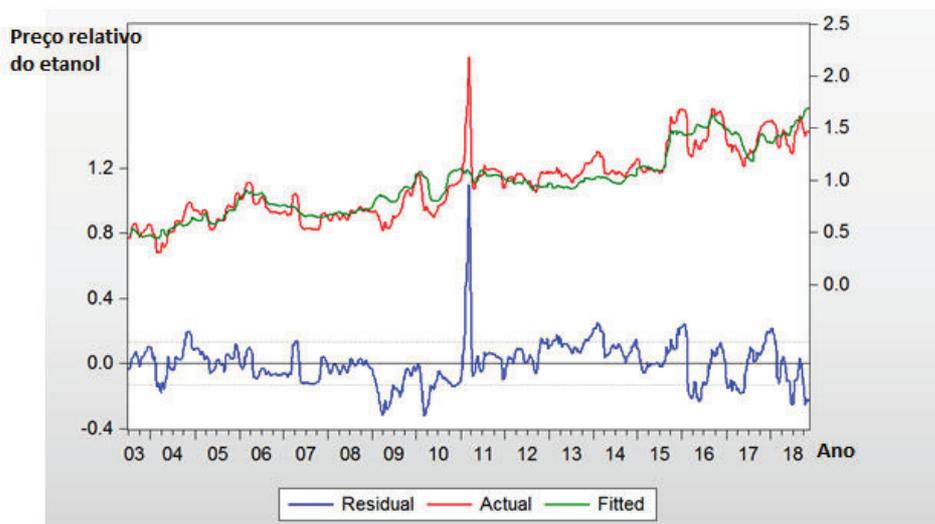
R<sup>2</sup> = 0.847

Durbin – Watson Stat. = 0.088756

Fonte: autor

O Modelo 1 apresentou um resultado pouco satisfatório em relação aos dados reais do preço de etanol (Fig. 31). O coeficiente de determinação foi de 0.85, indicando uma grau explicação do modelo mediano. O coeficiente de Durbin-Watson ( $0.088 < 2$ ) demonstra que há autocorrelação entre os resíduos do modelo, também, os resíduos apresentam uma certa periodicidade de valores positivos e negativos, fato causado possivelmente pela autocorrelação das variáveis analisadas (Fig. 32). A variável “Produção\_cana” apresentou um coeficiente de regressão não significativo para a regressão com 95% de confiança (teste t/p valor =  $33\% > 5\%$ ), por isso, esta variável foi desconsiderada para o segundo modelo, um hipótese seria por conta da colinearidade com a variável “preço\_açúcar”.

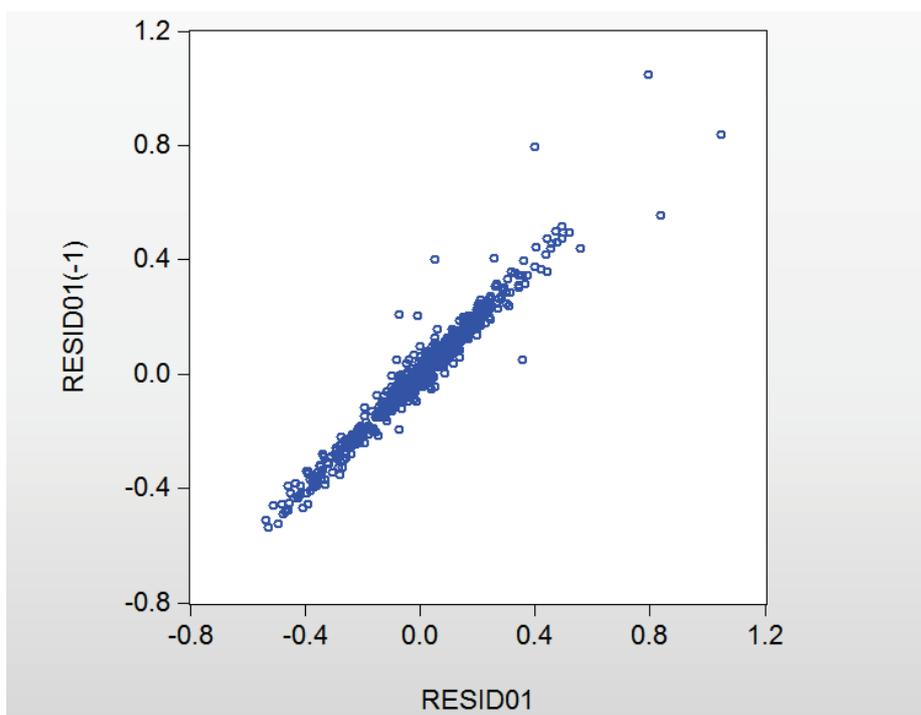
Figura 31 – Gráfico dos valores de preços do etanol 1G preditos e observado e dos resíduos.



Fonte: autor

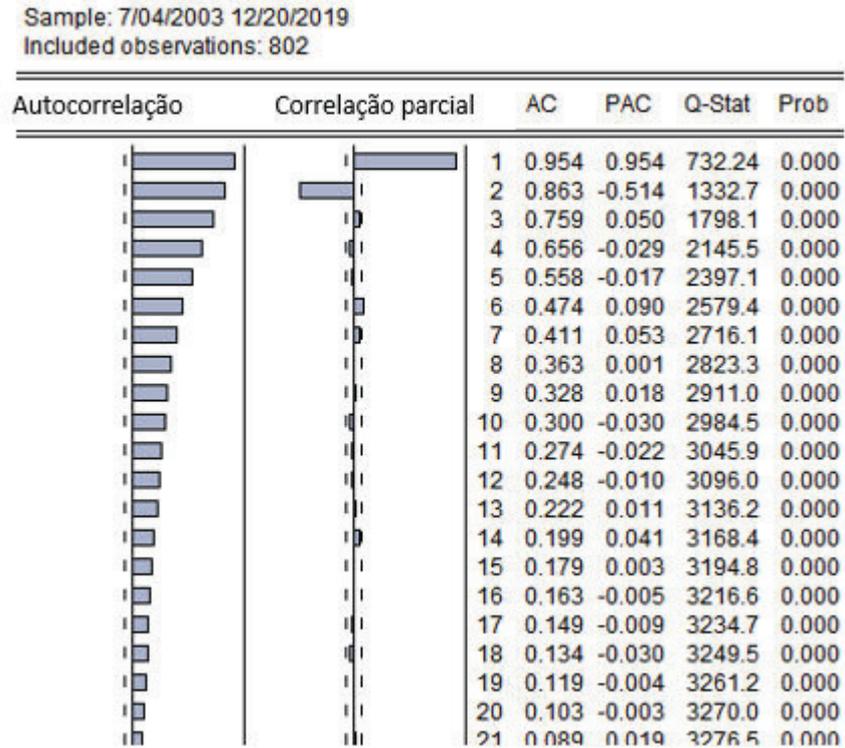
Quando os resíduos do modelo são comparados com o seu antecessor (defasagem = 1), percebe-se que há dependência entre os valores (Fig. 32, e 33).

Figura 32 – Gráfico de dispersão dos resíduos e seus valores defasados.



Fonte: autor

Figura 33 – Gráfico de autocorrelação dos resíduos.



Fonte: autor

Tornando os resíduos uma série, a análise de autocorrelação foi feita e verificada, sendo essa hipótese afirmativa, o modelo precisou ser reajustado considerando a autoregressão, visto que os erros autocorrelacionados tornam os estimadores do método de regressão de mínimos quadrados ineficientes. Por isso, utilizou-se o modelo autorregressivo de médias móveis para considerar a dependência entre os valores da mesma série.

A colinearidade entre as variáveis regressoras também foi verificada por meio da decomposição da varância dos coeficientes. A variável Produção de Cana-de-Açúcar apresentou um valor para a proporção da variância maior que 0.5 (0.99), representando uma forte colinearidade, provavelmente por ser uma variável correlacionada com a variável preço\_açúcar (Fig.34).

Figura 34– Decomposição das variâncias dos coeficientes do modelo de regressão.

Coeficiente de Variância -  
Decomposição

Amostra: 07/04/2003 – 11/09/2019

Observações: 853

---



---

Valores Eigen	0.002007	0.001394	0.000310
---------------	----------	----------	----------

Fonte: autor

O segundo modelo (Modelo 2) considerou fatores autorregressivos das séries analisadas. Assim, utilizou-se o modelo autorregressivo de médias móveis, ARMA (*autoregressive-moving-average*), juntamente com as duas variáveis independentes utilizadas anteriormente (Fig. 35). A parte autorregressiva (AR) envolve a regressão da variável em relação aos seus valores no passado e a parte das médias móveis (MA) está relacionada com a combinação linear dos erros do modelo ao longo do tempo (Nazlioglu e Soytaş, 2011).

O modelo 2 apresentou resultados satisfatórios, o valor do coeficiente de determinação (0.99) ficou próximo de 1, o valor do teste de Durbin-Watson (1.79), perto de 2, o que indica baixa autocorrelação dos resíduos. Entretanto, o coeficiente de regressão para a variável *pre\_petróleo* apresentou valor pouco significativo (o valor = 17.2%). Esta variável foi retirada e a variável *prod\_cana-de-açúcar* foi reutilizada no modelo.

Figura 35 – Estimadores e parâmetros do Modelo 2A (ARMA).

Variável dependente: PRE ETANOL  
Método: ARMA  
Amostra: 07/04/2003 – 11/09/2019  
Observações: 853  
Coefficient covariance computed using outer product of gradients

Variável	Coefficientes	Erro padrão	T-estatística	Prob.
C	0.595608	0.135289	4.402487	0.0000
PRE_ACUCAR	0.300539	0.054618	5.502546	0.0000
PRE_PETR	0.115418	0.084427	1.367079	0.1720
AR(1)	0.982454	0.004594	213.8392	0.0000
MA(1)	0.514526	0.011612	44.31024	0.0000
SIGMASQ	0.001067	1.90E-05	56.07314	0.0000

$R^2 = 0.91$

Durbin – Watson Stat. = 1.79

Fonte: autor

Neste caso (Modelo 2B), a variável Prod\_cana-de-açúcar apresentou regressão significativa para o modelo (t-statistic = 5.54), assim como os demais parâmetros e a regressão apresentou um coeficiente de determinação próximo de 1 (R-squared = 0.99). Em relação aos resíduos, o efeito de autocorrelação foi pouco significativo (Fig.36, 37 e 38).

Figura 36 – Estimadores e parâmetros do Modelo 2B (ARMA).

Variável dependente: PRE ETANOL  
Método: ARMA  
Amostra: 07/04/2003 – 11/09/2019  
Observações: 853

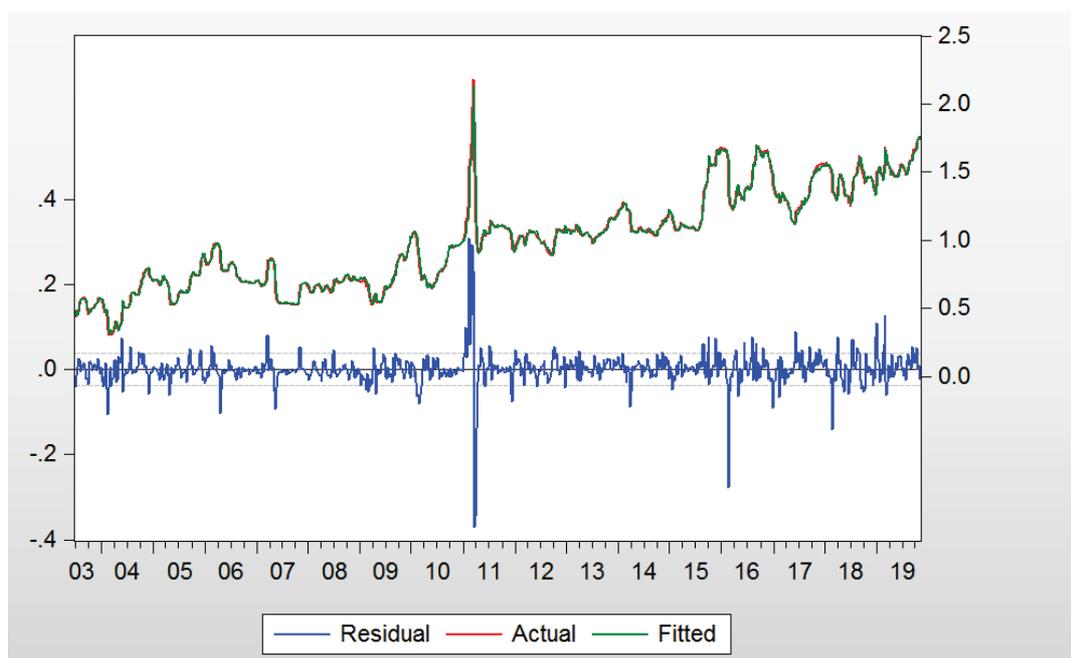
Variável	Coefficientes	Erro padrão	T-estatística	Prob.
C	0.511252	0.114749	4.455403	0.0000
PRE_ACUCAR	0.291079	0.053957	5.394602	0.0000
PRO_CANA	0.199682	0.036013	5.544654	0.0000
AR(1)	0.981269	0.004666	210.3084	0.0000
MA(1)	0.520393	0.011365	45.79111	0.0000
SIGMASQ	0.001052	1.87E-05	56.24569	0.0000

$R^2 = 0.99$

Durbin – Watson Stat. = 1.79

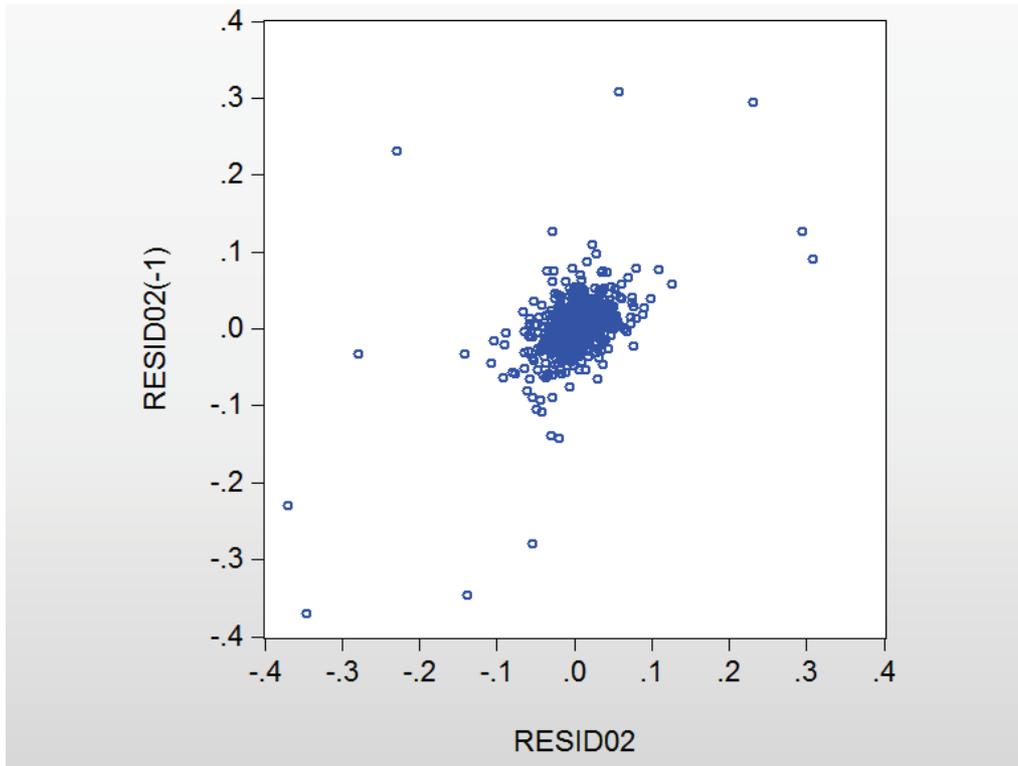
Fonte: autor

Figura 37 – Gráfico dos valores de preços do etanol 1G preditos e observado e dos resíduos do Modelo 2B (ARMA).



Fonte: autor

Figura 38– Gráfico de dispersão dos resíduos e seus valores defasados do Modelo 2B (ARMA).



Fonte: autor

Após a solução da autocorrelação dos resíduos ser encontrada por meio do modelo ARMA(1,1), a heteroscedasticidade dos dados (variâncias diferentes para cada observação) foi testada para o conjunto de valores, a heteroscedasticidade diminui a eficiência dos estimadores da regressão linear, porém não viola o viés da regressão por mínimos quadrados (HERTZ, 1964). O teste realizado é chamado de teste White.

A hipótese nula da homoscedasticidade é rejeitada, por isso, a regressão utilizando o método ARCH (Autoregressive Conditional Heteroscdasticity) foi realizada.

Alguns fatores foram considerados para o Modelo 3 (Fig. 38), um deles foi a componente de tendência das séries, visto que duas variáveis podem apresentar um crescimento ao longo do tempo, mas não necessariamente estão correlacionadas, assim, adicionando uma componente de tendência no modelo, pode-se diminuir o efeito desse possível problema interpretativo. A sazonalidade também foi testada, mas a maioria dos parâmetros não foi estatisticamente

significativo, dando indícios que a série apresenta uma sazonalidade pouco influente.

Figura 39– Estimadores e parâmetros do Modelo 3 (ARCH).

Variável dependente: PRE\_ETANOL

Método: ARCH

Amostra: 07/04/2003 – 11/09/2019

Observações: 853

$Q = C(6) + C(7)*(Q(-1) - C(6) + C(8))*(RESID(-1))^2 - GARCH(-1)$

$GARCH = Q + C(9)*(RESID(-1))^2 - Q(-1) + C(10)*(GARCH(-1) - Q(-1))$

PRE_ACUCAR	0.227391	0.026339	8.633178	0.0000
PRE_PETR	0.123592	0.049895	2.477024	0.0132
@TREND	0.001623	0.000267	6.079442	0.0000
AR(1)	0.994526	0.003306	300.8644	0.0000
MA(1)	0.320632	0.042357	7.569724	0.0000
Variance Equation				
C(6)	1.478178	0.412325	3.584985	0.0003
C(7)	0.999912	4.08E-05	24489.58	0.0000
C(8)	-0.380306	1.438596	-0.264359	0.7915
C(9)	1.295821	1.439317	0.900303	0.3680
C(10)	-0.297516	1.436454	-0.207118	0.8359

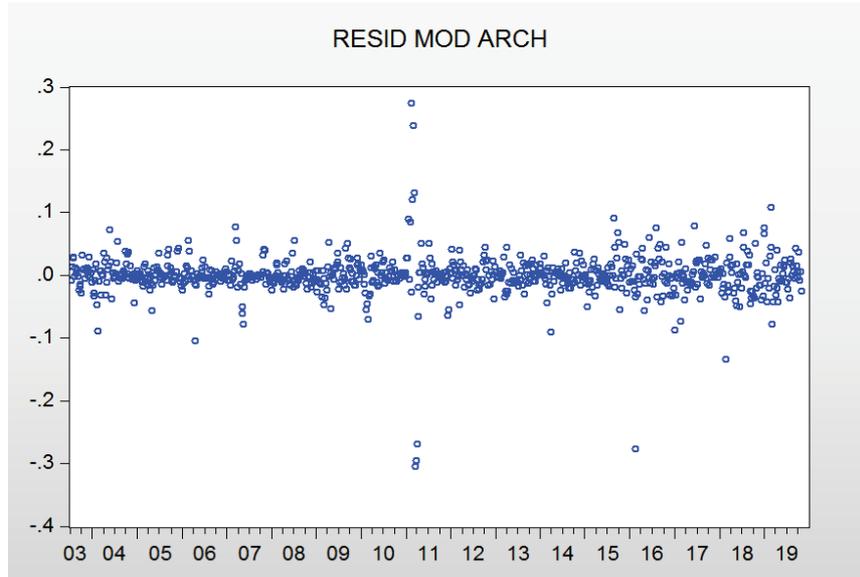
$R^2 = 0.99$

Durbin – Watson Stat. = 1.4

Fonte: autor

O modelo final encontrado foi o Modelo 3 (Fig. 39), seguindo a maior parte dos pressupostos estatísticos de regressão linear, não apresentando autocorrelação e heterocedasticidade significativas entre os resíduos (Fig.39), o modelo pode representar satisfatoriamente a variação do preço de etanol 1G ao longo do período escolhido (07/11/2003 – 11/01/2019).

Figura 40 – Gráfico de dispersão dos resíduos ao longo do tempo.



Fonte: autor

#### 4.2.2 Previsão Preço Etanol 1G utilizando o modelo ARCH

Um novo modelo (Modelo 4) com as mesmas características do Modelo 3 foi estimado considerando o período entre 11/07/2003 até 29/12/2017. Em seguida o modelo foi utilizado para a previsão dos preços semanais de etanol até a data de 20/12/2019 (Fig. 40), os valores foram comparados e o desempenho da previsão foi avaliada (Fig. 42).

Figura 41– Estimadores e parâmetros do Modelo 4 (ARCH).

Variável dependente: PRE\_ETANOL

Método: ARCH

Amostra: 07/11/2003 – 12/29/2017

Observações: 853

$$Q = C(6) + C(7) \cdot (Q(-1) - C(6) + C(8)) \cdot (\text{RESID}(-1))^2 - \text{GARCH}(-1))$$

$$\text{GARCH} = Q + C(9) \cdot (\text{RESID}(-1))^2 - Q(-1) + C(10) \cdot (\text{GARCH}(-1) - Q(-1))$$

Variable	Coefficient	Std. Error	z-Statistic	Prob.
PRE_ACUCAR	0.237261	0.026836	8.841137	0.0000
PRE_PETR	0.179080	0.053063	3.374826	0.0007
@TREND	0.001566	0.000292	5.354770	0.0000
AR(1)	0.994690	0.003665	271.4295	0.0000
MA(1)	0.307752	0.046024	6.686783	0.0000
Variance Equation				
C(6)	1.438389	0.426982	3.368738	0.0008
C(7)	0.999911	4.43E-05	22587.58	0.0000
C(8)	-0.399075	1.727824	-0.230970	0.8173
C(9)	1.297790	1.728225	0.750938	0.4527
C(10)	-0.299372	1.725147	-0.173534	0.8622

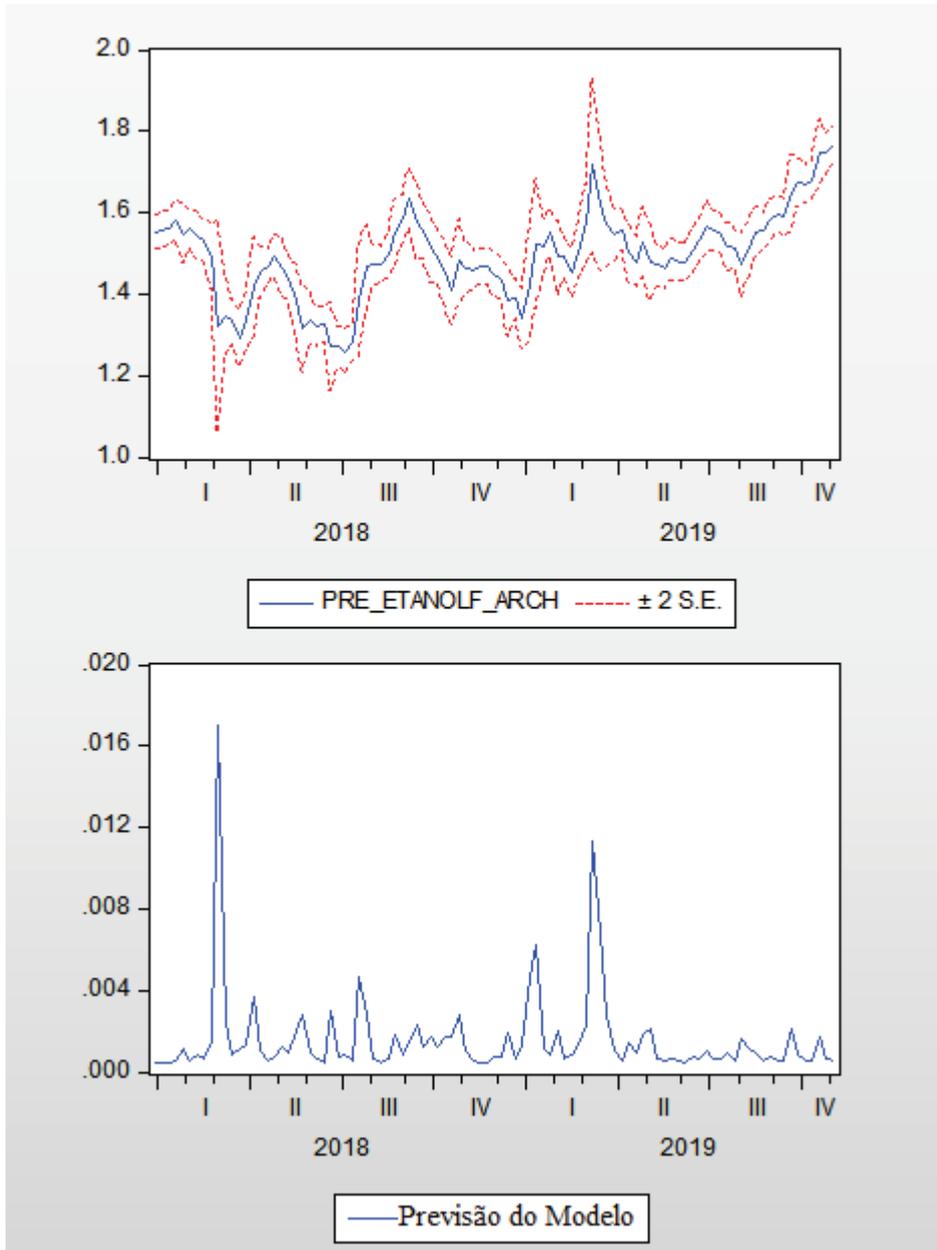
R<sup>2</sup> = 0.99

Durbin – Watson Stat. = 1.34

Fonte: autor

A previsão do período 29/12/2017 – 20/12/2019 foi bem-sucedida, o valor referente à distância proporcional entre a média da série predita e dos valores observados (*Bias Proportion*) é bastante pequeno (0.0033), o mesmo pode ser afirmado para a distância entre as variâncias (0.000007) indicando uma predição satisfatória do modelo para o período considerado (Fig.41).

Figura 42– Gráficos de previsão para o período 29/12/2017 – 01/11/2019 utilizando o Modelo 4.

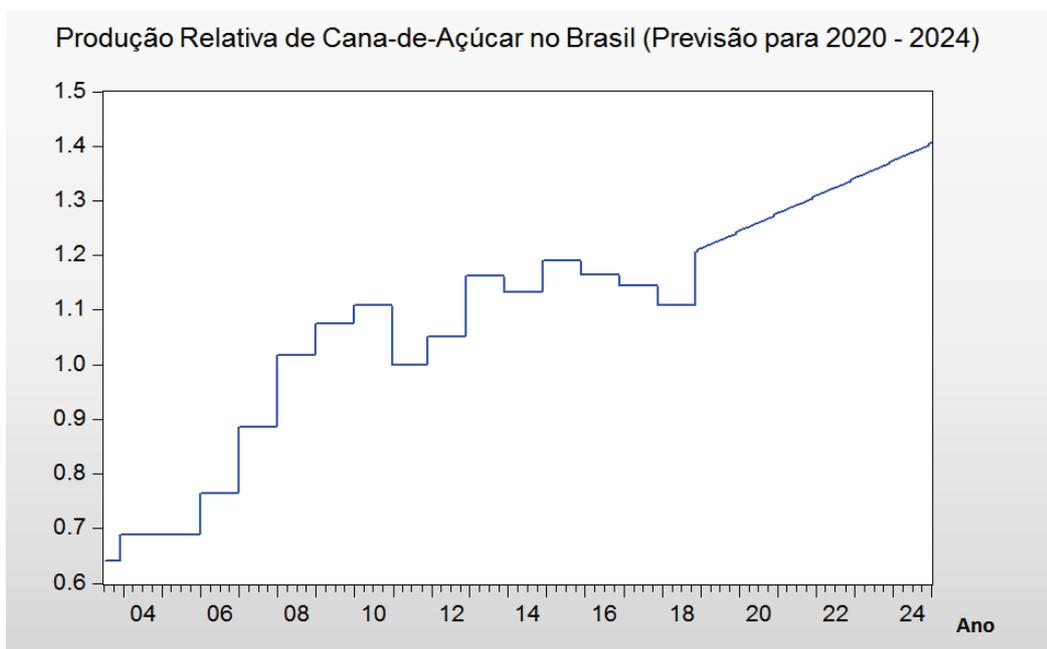


Fonte: autor

O próximo passo para a previsão do preço do etanol no Brasil para o período de 2020 até 2024 foi estimar os parâmetros de modelos lineares para a produção de cana-de-açúcar e para os preços de açúcar e petróleo para o período (Fig. 42, 43 e 44). O modelo utilizou componentes de tendências, sazonalidade (12 períodos), auto regressão e um coeficiente relativo ao erro. Os valores preditos para

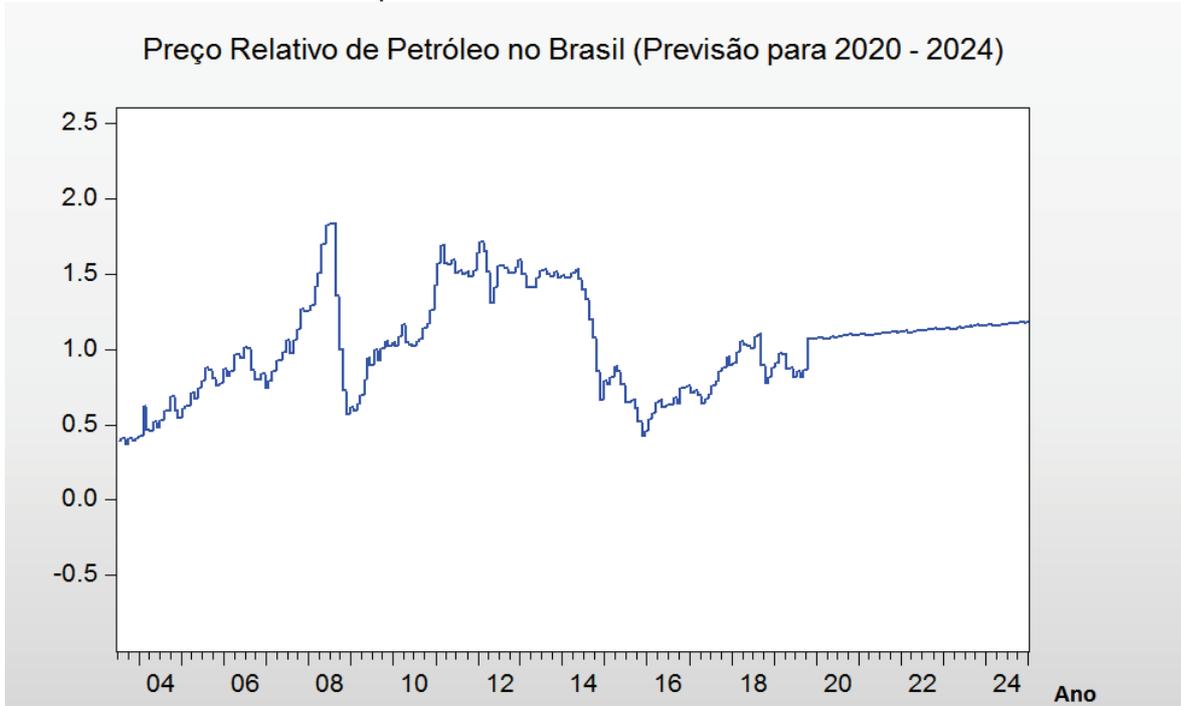
cada variável no período desejado (2020 – 2024) foram utilizados para o modelo de previsão do preço relativo do etanol 1G no mesmo período. O modelo para o preço relativo do etanol utilizou as variáveis independentes: Preço\_Açúcar, Preço\_Petróleo e Produção\_Cana. Nem todos os coeficientes foram estatisticamente significativos, entretanto, para melhor compreensão dos efeitos de cada variável, as três foram consideradas, além dos componentes sazonais (12 períodos), auto regressivos, de médias móveis e de tendência.

Figura 43– Gráficos de previsão para a produção relativa de cana-de-açúcar para o período 2020 – 2024.



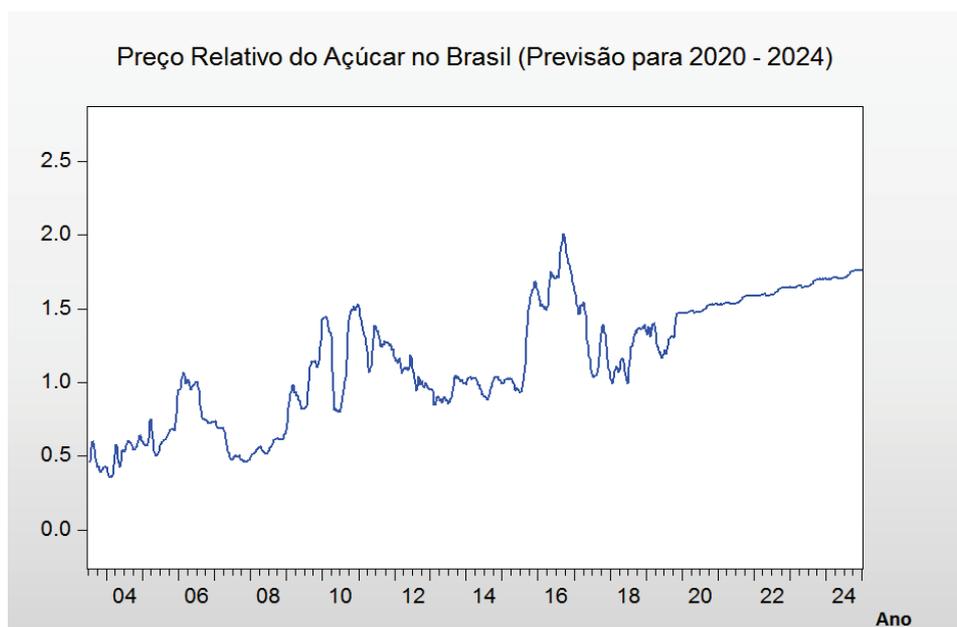
Fonte: autor

Figura 44– Gráficos de previsão para o preço relativo do petróleo para o período 2020 – 2024 no Brasil.



Fonte: autor

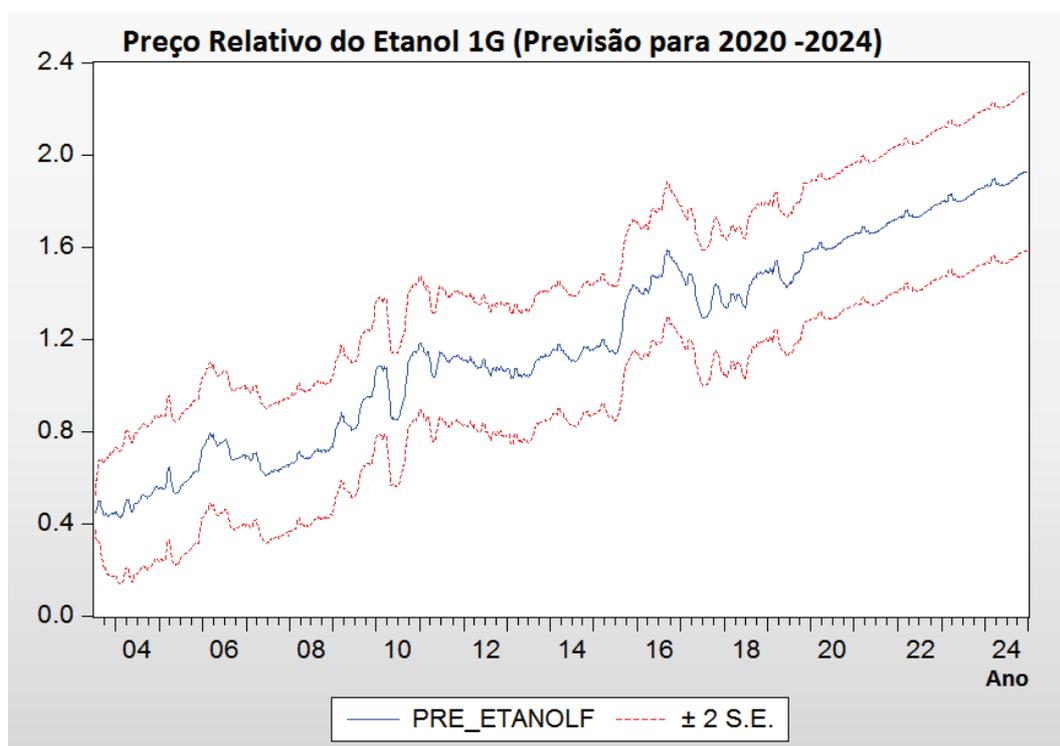
Figura 45– Gráficos de previsão para o preço relativo do açúcar para o período 2020 – 2024 no Brasil.



Fonte: autor

A Figura 44 mostra como o preço do açúcar tende a aumentar até 2024, assim como as figuras 45 e 46, a tendência é de aumento dos preços de petróleo e cana-de-açúcar no Brasil, esses fatores são determinantes para a previsão do preço do etanol através do modelo proposto.

Figura 46– Gráficos de previsão para o preço relativo do etanol 1G para o período 2020 – 2024 no Brasil.



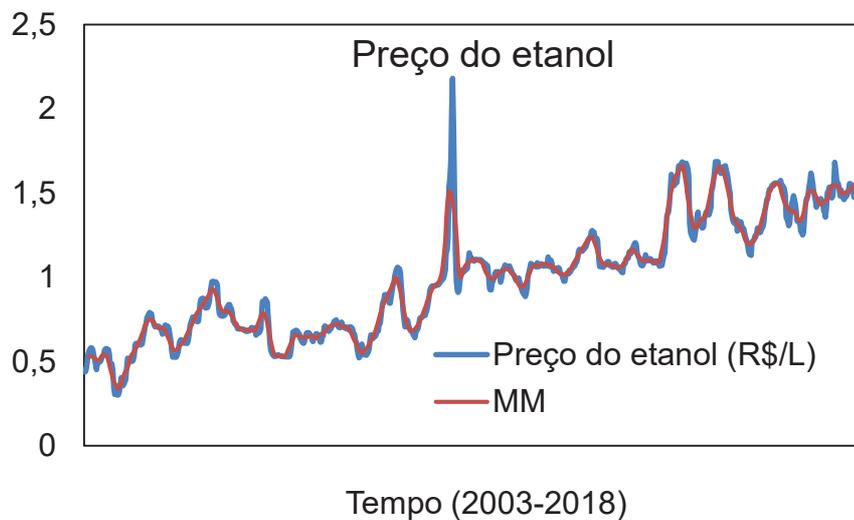
Fonte: autor

O resultado mostra que o modelo apresentou uma boa previsão (Fig. 45), visto que os mesmos parâmetros referentes à série predita e observada apresentaram valores bastante baixos (*Bias Proportion* = 0.00078, *Variance Proportion* = 0.04). O valor encontrado para o etanol 1 G em 2024 foi de 2.38 R\$/L, apresentando um desvio padrão de 7% para mais ou para menos. O referido valor não considera impostos ou frete do produto, o último valor observado (20/12/2019) é de 2.16 R\$/L. Assim, a previsão segundo o modelo proposto é de um aumento de aproximadamente 10% do preço médio do etanol no Brasil até 2024.

### 4.2.3 Modelo Clássico Multiplicativo para séries temporais

Utilizando o modelo clássico multiplicativo, calculou-se as médias móveis centradas utilizando uma periodicidade de 12 (Fig.46).

Figura 47– Gráficos comparativo para o preço relativo do etanol 1G no Brasil utilizando valores observados e médias móveis centradas.



Fonte: autor

Os índices sazonais foram estimados por meio da equação 5.

$$S = Y/Y^*_{MM} \quad (5)$$

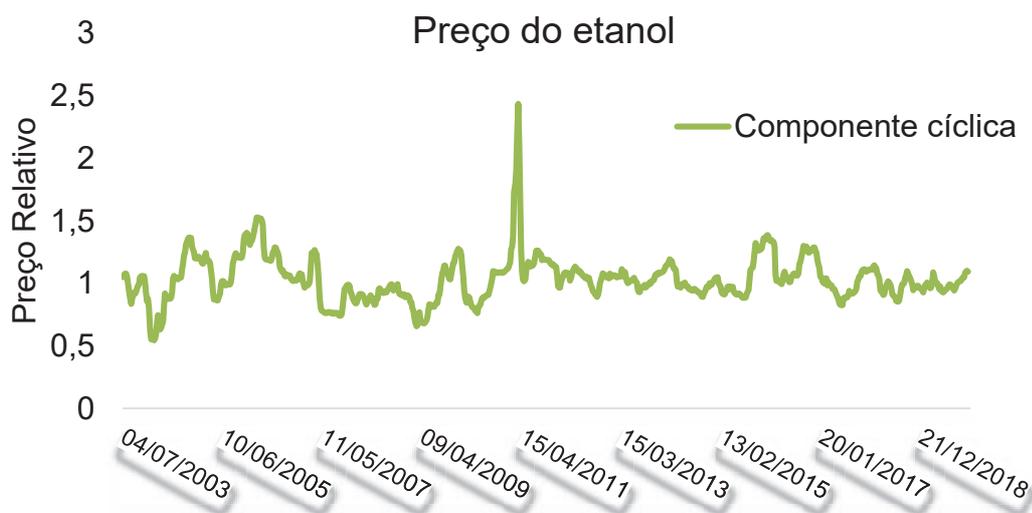
As componentes cíclicas foram estimadas por meio da equação 6.

$$C = Y/(T.S) \quad (6)$$

Tanto as componentes cíclicas, quanto as componentes sazonais foram estimadas através das médias dos valores de cada ciclo ou periodicidade. Estimou-se 12 índices sazonais (1 valor para cada mês) e 2 componentes cíclicas (ciclo de alta e ciclo de baixa). As componentes cíclicas estimadas foram:  $C_{BAIXA} = 0.9125$  e  $C_{ALTA} = 1.097$ , o período dos ciclos de baixa e de alta diminuiu de 2 anos para 1

semestre em média ao longo da série. Esse fato ocorreu principalmente pela melhora no monitoramento dos campos para a produção de cana-de-açúcar (renovação mais frequente), fazendo com que a produção da planta não variasse bruscamente como ocorria quando os ciclos eram maiores (2 anos), fato que refletiu no preço do etanol ao longo dos anos (Fig.47).

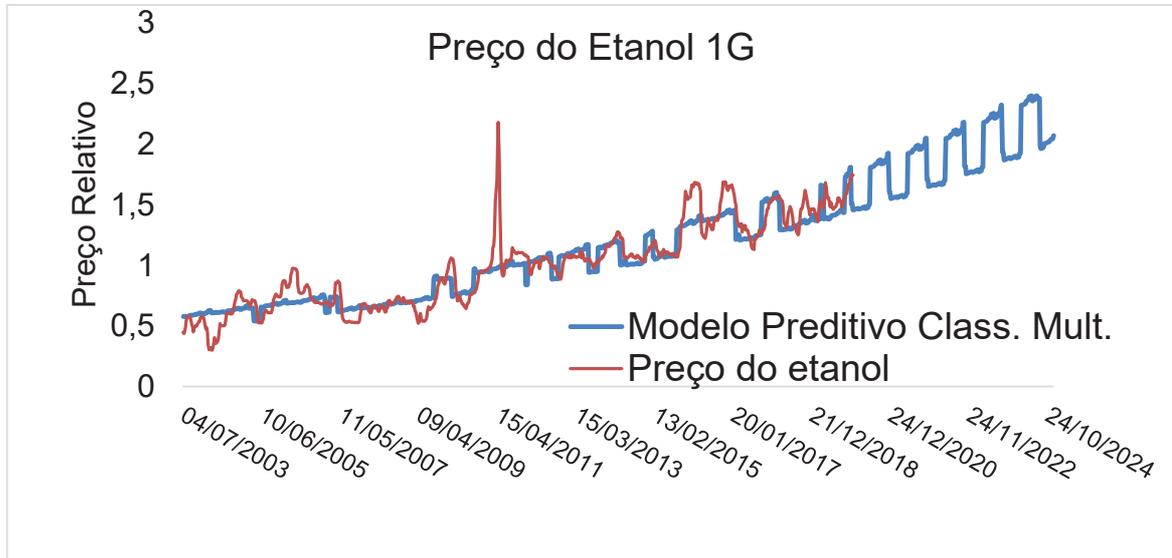
Figura 48– Componente cíclica do preço de etanol 1G no Brasil.



Fonte: autor

Enfim, o Modelo Clássico de Multiplicação foi utilizado para a previsão do preço do etanol 1G no Brasil no período de 2003 até 2024 (Fig. 48.) O valor final predito pelo modelo clássico foi de 2.59 R\$/L (2024), um aumento de 19% comparado ao último valor observado (20/12/2019).

Figura 49– Previsão do Modelo Clássico Multiplicativo para a série de preços do etanol 1 G no Brasil no período de 2003 até 2024.



Fonte: autor

## 5 CONCLUSÃO

O objetivo desta dissertação foi destacar as principais tecnologias relacionadas à produção de etanol lignocelulósico, indicando tendências e prováveis cenários até 2025. O estudo pode orientar investidores, pesquisadores e pessoas que trabalham nessa área. A partir de todos os trabalhos analisados e dos possíveis cenários considerados, os principais pontos destacados são:

- Em relação aos estudos analisados, 54,9% consideraram apenas matéria-prima o componente de custo operacional mais importante, 25,6% consideraram matéria-prima e enzimas e 13,4% apenas enzima (Fig. 19).
- Este trabalho teve 33% dos estudos analisados dos EUA, 18,1% da Suécia, 7,4% do Brasil e 7,4% da Colômbia. (Fig. 13).
- O estudo que obteve o menor preço mínimo de venda de etanol (0,48 \$ / l) utilizou o bambu como principal matéria-prima; esse resultado foi seguido por madeira (0,49 \$ / l) e cachos de frutas vazios (0,49 \$ / l) (Tabela 4).
- A integração do processo de etanol de primeira e segunda geração será economicamente vital.
- Compostos inibidores e consumo de energia são vitais para a eficiência do pré-tratamento.
- O gerenciamento de riscos e o retorno dos investimentos na produção de etanol lignocelulósico é um dos aspectos mais importantes na esfera econômica.
- A refinaria tem grandes potenciais em comparação com a usina de etanol de produção única.
- O conteúdo sólido inicial na solução de mosto é um fator determinante para a eficiência geral da conversão e os resultados.

Portanto, o preço das matérias-primas e das enzimas é o fator mais importante para viabilizar a produção de etanol lignocelulósico e, ainda assim, esse processo é inviável em 95% dos estudos analisados quando não está integrado à produção de etanol de primeira geração, fábrica de celulose, biorrefinarias ou biocombustível.

Em relação aos cenários para 2025 no Brasil, o etanol lignocelulósico apresenta uma tendência de ser igualmente ou até mais viável economicamente que o etanol de primeira geração, visto que o preço do etanol celulósico tende a diminuir consideravelmente com o avanço da curva de aprendizado dos meios produtivos, há muita perspectiva em relação à evolução tecnológica, logística e científica na área, segundo a revista Novacana (2019), o etanol lignocelulósico tende a custar 80% do preço do etanol de primeira geração até 2025. Um ponto bastante relevante para o aumento do preço do etanol 1G é o fato de competir com outros produtos e por estar em um momento de poucas mudanças no setor produtivo. Os modelos que consideraram os valores autorregressivos e o modelo clássico multiplicativo para a série de preços do etanol 1G alcançaram bons resultados, a variável “preço do petróleo” não foi tão significativa para a explicação das variações de preço do etanol, talvez apenas a demanda do biocombustível esteja fortemente atrelada ao preço do petróleo que, por sua vez, não influenciou tanto o preço do biocombustível nos últimos anos, um fato curioso que pode ser fonte de inspiração para os próximos trabalhos, verificar a influência da demanda do etanol no mercado em relação ao seu preço e ao preço do petróleo.

Verificou-se que, no Brasil, a produção de cana-de-açúcar é relativamente importante para estabelecer o preço do biocombustível, as perspectivas para o aumento de produção do etanol lignocelulósico são fortalecidas após a concessão de três benefícios oriundos do Programa Rota 2030, são eles: a aplicação diferenciada do Imposto sobre Produtos Industrializados, isenção do imposto de importação e incentivos para a projetos de pesquisa e desenvolvimento, o programa buscará inserir a indústria automotiva brasileira num mercado mundial que leva em conta uma série de requisitos de sustentabilidade. Nesse contexto, os biocombustíveis serão valorizados.

A previsão foi condizente com as informações da literatura para o preço do etanol em 2025. Há uma grande tendência de aumento (10-20%) em relação ao ano de 2019, assim, o cenário para o crescimento da produção do etanol celulósico no Brasil é otimista e com indicadores de sucesso.

## REFERÊNCIAS

- ADEN, A., & FOUST, T. Technoeconomic analysis of the dilute sulfuric acid and enzymatic hydrolysis process for the conversion of corn stover to ethanol. *Cellulose*, 16(4), 535–545, 2009.
- AMIGUN, B., PETRIE, D., & GÖRGENS, J. *Economic risk assessment of advanced process technologies for bioethanol production in South Africa: Monte Carlo analysis. Renewable Energy*, 36(11), 3178–3186, 2011.
- AMORIM, H. V. et al. *Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(5), 1267–1275, 2011.
- ANDRADE, P. C. R. Estudo da série da taxa de desemprego na região metropolitana de Recife. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 03-18, 2011.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Importações & exportações (metros cúbicos). 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos> > Acesso em: 15 jan. 2019.
- ARANTES, V., & SADDLER, J. N. *Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. Biotechnology for Biofuels*, 4(1), 3. doi:10.1186/1754-6834-4-3, 2011.
- ARNOLD, U., & YILDIZ, Ö. *Economic risk analysis of decentralized renewable energy infrastructures – A Monte Carlo Simulation approach. Renewable Energy*, 77, 227–239, 2015.
- ARORA, R., BEHERA, S., & KUMAR, S. Bioprospecting thermophilic microbes for production of lignocellulosic ethanol; A future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 699-717, 2015.
- BALS, B. et al. Evaluating the impact of ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production. *Bioresource Technology*, 102(2), 1277–1283, 2011.
- BARAL, N. R., & SHAH, A. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover. *Bioresource Technology*, 232, 331–343, 2017.
- BARAL, N. R., & SHAH, A. Techno-economic analysis of cellulose dissolving ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass for fermentable sugars production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(1), 70–88, 2015.
- BASAVARAJ, G. et al. *Assessing viability of bio-ethanol production from sweet sorghum in India. Energy Policy*, 56, 501–508, 2013.

BESSA, L. C. B. A., BATISTA, F. R. M., & MEIRELLES, A. J. A. *Double-effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. Energy, 45(1), 603–612, 2012.*

BOAKYE-BOATEN, N. A., KURKALOVA, L., XIU, S., & SHAHBAZI, A. Techno-economic analysis for the biochemical conversion of *Miscanthus x giganteus* into bioethanol. *Biomass and Bioenergy, 98, 85–94, 2017.*

BORDONAL, R. ET al. *Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. Agronomy for Sustainable Development, 38(2), 2018.*

BOX, G. E. P.; JENKINS, G. M. *Time Series analysis: forecasting and control.* San Francisco: Holden-Day, 1970.

Braden, D. J. et al. *Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid. Green Chemistry, 13(7), 1755, 2011.*

BROWN M.A. et al. *Rev. Energy Environ., 23, 31-39, 1998.*

Canilha, L. et al. *Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation. Journal of Biomedicine and Biotechnology, 2012, 1–15, 2012.*

CANTERO, C., LOPEZ, G., ALVARADO, V., JIMENEZ, R., MORALES, J., & CORONADO, E. *Control Structures Evaluation for a Salt Extractive Distillation Pilot Plant: Application to Bio-Ethanol Dehydration. Energies, 2017.*

CARDONAALZATE, C., & SANCHEZTORO, O. *Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. Energy, 31(13), 2447–2459, 2006.*

CARVALHO-NETTO OV, BRESSIANI JA, SORIANO H, et al. The potential of the energy cane as the main biomass crop for the cellulosic industry. *Chem Biol Technol Agric 2014;1:20.*

CAVKA, A. et al. Techno-economic evaluation of conditioning with sodium sulfite for bioethanol production from softwood. *Bioresource Technology, 196, 129–135, 2015.*

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acessado em: 08/2019.

CHEN, W.-H., LIN, B.-J., HUANG, M.-Y., & CHANG, J.-S. *Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. Bioresource Technology, 184, 314–327, 2015.*

CHIAM, C.-K., & SARBATLY, R. *Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment—A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 74, 27–54, 2013.

CHOVAU, S., DEGRAUWE, D., & VAN DER BRUGGEN, B. Critical analysis of techno-economic estimates for the production cost of lignocellulosic bioethanol. *Renewable and Sustainable Energy*, 2013.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, Acompanhamento da Safra Brasileira, 2018. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/> > Acesso em: 20 nov. 2018.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2009.

COUTINHO, L. G.; FERRAZ, J. C. *Estudo da competitividade da indústria brasileira*. Campinas, São Paulo: Papirus, 1994.

DA SILVA, A. R. G., TORRES ORTEGA, C. E., & RONG, B.-G. Techno-economic analysis of different pretreatment processes for lignocellulosic-based bioethanol production. *Bioresource Technology*, 218, 561–570, 2016.

Demeke, M. M. et al. *Development of a D-xylose fermenting and inhibitor tolerant industrial Saccharomyces cerevisiae strain with high performance in lignocellulose hydrolysates using metabolic and evolutionary engineering. Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 89, 2013.

DI LORENZO, G., PILIDIS, P., WITTON, J., & PROBERT, D. *Monte-Carlo simulation of investment integrity and value for power-plants with carbon-capture. Applied Energy*, 98, 467–478, 2012.

DICKEL, G. D. et al. Índice de produtividade na indústria de laticínios: previsão com base em modelagem de séries temporais. Conference Paper, [S.I.], p.01-12, Aug. 2016.

DIEDERICHS, G. W. et al. Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice. *Bioresource Technology*, 216, 331–339, 2016.

Do, T. X. et al. Hierarchical economic potential approach for techno-economic evaluation of bioethanol production from palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 189, 224–235, 2015.

DOS SANTOS, L. V. et al. *Second-Generation Ethanol: The Need is Becoming a Reality. Industrial Biotechnology*, 12(1), 40–57, 2016.

DOUMPOS, M.; GRIGOROUDIS, E. *Multicriteria decision aid and artificial intelligence: links, theory and applications*. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2013. 368p.

DUQUE, S. H., CARDONA, C. A., & MONCADA, J. Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethanol Production from 10 Agroindustrial Residues in Colombia. *Energy & Fuels*, 29(2), 775–783, 2015.

Edeseyi, M. E. et al. Rethinking sustainable biofuel marketing to titivate commercial interests. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 781–792, 2015.

EPE, *Empresa de Pesquisa Energética* (2018). Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-416/NT04%20PR\\_RecursosEnergeticos%202050.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-416/NT04%20PR_RecursosEnergeticos%202050.pdf)>. Acessado em: 01/2019.

FARACO, V., & HADAR, Y. *The potential of lignocellulosic ethanol production in the Mediterranean Basin. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 252–266. doi:10.1016/j.rser.2010.09.050, 2011.

FASAHATI, P., & LIU, J. J. *Economic, energy, and environmental impacts of alcohol dehydration technology on biofuel production from brown algae. Energy*, 93, 2321–2336, 2015.

FASAHATI, P., WOO, H. C., & LIU, J. J. Industrial-scale bioethanol production from brown algae: Effects of pretreatment processes on plant economics. *Applied Energy*, 139, 175–187, 2015.

FERREIRA, R. DA G., AZZONI, A. R., & FREITAS, S. Techno-economic analysis of the industrial production of a low-cost enzyme using *E. coli*: the case of recombinant  $\beta$ -glucosidase. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1), 2018.

FORNELL, R., BERNTSSON, T., & ÅSBLAD, A. *Process integration study of a kraft pulp mill converted to an ethanol production plant – part B: Techno-economic analysis. Applied Thermal Engineering*, 42, 179–190, 2012.

FRANKÓ, B., GALBE, M., & WALLBERG, O. Bioethanol production from forestry residues: A comparative techno-economic analysis. *Applied Energy*, 184, 727–736, 2016.

GALBE M, ZACCHI G. Simulation of ethanol production processes based on enzymatic hydrolysis of woody biomass. *Comput Chem Eng* 1994;18(Suppl):S687–91.

GATTI, S. *Project finance in theory and practice: designing, structuring, and financing private and public projects*. 2nd ed. Waltham, Ma/San Diego, Ca/London, UK: Elsevier; 2013.

GHOSH, S., CHOWDHURY, R., & BHATTACHARYA, P. Sustainability of cereal straws for the fermentative production of second generation biofuels:

A review of the efficiency and economics of biochemical pretreatment processes. *Applied Energy*, 198, 284–298, 2017.

GNANSOUNOU, E., & DAURIAT, A. Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4980–4991, 2010.

GONZÁLEZ, D., AMIGO, J., & SUÁREZ, F. *Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 238–259, 2017.

GOTTUMUKKALA, L. D., HAIGH, K., & GÖRGENS, J. Trends and advances in conversion of lignocellulosic biomass to biobutanol: Microbes, bioprocesses and industrial viability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 963–973, 2017.

GRESSLER, L. A. *Introdução à Pesquisa: Projetos e relatórios*. 2. Ed. São Paulo: Layola, 2004.

GRISALES DIAZ, V. H., & OLIVAR TOST, G. *Energy efficiency of acetone, butanol, and ethanol (ABE) recovery by heat-integrated distillation. Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41(3), 395–405, 2017.

GRYTA, M., & BARANCEWICZ, M. *Separation of volatile compounds from fermentation broth by membrane distillation. Polish Journal of Chemical Technology*, 13(3), 56–60. doi:10.2478/v10026-011-0038-1, 2011.

Gubicza, K. et al. Techno-economic analysis of ethanol production from sugarcane bagasse using a Liquefaction plus Simultaneous Saccharification and co-Fermentation process. *Bioresource Technology*, 208, 42–48, 2016.

GUDENA, K., RANGAIAH, G. P., & LAKSHMINARAYANAN, S. *HIGEE. Stripper-Membrane System for Decentralized Bioethanol Recovery and Purification. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(12), 4572–4585, 2013.

HAMELINCK, C. N., HOOIJDONK, G. VAN, & FAAIJ, A. P. *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass and Bioenergy*, 28(4), 384–410, 2005.

HAN, J. et al. A lignocellulosic ethanol strategy via nonenzymatic sugar production: Process synthesis and analysis. *Bioresource Technology*, 182, 258–266, 2015.

HARO, P., OLLERO, P., VILLANUEVA PERALES, A. L., & REYES VALLE, C. *Technoeconomic assessment of lignocellulosic ethanol production via DME (dimethyl ether) hydrocarbonylation. Energy*, 44(1), 891–901, 2012.

HE, J., & ZHANG, W. Techno-economic evaluation of thermo-chemical biomass-to-ethanol. *Applied Energy*, 88(4), 1224–1232, 2011.

HERTZ, O. B. *Risk analysis in capital investment. Harvard Business Review*, v. 1, n. 42, p. 95-106, 1964.

HORN, S., VAAJE-KOLSTAD, G., WESTERENG, B., & EIJSINK, V. G. *Novel enzymes for the degradation of cellulose. Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 45. doi:10.1186/1754-6834-5-45, 2012.

HULL, C. J. *Risk Management and Financial Institutions*. 4<sup>a</sup> Ed. Wiley, 2015.

IEA, *Internactional Energy Agency*. Disponível em: < [http://wds.iea.org/wds/pdf/WORLDBAL\\_Documentation.pdf](http://wds.iea.org/wds/pdf/WORLDBAL_Documentation.pdf) >. Acessado em: 01/2019, 2018.

JANSEN, R. A. *Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers*. Nova Jersey: Wiley, 2013.

JIN, M. et al. Toward high solids loading process for lignocellulosic biofuel production at a low cost. *Biotechnology and Bioengineering*, 114(5), 980–989, 2017.

JOELSSON, E., ERDEI, B., GALBE, M., & WALLBERG, O. Techno-economic evaluation of integrated first- and second-generation ethanol production from grain and straw. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), 2016.

JOELSSON, E., WALLBERG, O., & BÖRJESSON, P. Integration potential, resource efficiency and cost of forest-fuel-based biorefineries. *Computers & Chemical Engineering*, 82, 240–258, 2015.

JUNQUEIRA, T. L. et al. Techno-economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 2017.

KAZI, F. K. et al. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel*, 89, S20–S28, 2010.

KHAJEERAM, S., & UNREAN, P. Techno-economic assessment of high-solid simultaneous saccharification and fermentation and economic impacts of yeast consortium and on-site enzyme production technologies. *Energy*, 122, 194–203, 2017.

KHATIWADA, D., LEDUC, S., SILVEIRA, S., & MCCALLUM, I. *Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. Renewable Energy*, 85, 371–386, 2016.

KIM, S., & HAN, J. *A catalytic biofuel production strategy involving separate conversion of hemicellulose and cellulose using 2-sec-butylphenol (SBP) and lignin-derived (LD) alkylphenol solvents. Bioresource Technology*, 204, 1–8, 2016.

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

KLEIN-MARCUSCHAMER, D. et al. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(4), 1083–1087, 2011.

KONDA, N. et al. Understanding cost drivers and economic potential of two variants of ionic liquid pretreatment for cellulosic biofuel production. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 86, 2014.

KUMAR, D., & MURTHY, G. S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. *Biotechnology for Biofuels*, 4(1), 27, 2011.

LEWANDOWICZ, G., BIAŁAS, W., MARCZEWSKI, B., & SZYMANOWSKA, D. *Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 212–219, 2011.

LIMA, E. C. P., VIANA, J. C., LEVINO, N. A., MOTA, C. M. M. *Simulação de Monte Carlo auxiliando a análise de viabilidade econômica de projetos. IV Congresso Nacional de Excelência em gestão, Niterói - RJ, 2008.*

LIMAYEM, A.; RICKE, S.C.; Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Progress in Energy and Combustion Science*. doi:10.1016/j.pecs.2012.03.002, 2012.

LITTLEWOOD, J., GUO, M., BOERJAN, W., & MURPHY, R. J. Bioethanol from poplar: a commercially viable alternative to fossil fuel in the European Union. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 113, 2014.

LITTLEWOOD, J., MURPHY, R. J., & WANG, L. Importance of policy support and feedstock prices on economic feasibility of bioethanol production from wheat straw in the UK. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, 291–300, 2013.

LITTLEWOOD, J., WANG, L., TURNBULL, C., & MURPHY, R. J. Techno-economic potential of bioethanol from bamboo in China. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 173, 2013.

LUO, L., VAN DER VOET, E., & HUPPES, G. Biorefining of lignocellulosic feedstock – Technical, economic and environmental considerations. *Bioresource Technology*, 101(13), 5023–5032, 2010.

MACRELLI, S., GALBE, M., & WALLBERG, O. Effects of production and market factors on ethanol profitability for an integrated first and second generation ethanol plant using the whole sugarcane as feedstock. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 26, 2014.

MACRELLI, S., MOGENSEN, J., & ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 22, 2012.

MAITY, S. K. *Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1427–1445, 2015.

MANDEGARI, M., FARZAD, S., & GÖRGENS, J. F. A new insight into sugarcane biorefineries with fossil fuel co-combustion: Techno-economic analysis and life cycle assessment. *Energy Conversion and Management*, 165, 76–91, 2018.

MASINI, A., & MENICHETTI, E. *The impact of behavioural factors in the renewable energy investment decision making process: Conceptual framework and empirical findings. Energy Policy*, 40, 28–38, 2012.

MELÃO, N.; PIDD, M. A conceptual framework for understanding business processes and business process modelling. *Information Systems Journal*, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 105-129, 2000.

MENON, V., & RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522–550, 2012.

MITTAL, N., BAI, P., SIEPMANN, J. I., DAOUTIDIS, P., & TSAPATSI, M. *Bioethanol enrichment using zeolite membranes: Molecular modeling, conceptual process design and techno-economic analysis. Journal of Membrane Science*, 540, 464–476, 2017.

MONTEIRO, C. A., SANTOS, L. S., WERNER, L. *Simulação De Monte Carlo em Decisão de Investimento para Implantação de Projeto Hospitalar. XXXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, Bento Gonçalves – RS, 2012.

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

MUSSATTO, S. I. *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. 1. Ed. 2016.

NAGY, E., MIZSEY, P., HANCSÓK, J., BOLDYRYEV, S., & VARBANOV, P. Analysis of energy saving by combination of distillation and pervaporation for biofuel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 86–94. doi:10.1016/j.cep.2015.10.010, 2015.

NAZLIOGLU, S., & SOYTAS, U. *Oil price, agricultural commodity prices, and the dollar: A panel cointegration and causality analysis. Energy Economics*, 34(4), 1098–1104, 2012.

OLESKOWICZ-POPIEL, P., KLEIN-MARCUSCHAMER, D., SIMMONS, B. A., & BLANCH, H. W. Lignocellulosic ethanol production without enzymes – Technoeconomic analysis of ionic liquid pretreatment followed by acidolysis. *Bioresource Technology*, 158, 294–299, 2014.

OLOFSSON, J., BARTA, Z., BÖRJESSON, P., & WALLBERG, O. Integrating enzyme fermentation in lignocellulosic ethanol production: life-cycle assessment and techno-economic analysis. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 2017.

PAO, M. L. *Concepts of information retrieval*. Englewood, Colorado: Libraries Unlimited, Inc., 1989. 285 p.

PATEL, M., ZHANG, X., & KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486–1499, 2016.

PATRA, A. et al. An adaptive local linear optimized radial basis functional neural network model for financial time series prediction. *Neural Computing and Applications*, V.28, p.101-110, Jan. 2017.

PETROVA, P., & IVANOVA, V. *Perspectives for the Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials. Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 24(sup1), 529–546, 2010.

PICCOLO, C., & BEZZO, F. *A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. Biomass and Bioenergy*, 33(3), 478–491, 2009.

PORTER, M. *Competitive strategy: techniques for analyzing industries and competitors*. New York: Free Press, 1980.

PORZIO, G. F., et al. Modelling lignocellulosic bioethanol from poplar: estimation of the level of processintegration, yield and potential for co-products. *Journal of Cleaner Production*.doi:10.1016/j.jclepro.2012.01.028, 2012.

POURHASHEM, G., ADLER, P. R., MCALOON, A. J., & SPATARI, S. *Cost and greenhouse gas emission tradeoffs of alternative uses of lignin for second generation ethanol. Environmental Research Letters*, 8(2), 025021, 2013.

PRADO, F. L. *Metodologia de projetos*. São Paulo: Saraiva, 2011.

PRADO, F. L. Complexidade e Metodologia de Projetos: Melhorando a Prática Docente em Cursos de Graduação Tecnológica. Tese (Doutorado em Educação e Currículo)- Universidade Católica de São Paulo, 2007.

PREÇO, 2016. Disponível em:  
<<http://precosbiocombustiveis.blogspot.com/2016/06/etanol> > Acesso em:  
15 jan. 2019.

QIU, X. et al. Empirical mode decomposition based ensemble deep learning for load demand time series forecasting. Elsevier, Applied Soft Computing, v.54, p. 246-255, May 2017.

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, 139, 300–307, 2013.

RAJENDRAN, K., & MURTHY, G. S. How does technology pathway choice influence economic viability and environmental impacts of lignocellulosic biorefineries? Biotechnology for Biofuels, 10(1), 2017.

RENOVABIO: Etanol vai começar novo ciclo de crescimento no Brasil Especiais. Revista Nova Cana, São Paulo, 2018.

RINCÓN, L. E., MONCADA, J., & CARDONA, C. A. Analysis of potential technological schemes for the development of oil palm industry in Colombia: A biorefinery point of view. Industrial Crops and Products, 52, 457–465, 2014.

ROSALES-CALDERON, O. et al. Enzyme Recycling by Adsorption during Hydrolysis of Oxygen-Delignified Wheat Straw. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(11), 9701–9708, 2017.

ROY, P. et al. A techno-economic and environmental evaluation of the life cycle of bioethanol produced from rice straw by RT-CaCCO process. Biomass and Bioenergy, 37, 188–195, 2012.

SALLES, R. et al. A Framework for benchmarking machine learning methods using linear models for univariate time series prediction. International Joint Conference on Neural Networks, IEEE, p.978-5090, AK, USA, May 2017.

SANTOS, C. I. et al. A. Integrated 1st and 2nd generation sugarcane bio-refinery for jet fuel production in Brazil: Techno-economic and greenhouse gas emissions assessment. Renewable Energy, 129, 733–747, 2018.

SANTOS, J. A.; PARRA FILHO, D. Metodologia científica. 2. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SASSNER, P., GALBE, M., & ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. Biomass and Bioenergy, 32(5), 422–430, 2018.

SCHUSTER, B. G., & CHINN, M. S. *Consolidated Bioprocessing of Lignocellulosic Feedstocks for Ethanol Fuel Production. BioEnergy Research*, 6(2), 416–435. doi:10.1007/s12155-012-9278-z, 2012.

SERRA, T. *Time-series econometric analyses of biofuel-related price volatility. Agricultural Economics*, 44(s1), 53–62, 2013.

SHAFIEI, M. et al. Techno-economical study of ethanol and biogas from spruce wood by NMMO-pretreatment and rapid fermentation and digestion. *Bioresource Technology*, 102(17), 7879–7886, 2011.

SIEVERS, D. A. et al. A low-cost solid–liquid separation process for enzymatically hydrolyzed corn stover slurries. *Bioresource Technology*, 187, 37–42, 2015.

STEPHEN, J. D. et al. Lignocellulosic ethanol production from woody biomass: The impact of facility siting on competitiveness. *Energy Policy*, 59, 329–340, 2013.

STEPHEN, J. D. et al. Will second-generation ethanol be able to compete with first-generation ethanol? Opportunities for cost reduction. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(2), 159–176. doi:10.1002/bbb.331, 2011.

SUN, F. F. et al. *Accessory enzymes influence cellulase hydrolysis of the model substrate and the realistic lignocellulosic biomass. Enzyme and Microbial Technology*, 79-80, 42–48, 2015.

SVENSSON, E. et al. The effect of high solids loading in ethanol production integrated with a pulp mill. *Chemical Engineering Research and Design*, 111, 387–402, 2016.

TEGHAMMAR, A. et al. Techno-economic study of NMMO pretreatment and biogas production from forest residues. *Applied Energy*, 116, 125–133, 2014.

THILAKARATNE, R. et al. *Mild catalytic pyrolysis of biomass for production of transportation fuels: a techno-economic analysis. Green Chem.*, 16(2), 627–636, 2014.

THOMAS, N. et al. *Membrane distillation research & implementation: Lessons from the past five decades. Separation and Purification Technology*, 189, 108–127, 2017.

TREINTA, F. T. et al. Methodology of bibliographical research using multicriteria decision-making methods. *Prod., São Paulo*, v. 24, n. 3, p. 508–520, Sept. 2014.

UDOP, 2019.

Disponível em: <<https://www.udop.com.br/index.php?item=alcool>> Acesso em: 20 setembro. 2019.

UNREAN, P., & KHAJEERAM, S. *Optimization and techno-economic assessment of high-solid fed-batch saccharification and ethanol fermentation by Scheffersomyces stipitis and Saccharomyces cerevisiae consortium. Renewable Energy*, 99, 1062–1072, 2016.

VANTI, N. Da bibliometria à webometria: uma exploração conceitual dos mecanismos utilizados para medir o registro da informação e a difusão do conhecimento. *Ciência da Informação*, v. 31, n. 2, p. 152-162, maio/ago. 2002.

VICARI, K. J. et al. Uncertainty in techno-economic estimates of cellulosic ethanol production due to experimental measurement uncertainty. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 23, 2012.

VILLANUEVA PERALES, A. L. et al. *Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. Energy*, 36(7), 4097–4108, 2011.

WALTER, A., GALDOS, M. V., SCARPARE, F. V., LEAL, M. R. L. V., SEABRA, J. E. A., DA CUNHA, M. P. *Brazilian sugarcane ethanol: developments so far and challenges for the future. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(1), 70–92, 2013.

WÜSTENHAGEN, R., & MENICHETTI, E. *Strategic choices for renewable energy investment: Conceptual framework and opportunities for further research. Energy Policy*, 40, 1–10, 2012.

YANG, M., & ROSENTRATER, K. A. Techno-economic analysis (TEA) of low-moisture anhydrous ammonia (LMAA) pretreatment method for corn stover. *Industrial Crops and Products*, 76, 55–61, 2015.

YAO, G., STAPLES, M. D., MALINA, R., & TYNER, W. E. Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 2017.

ZABED, H., SAHU, J. N., BOYCE, A. N., & FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 751–774, 2016.

ZHANG, K., PEI, Z., & WANG, D. *Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. Bioresource Technology*, 199, 21–33, 2016.

ZHANG, L., WANG, Y., CHENG, L.-H., XU, X., & CHEN, H. *Concentration of lignocellulosic hydrolyzates by solar membrane distillation. Bioresource Technology*, 123, 382–385, 2012.