

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Guilherme Silva Menezes

**Estudo de potenciais aplicações relatadas de biorrefinarias como alternativa
sustentável para geração de energia e bioprodutos**

Lorena

2019

Guilherme Silva Menezes

Estudo de potenciais aplicações relatadas de biorrefinarias como alternativa sustentável para geração de energia e bioprodutos

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Jayne Carlos de Souza Barbosa

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Menezes, Guilherme Silva

Estudo de potenciais aplicações relatadas de
biorrefinarias como alternativa sustentável para
geração de energia e bioprodutos / Guilherme Silva
Menezes; orientadora Jayne Carlos de Souza Barbosa.
Lorena, 2019.
51 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2019

1. Biorrefinaria. 2. Biocombustíveis. 3.
Biomassas. I. Título. II. Barbosa, Jayne Carlos de
Souza, orient.

RESUMO

MENEZES, G. S.; Estudo de potenciais aplicações relatadas de biorrefinarias como alternativa sustentável para geração de energia e bioprodutos. 2019. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

A preocupação com substituição da matriz energética por fontes renováveis, alinhada à desenfreada geração de resíduos, gera a necessidade de desenvolvimento de processos integrados em uma plataforma de obtenção de diferentes produtos com aproveitamento de resíduos. Neste contexto, as biorrefinarias se destacam por apresentarem um conceito de produção englobando os princípios da sustentabilidade, que estabelece processos economicamente viáveis, socialmente justos e ecologicamente corretos. As biorrefinarias integradas podem ser classificadas de acordo com suas matérias-primas. Englobando a utilização de biomassas contendo principalmente açúcares, amido ou lipídios. Analogamente às refinarias de petróleo, geram uma ampla diversidade de produtos, com destaque para os biocombustíveis, principal composto obtido. A valorização de resíduos, como materiais lignocelulósicos, se destaca como uma das principais vertentes dentro dos processos de biorrefinarias. Os estudos publicados na literatura indicam que a implementação à nível industrial de biorrefinarias baseia-se principalmente na capacidade de integração de processos, materiais e produtos, com destaque para integração da indústria de cana-de-açúcar e seus resíduos devido ao contexto brasileiro. Uma alternativa que também vem se destacando nos últimos anos é a aplicação de biomassa de algas e microalgas para aumentar a capacidade de integração e o portfólio de bioprodutos gerados. Desta forma, foi possível concluir que a abordagem industrial de biorrefinarias é uma solução viável para os desafios energético e sustentáveis, porém ainda precisa de mais estudos para definir os processos mais robustos e eficazes para serem aplicados.

Palavras-chave: biorrefinaria; biocombustíveis; biomassas.

ABSTRACT

MENEZES, G. S.; Study of reported potentials applications of biorefineries as a sustainable alternative for power generation and bioproducts. 2019. 51 p. Undergraduate final work. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

The concern with replacing the energy matrix with renewable sources, in line with the unbridled generation of waste, indicate the need to develop integrated processes in a platform to obtain different products with waste valorization. In this context, biorefineries stand out for presenting a production concept encompassing the principles of sustainability, which establishes economically viable, socially fair and ecologically correct processes. Integrated biorefineries can be classified according to their raw materials, encompassing the use of biomasses containing mainly sugars, starch or lipids, and similarly to oil refineries, generate a wide diversity of products, especially biofuels, the main compound obtained. The recovery of waste as lignocellulosic materials stands out as one of the main aspects within biorefineries processes. Studies published in the literature indicate that the implementation of industrial level of biorefineries is based mainly on the capacity of integration of all processes, materials and products, with emphasis on the integration of the sugarcane industry and its residues due to the Brazilian context. An alternative that has also stood out in recent years is the application of algae and microalgae biomass to increase the integration capacity and the portfolio of generated bioproducts. Thus, it can be concluded that the industrial approach to biorefineries is a viable solution to energy and sustainable challenges, but further studies are needed to define the most robust and effective processes to be applied.

Keywords: biorefinery; biofuels; biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Etanol no Brasil nos últimos anos	11
Figura 2 - Estrutura da celulose	14
Figura 3 - Precursores da lignina	14
Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel	17
Figura 5-Fluxograma de resultados	20
Figura 6-Resgate de artigos a partir da busca por “biorefinery” na base de dados Web of Science	21
Figura 7-Fluxogramas da produção de etanol.....	23
Figura 8-Integração dos resíduos lignocelulósicos às usinas de 1ª geração	28
Figura 9-Fluxograma de sistema otimizado de biorrefinaria.....	37
Figura 10-Modelo proposto de integração e geração de produtos em uma biorrefinaria baseada em biomassa de algas	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição lignocelulósica típica de algumas biomassas vegetais.	13
Tabela 2- Principais espécies de microalgas descritas na literatura para produção de lipídios com aplicação na síntese de biodiesel.....	16
Tabela 3-Matérias-primas com potencial de aplicação na produção de biodiesel.....	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo geral.....	10
2.2 Objetivos específicos	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Matérias-primas para produção de biocombustíveis e bioprodutos	11
3.1.1 Primeira geração.....	11
3.1.2. Resíduos agroindustriais	12
3.1.3 Materiais lignocelulósicos.....	12
3.1.4 Microalgas e óleos microbianos.....	15
3.2 Produtos	16
3.2.1 Biocombustíveis.....	16
3.2.2 Bioprodutos	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
5. RESULTADOS.....	20
5.1 Panorama atual das pesquisas envolvendo biorefinarias.....	20
5.2 Etanol de primeira geração.....	21
5.2.1 Processamento em via seca	24
5.2.2 Processamento em via úmida	24
5.2.3 Produção de etanol a partir de açúcares	25
5.3 Etanol de 2ª Geração	25
5.4 Integração dos resíduos lignocelulósicos às usinas de 1ª geração.....	27
5.5 Valorização de resíduos relacionados a instalações de etanol de 1ª geração	29
5.5.1 Digestão anaeróbica para produção de biogás	29
5.5.2 Utilização do CO ₂ para produção de sais	31
5.5.3 Levedura seca e ração animal.....	31
5.5.4 Bagaço.....	32
5.6 Biodiesel.....	33
5.7 Biorrefinarias baseadas em algas	36
6. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias para a viabilização de fontes de energia renováveis é de necessidade premente, considerando o aumento da demanda mundial de energia, a dependência dos combustíveis fósseis e a preocupação com as mudanças climáticas globais (DE BHOWMICK et al., 2018). Para tal, é necessária uma transição econômica baseada em recursos renováveis, com participação de diversos setores produtivos da sociedade. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de biorrefinarias integradas parece atender de forma satisfatória a todos os princípios da sustentabilidade, que estabelece processos economicamente viáveis, socialmente justos e ecologicamente corretos (MENON; RAO, 2012).

O conceito de biorrefinaria está associado ao aproveitamento integral de biomassas vegetais, com mínima geração de resíduos e sustentabilidade energética. Análoga às refinarias de petróleo, a biorrefinaria é uma instalação industrial capaz de processar matéria prima vegetal integralmente, produzindo combustíveis, energia e produtos com maior valor agregado (DAHIYA et al., 2018). A agricultura tem grande participação na atividade econômica brasileira e este cenário favorece o desenvolvimento de biorrefinarias, uma vez que, além do processamento tradicional dos produtos agrícolas, os resíduos gerados podem ser convertidos em combustíveis, energia e produtos, aumentando, assim, o valor agregado à matéria prima e reduzindo a geração de resíduos sólidos (NIZAMI et al., 2017).

Tradicionalmente, o modelo de biorrefinarias proposto por diversos autores é baseado nas plantas industriais que processam madeira para a produção de papel e celulose. Nestas instalações, a madeira - composta principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina - sofre um processo de cocção alcalina que promove a deslignificação e consequente obtenção de um material fibroso e altamente resistente denominado polpa celulósica. A lignina extraída no processo possui um elevado poder calorífico e é utilizada para a geração de energia na planta. Em termos energéticos, o processo é autossustentável e ocorre o aproveitamento integral da matéria prima. Contudo, a redução da emissão de gases derivados de enxofre, como a metilmercaptana, ainda é um dos desafios para a otimização desses processos (HUANG et al., 2008).

O Brasil é um grande produtor de cana-de-açúcar. Na safra 2017-2018 foram processadas cerca de 641 milhões de toneladas de cana, que produziram 27 milhões de m³

de etanol e 38 milhões de toneladas de açúcar (UNICADATA, 2019). Do processamento da cana, os principais subprodutos são o bagaço e a palha, que representam cerca de 28% em base seca do material. Nas últimas décadas, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido do processamento do bagaço e da palha para obtenção de açúcares fermentescíveis e, conseqüentemente, etanol de segunda geração. Nestes trabalhos, os processos são baseados nos tratamentos da indústria de papel e celulose, visando a separação das frações lignocelulósicas e a hidrólise ácida ou enzimática da celulose para produzir B-D-Glicose. Além disso, a lignina extraída nestes tratamentos pode ser utilizada para geração de energia do processo, bem como para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como lignossulfonatos, vanilina, ácido vanílico e ácido ferúlico e matérias-primas para resinas fenólicas (SCHUTYSER et al., 2018). A obtenção de etanol de segunda geração promove um aumento na produção deste combustível sem a necessidade de aumentar a área de cultivo de cana, atendendo à crescente demanda energética e valorizando a matéria prima.

Além da cana, o Brasil é um dos grandes produtores mundiais de oleaginosas, que são processadas para obtenção de óleos vegetais e outros produtos, como proteína e farelo para ração animal. No contexto da biorrefinaria, as matérias-primas oleaginosas podem produzir biodiesel a partir de processos químicos ou enzimáticos de transesterificação, além de glicerol e outros produtos (MANAF et al., 2019). Além disso, o processamento agroindustrial dessas matérias-primas gera grandes montantes de resíduos sólidos, como cascas, palhas e outros materiais lignocelulósicos. Estes resíduos podem ser processados da mesma forma que os resíduos da cana para obtenção de etanol de segunda geração, mas também podem, por meio de conversão pirolítica, produzir bio-óleo, gás de síntese e carvão vegetal (DE BHOWMICK et al., 2018).

Nos últimos anos, diversos estudos sobre o cultivo de algas e microalgas para obtenção de combustíveis têm sido desenvolvidos (COH et al., 2019; KLEIN et al., 2018; ALAM et al., 2012). As microalgas são capazes de metabolizar CO₂ e inúmeros resíduos agroindustriais e produzem grandes quantidades de biomassa rica em ácidos graxos, proteínas e carboidratos. A biomassa algal pode ser processada no contexto da biorrefinaria para produzir biocombustíveis e bioprodutos de terceira geração como ração animal e pigmentos (CHEW et al., 2017; TRIVEDI et al., 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Apresentar o panorama atual das pesquisas sobre biorrefinarias, de modo a evidenciar seu potencial como alternativa sustentável na produção de energia, bioprodutos e melhor gestão de resíduos.

2.2 Objetivos específicos

- Revisar sobre desenvolvimento de biorrefinarias, com foco na utilização de matérias primas disponíveis no cenário brasileiro.
- Mostrar os principais processos que visam ampliar o uso da biomassa, contribuindo para o conceito de aproveitamento integral de matérias-primas de biorrefinarias.
- Analisar as potencialidades das alternativas para a consolidação do aproveitamento integral de matérias-primas de biorrefinarias pela indústria.
- Discutir desafios das alternativas para a consolidação do aproveitamento integral de matérias-primas de biorrefinarias pela indústria.

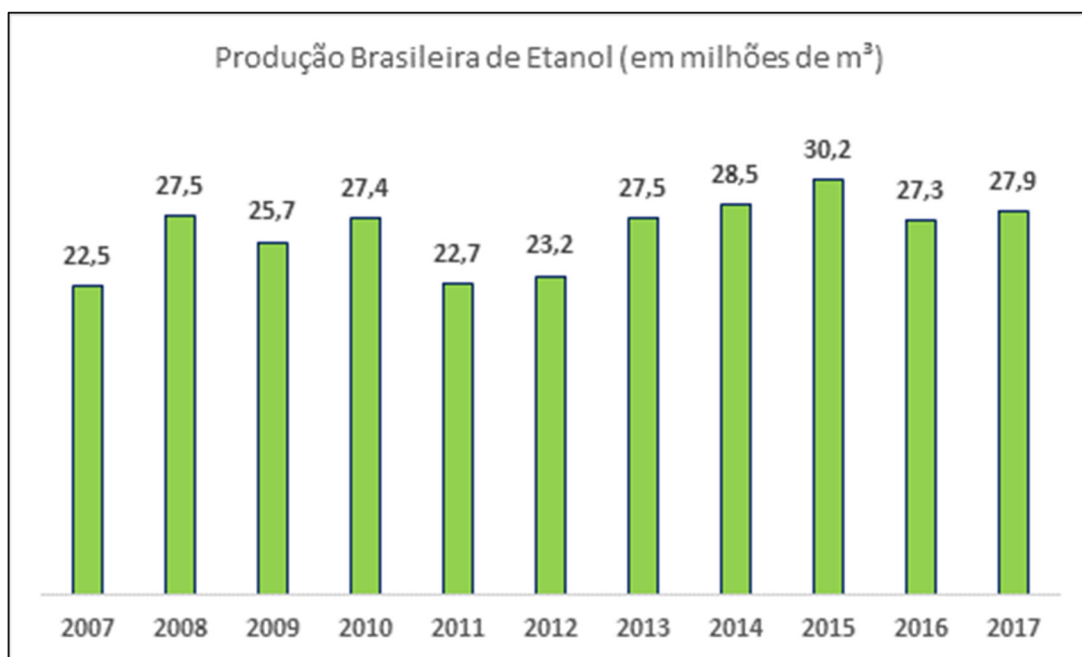
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matérias-primas para produção de biocombustíveis e bioprodutos

3.1.1 Primeira geração

Em países como o Brasil, o uso de matérias-primas renováveis para geração de energia já é uma realidade. A produção de etanol combustível a partir de cana-de-açúcar alcança grandes proporções há décadas, chegando a 27,9 milhões de m³ de etanol produzido pelo país em 2017 (UNICADATA, 2019), como pode ser visto no gráfico da Figura 1. Devido à sua consolidação industrial, este processo muitas vezes é considerado como base principal no conceito de uma biorrefinaria. Logo, as matérias-primas da produção de etanol foram as primeiras consideradas para o desenvolvimento de biorrefinarias.

Figura 1 - Produção de Etanol no Brasil nos últimos anos



Fonte: Adaptado de UNICADATA, 2019.

As matérias-primas de 1^a geração são aquelas que podem ser destinadas para a produção de alimentos, como as biomassas baseadas em açúcares, amido e lipídios (como cana-de-açúcar, milho e soja). No Brasil, aproximadamente 70% do biodiesel produzido é oriundo do óleo de soja, seguido de sebo bovino e óleo de algodão (ANP, 2019). O elevado potencial da agricultura brasileira alinhado à sua extensa área territorial tornam esta classe

de materiais uma solução imediata essencial na transição da matriz energética para alternativas renováveis.

Os processos industriais de produção de biocombustíveis e outros produtos derivados dos materiais de 1ª geração possuem rotas bem estabelecidas, porém a tendência de crescimento da demanda por bens de consumo, sobretudo de energia, gera a preocupação com a iminente competição com a cadeia alimentícia, elevando o preço dos alimentos e podendo gerar uma crise global. Desta forma, matérias-primas não comestíveis se destacam para aplicação em biorrefinarias (GHATAK, 2011).

3.1.2. Resíduos agroindustriais

Buscando atender ao conceito de biorrefinaria que inclui a geração mínima de resíduos por meio do aproveitamento e valorização, diversos subprodutos e resíduos agroindustriais podem ser utilizados como matéria prima de processos químicos e físicos capazes de gerar produtos de elevado valor agregado. Os resíduos orgânicos gerados dependem do tipo e origem da biomassa, e podem incluir desde materiais lignocelulósicos a resíduos de indústrias de alimentos (geralmente com elevados teores amiláceos e/ou lipídicos) (YANG et al., 2015).

A elevada produção agrícola nacional acarreta a geração de toneladas de resíduos que geralmente são descartados nas plantações ou em alguns casos são queimados e aproveitados para a geração de energia, como feito com a palha e o bagaço de cana-de-açúcar na maior parte das refinarias de etanol. Entretanto, boa parte destes materiais acaba sendo desperdiçada, e a obtenção de produtos com maior valor agregado a partir destes resíduos pode incorporar vantagens econômicas fundamentais para o estabelecimento e viabilidade de biorrefinarias (RAMOS et al., 2016).

Devido à grande quantidade de resíduos lignocelulósicos gerados e seu potencial ainda pouco explorado, será dado um melhor enfoque nestes resíduos no item 3.1.3.

3.1.3 Materiais lignocelulósicos

As biomassas vegetais apresentam como constituintes principais a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Por este motivo, estes materiais são chamados de lignocelulósicos. Os constituintes estão dispostos em diferentes quantidades na célula vegetal e cada biomassa apresenta teores específicos de cada uma das frações. A celulose e as hemiceluloses predominam na parede celular e a lignina se distribui por toda a

estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média (FENGEL; WEGENER, 1989). A composição lignocelulósica típica de algumas biomassas, descritas na literatura, está discriminada na Tabela 1.

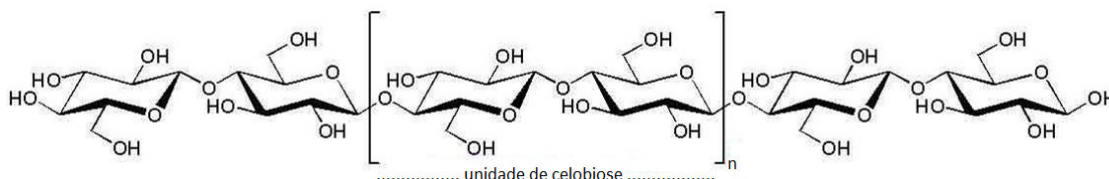
Tabela 1- Composição lignocelulósica típica de algumas biomassas vegetais.

Biomassa	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)
Algodão	87.5	17.1	0.0
Eucalipto	52.7	15.4	31.9
Pinho	48.1	23.5	28.4
Capim Elefante	31.5	34.3	34.2
Semente de Girassol	56.5	28.0	15.5
Palha de arroz	52.3	32.8	14.9
Casca de côco	52.2	28.4	19.4
Palha de milho	47.4	30.3	22.3
Palha de trigo	44.5	33.2	22.3
Jornal	45.6	31.3	23.1
Bagaço de cana	47.4	29.1	23.5
Resíduo de chá	33.3	23.2	43.5

Fonte: García et al., 2016.

A celulose é o principal constituinte estrutural na célula vegetal. Compreende um polímero linear formado por unidades de glicose, principal monossacarídeo utilizado por microrganismos na fermentação, considerado uma fonte de carbono universal. O monômero da celulose é chamado de celobiose, composto por duas unidades de β -D-glicose ligadas por ligações do tipo éter $\beta(1,4)$, como mostra a Figura 2. Em geral, a celulose apresenta um grau de polimerização muito alto, podendo atingir valores superiores a 15000 resíduos em uma única cadeia (ADEKUNLE et al., 2016).

Figura 2 - Estrutura da celulose

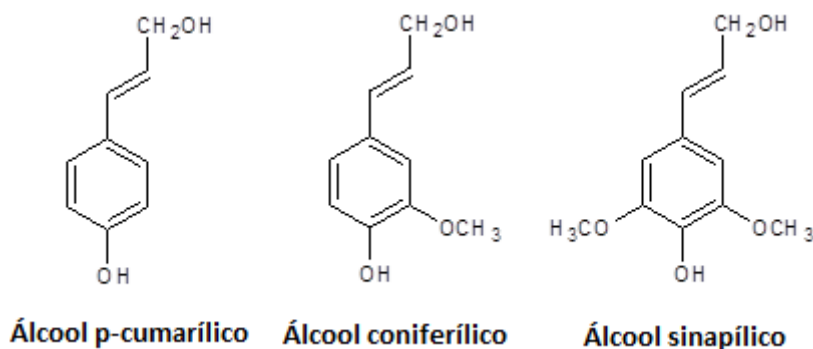


Fonte: Henriksson; Lennholm, 2009

As hemiceluloses também são chamadas de polioses por serem polímeros compostos por diferentes resíduos de açúcar, principalmente pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, galactose e manose) e ácidos urônicos (FENGEL e WEGENER, 1989). Considerando as interações na célula vegetal, as polioses contribuem para a manutenção da estrutura, servindo como uma interface entre a celulose e a lignina. Elas estão quimicamente ligadas em alguns pontos das macromoléculas de lignina e ajudam a manter o espaçamento das fibrilas de celulose e a resistência da parede celular (CARVALHEIRO et al., 2008).

A lignina é o componente da célula vegetal responsável pela resistência mecânica e pela proteção contra-ataques de microrganismos. Trata-se de uma macromolécula de natureza polifenólica formada por unidades de fenilpropano ligadas por ligações do tipo éter e C-C (PONNUSAMY et al., 2019). Os monômeros que originam a macromolécula da lignina são os álcoois fenilpropanoides: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 3), que são sintetizados na célula a partir do aminoácido fenilalanina (PONNUSAMY et al, 2019). A estrutura da lignina é bastante complexa pois a ligação entre os monômeros, devido à ressonância, pode ocorrer em quaisquer pontos das moléculas, sem controle enzimático (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 3 - Precursores da lignina



Fonte: Adaptado de Fengel; Wegener, 1989.

3.1.4 Microalgas e óleos microbianos

As microalgas representam outra fonte renovável que vêm sendo amplamente estudada e apresenta um forte potencial de aplicação em biorrefinarias. O uso de biomassa aquática apresenta como principais vantagens o fato de não competir diretamente com a cadeia alimentícia, elevada produtividade, apresentam um rendimento energético maior que vegetais terrestres, podem ser cultivadas em água salobra e em terras não cultiváveis, promovem a biofixação do CO₂ e são capazes de produzir biohidrogênio (ALVIM et al., 2014; BRENNAN; OWENDE, 2010).

A viabilidade do uso de lipídios biossintetizados por uma ampla variedade de espécies de microalgas, aplicados na produção de biodiesel, tem sido demonstrada em inúmeros estudos, atingindo elevados rendimentos. Estas biomassas são denominadas matérias-primas de 3ª geração para a produção de biodiesel e representam uma importante vertente renovável na plataforma de uma biorrefinaria aquática (CARNEIRO et al., 2017; SCOTT et al., 2010; LEE et al., 2010). A tabela 2 apresenta diversas espécies de microalgas estudadas nos últimos anos e seu teor de lipídio em relação à biomassa seca assim como a produtividade lipídica.

Vale destacar que outros microrganismos oleaginosos, como fungos, leveduras e bactérias também têm sido amplamente estudados para a produção de óleo microbiano com aplicação na síntese de biodiesel. Os óleos microbianos apresentam como característica principal sua semelhança em composição com óleos de origem vegetal, podendo ser empregados para a síntese de biodiesel da mesma forma sem a necessidade de pré-tratamentos ou maiores transformações. Estes óleos de microrganismos se destacam também por apresentarem elevados teores de ácidos graxos poli-insaturados e compostos antioxidantes, produtos de levado valor agregado, podendo ser explorados na plataforma de produtos de biorrefinarias (YELLAPU et al., 2018; NETO et al., 2016; YOUSUF, 2012).

Tabela 2- Principais espécies de microalgas descritas na literatura para produção de lipídios com aplicação na síntese de biodiesel

Espécie de microalga	Conteúdos lipídico (% base seca)	Produtividade lipídica (mg/L/dia)
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33,6	21,8
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19,0-22,0	44,7
<i>Chlorella vulgaris</i>	5,0-58,0	11,2-40,0
<i>Dunaliella salina</i>	6,0-25,0	116,0
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12,0-53,0	37,6-90,0
<i>Pavlova salina</i>	30,9	49,4
<i>Pavlova lutheri</i>	35,5	40,2
<i>Scenedesmus sp.</i>	19,6-21,1	40,8-53,9
<i>Skeletonema sp.</i>	13,3-31,8	27,3

Fonte: Adaptado de Alvim et al., 2014.

3.2 Produtos

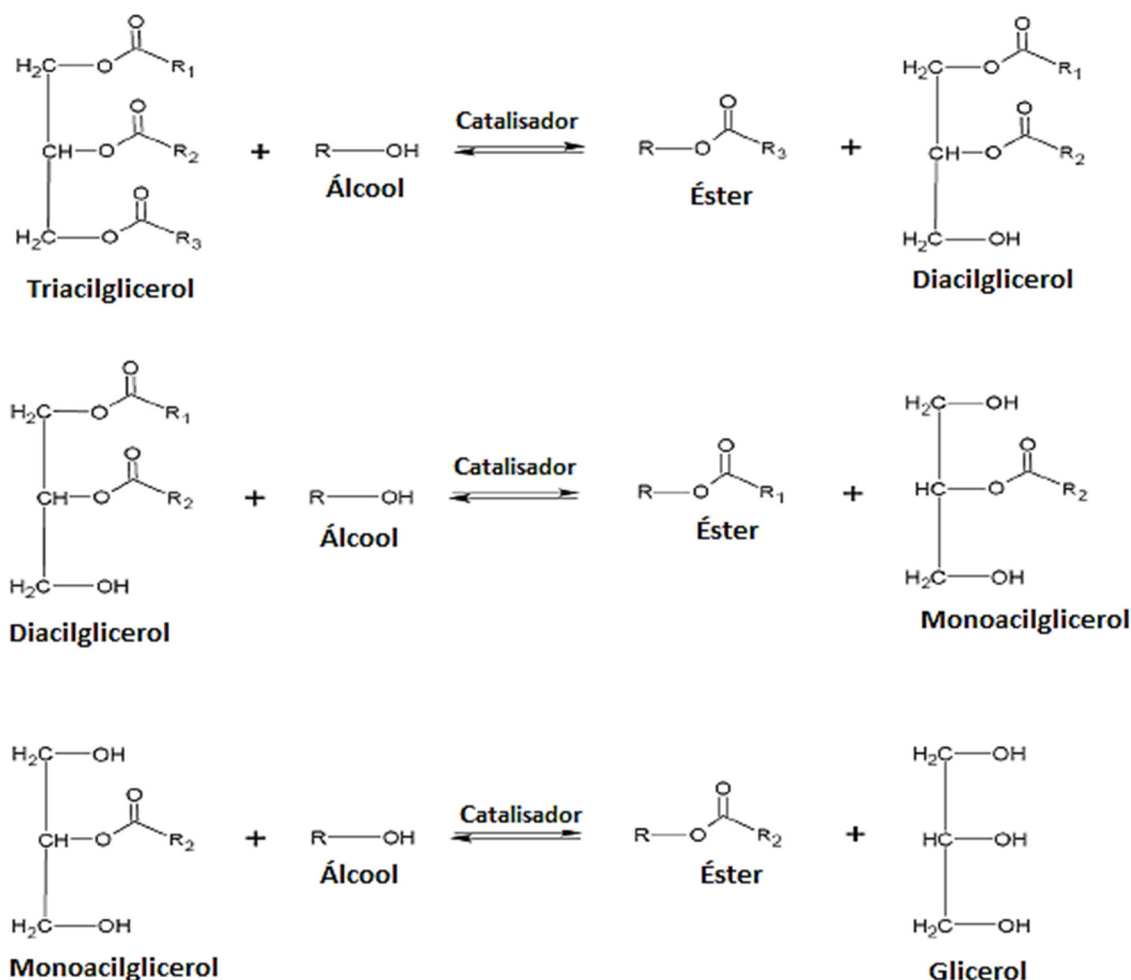
Os produtos obtidos em uma biorrefinaria geralmente podem ser incluídos em 2 classificações: produtos energéticos e biomateriais. Os produtos energéticos se destacam principalmente pelos biocombustíveis (etanol e biodiesel), que conferem os principais produtos das biorrefinarias, enquanto os biomateriais podem incluir uma variada gama de produtos, incluindo ácidos orgânicos, antioxidantes, lubrificantes e compostos ricos em proteínas (YANG et al., 2015; GHATAK, 2011).

3.2.1 Biocombustíveis

O etanol é o biocombustível mais utilizado no Brasil atualmente, e pode ser obtido por duas principais rotas: fermentação de açúcares (glicose, frutose, sacarose) ou amido, e fermentação de biomassa lignocelulósica (chamado de etanol de 2ª geração). Fontes sacarinas, como a cana-de-açúcar, possuem elevadas concentrações de açúcares diretamente fermentescíveis, podendo ser utilizadas sem prévio tratamento, enquanto que fontes amiláceas e lignocelulósicas precisam ter os monossacarídeos disponibilizados a partir de hidrólise, alcançada por pré-tratamentos alcalinos, ácidos ou enzimáticos (ALVIM et al., 2014).

Outro biocombustível de destaque principalmente na matriz energética nacional é o biodiesel, o qual é um combustível biodegradável obtido de fontes renováveis e com aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel). É composto majoritariamente por ésteres alquílicos de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) obtidos por processos químicos ou bioquímicos. O processo industrial mais utilizado é a transesterificação alcalina de triacilgliceróis presentes em diferentes matérias-primas oleaginosas, como óleo de soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão-manso e sebo bovino. As etapas da reação de transesterificação podem ser vistas na Figura 4. Outras rotas de produção incluem a transesterificação alcalina e enzimática, além da esterificação de ácidos graxos livres (ANP, 2019; KNOTHE; RAZON, 2017).

Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel



Fonte: Knothe et al., 2006.

3.2.2 Bioprodutos

Apesar da produção de biocombustíveis ser um processo relevante em biorrefinarias, o conceito de aproveitamento integral das matérias-primas e dos subprodutos gerados, com a mínima ou nula formação de resíduos, implica na geração de diversos produtos de valor agregado. Estes produtos secundários podem variar de acordo com as matérias-primas utilizadas e os processos aplicados. Estes produtos podem variar desde o aproveitamento do CO₂ dos processos fermentativos para a obtenção de sais de interesse industrial até a aplicação da biomassa residual dos microrganismos do processo (ex: leveduras) como material altamente proteico na indústria de alimentos e de rações animais (KLEIN, 2019). No caso de biorrefinarias de algas, alguns produtos não energéticos que apresentam grande potencial de aplicação são os pigmentos e os antioxidantes, produtos de elevado valor agregado que podem contribuir significativamente na geração de renda a nível industrial (TRIVEDI et al., 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados Web of Science, livros e sites governamentais.

A abordagem utilizada foi uma pesquisa temática, abordando os temas: resíduos agroindustriais, processamentos de materiais lignocelulósicos, cultivos de microalgas, produção de combustíveis e outras formas de energia e obtenção de bioprodutos; utilizando como filtros: período de dez anos e idiomas inglês e português. Foram priorizados os trabalhos relacionados a resíduos agroindustriais comuns à realidade brasileira, a processamentos de materiais lignocelulósicos, cultivos de microalgas, produção de combustíveis e outras formas de energia, além da obtenção de bioprodutos.

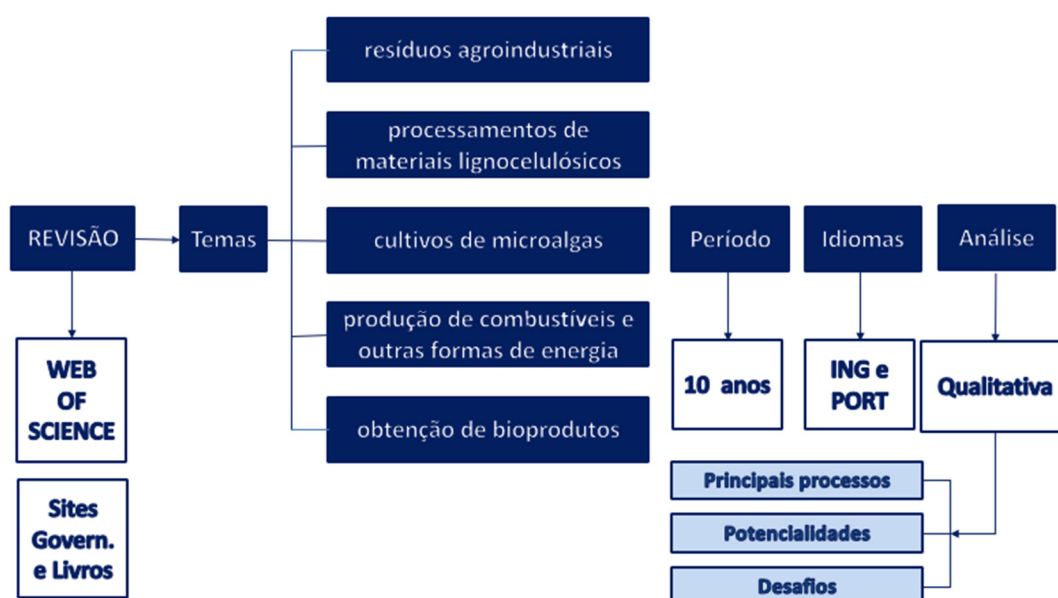
Após avaliação qualitativa dos artigos selecionados, foram elaboradas análises sistêmicas sobre os principais processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, bioprodutos e energia.

Os resultados obtidos nas pesquisas estudadas foram organizados de forma comparativa e sequencial, para que seja possível avaliar as potencialidades e desafios de cada processo.

5. RESULTADOS

Na pesquisa bibliográfica realizada na base de dados Web of Science e outras fontes, com o termo “biorefinery”, foram resgatadas 6071 publicações, sendo 4709 (77,5%) de artigos publicados em periódicos, conforme fluxograma apresentado a seguir (Figura 5).

Figura 5-Fluxograma de resultados

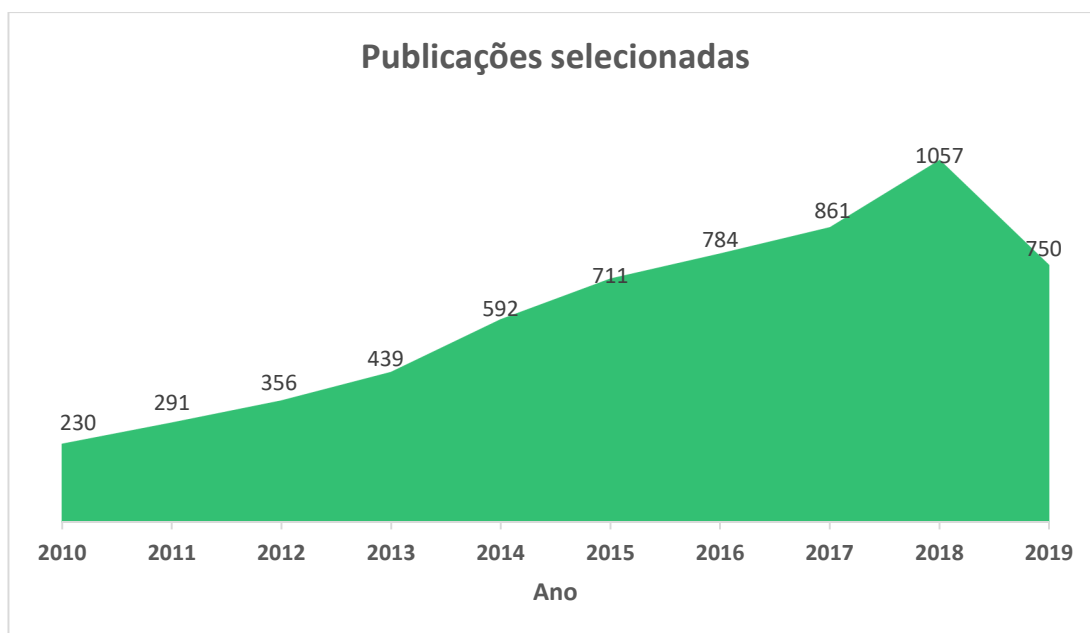


Fonte: o Autor (2019).

5.1 Panorama atual das pesquisas envolvendo biorefinarias

A figura 6 apresenta a série temporal do total de publicações em periódicos relacionadas ao termo a partir de 2010.

Figura 6-Resgate de artigos a partir da busca por “biorefinery” na base de dados Web of Science



Fonte: o Autor (2019).

Foi verificado, ainda, que, dentre os artigos selecionados, os termos mais frequentes relacionados ao tema foram: Combustíveis, Biotecnologia e Microbiologia, Engenharia, Química e Agricultura. Sendo assim, para adequar o contexto das publicações à realidade industrial brasileira, optou-se por selecionar os trabalhos cujas temáticas envolvem a produção de etanol, o reaproveitamento da biomassa derivada da produção do etanol, os resíduos da cana-de-açúcar, o biodiesel e suas diversas matérias-primas, além do potencial das microalgas em produzir combustíveis e bioprodutos.

5.2 Etanol de primeira geração

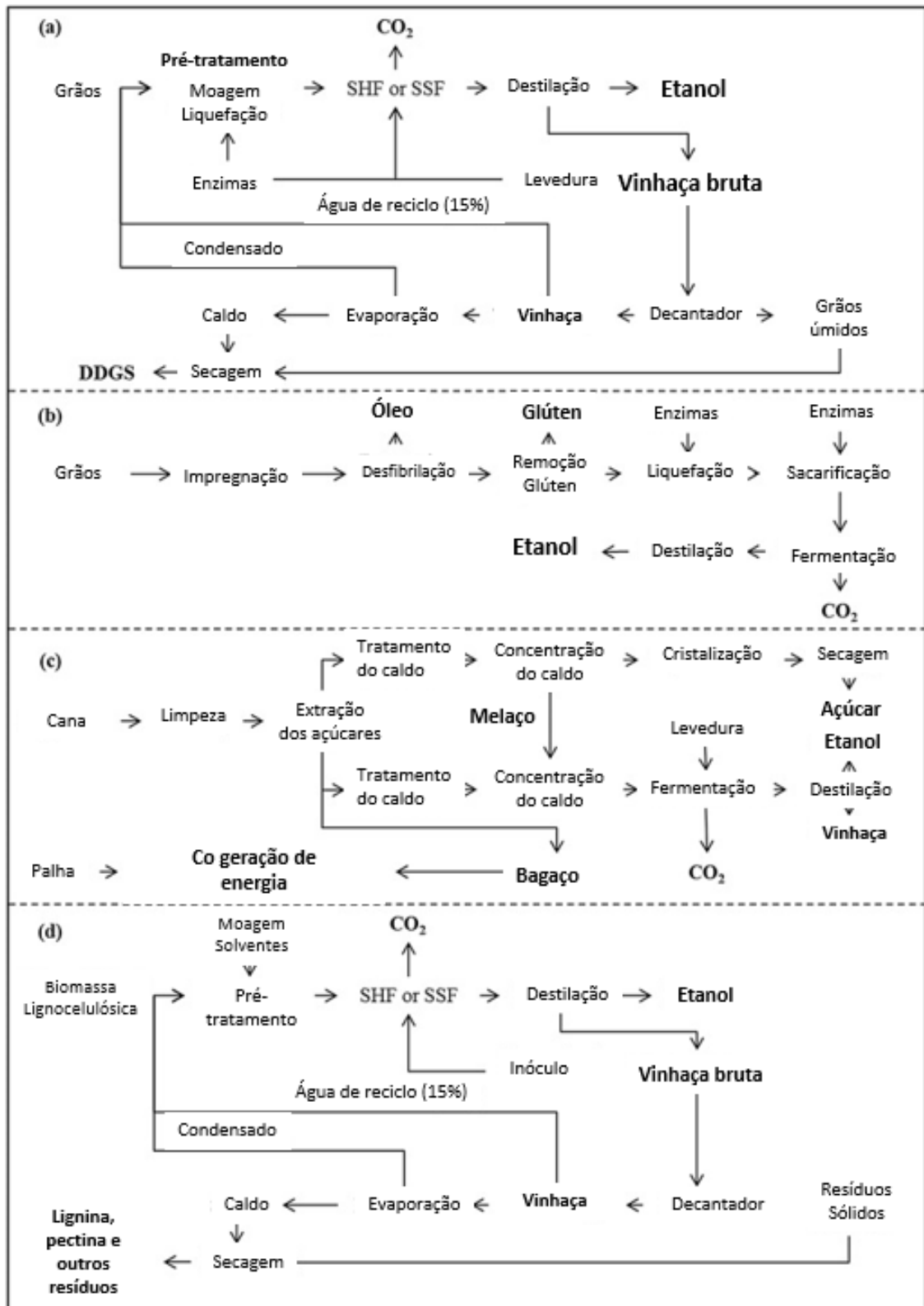
A produção de etanol de 1ª geração varia de acordo com a matéria prima e também com o número de produtos finais. As usinas de etanol utilizam matéria prima à base de amido proveniente principalmente de grãos e açúcares da cana-de-açúcar, onde os EUA e o Brasil, respectivamente, dominam o mercado mundial de etanol. No entanto, outros substratos também podem ser usados e incluem tubérculos como batata doce na China e em estados do sudoeste dos EUA, mandioca na Tailândia, Vietnã e África e sorgo doce na China e na África (CHU-KY et al., 2016; NAIR, 2017).

Além disso, beterraba, aveia, arroz, frutas ou coprodutos industriais, como o melaço, são usados para a produção de etanol de 1ª geração. Quantidades significativas de etanol também estão presentes em outras indústrias que produzem outros produtos finais, como cervejarias e instalações produtoras de vinho ou qualquer outro tipo de instalação que produz bebidas alcoólicas, como uísque, rum, tequila, etc (GARCÍA-DEPRAECT et al., 2017; LIN; TANAKA, 2006).

A produção de etanol de 1ª geração com amido derivado de grãos é dividida em processamento em via seca e em via úmida, onde o primeiro é responsável por 90% do etanol produzido nos EUA. Em 2017, havia 211 plantas nos EUA produzindo, em média, 290000 m³ de etanol a partir de milho (95,8%) e amido de outros grãos. Uma diferença marcante entre os processos à base de amido e açúcar é a presença de uma etapa de hidrólise do amido em glicose para o cultivo de leveduras. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é incapaz de consumir amido, mas é capaz de assimilar sacarose enzimaticamente sem ajuda. Leveduras amilolíticas para fermentação direta de amido têm sido estudadas, porém com baixa viabilidade econômica, devido à sua baixa tolerância ao etanol (FERREIRA et al., 2018; ÖNER; OLIVER; KIDAR, 2005).

A figura 7 apresenta o fluxograma dos 3 principais processos de produção de etanol de primeira geração.

Figura 7-Fluxogramas da produção de etanol



Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2018

5.2.1 Processamento em via seca

Na produção de etanol de 1ª geração por via seca, mostrado na Figura 7a, os grãos são moídos, seguidos da liquefação de amido. Os monômeros de glicose são liberados por hidrólise ou sacarificação e sua assimilação pela levedura *S. cerevisiae* e a conversão em etanol, CO₂ e células podem ocorrer sob HFS (hidrólise e fermentação separadas) ou SFS (sacarificação e fermentação simultâneas) (LENNARTSSON; ERLANDSSON; TAHERZADEH, 2014; BÁTORI et al., 2015).

O meio de fermentação, ou cerveja, contendo cerca de 10-12% (m/v) de etanol é destilado, atingindo, assim, após separação, purificação e desidratação, níveis de pureza superiores a 99,7% necessários para aplicações como combustível. O meio fermentativo livre de etanol, conhecido como vinhaça e contendo 10-15% de sólidos totais, deixa o fundo da coluna de destilação em direção a um decantador. São obtidos até 20 litros de vinhaça por litro de etanol produzido a partir de grãos. A fração líquida é concentrada por uma série de etapas de evaporação em um xarope que é seco junto com a fração sólida do decantador para produzir proteína para alimentação animal, contribuindo significativamente para a economia geral do processo (FERREIRA et al., 2018; KLEIN et al., 2019).

5.2.2 Processamento em via úmida

Na produção de etanol de 1ª geração por via úmida, há um dispêndio maior de capital e energia devido à grande variedade de produtos originários. Produtos de valor agregado presentes no grão, como amido, fibra, glúten e gérmen, são separados antes da fermentação em etanol. O óleo é extraído do gérmen, antes de ser misturado com fibra e casca, formando a farinha de glúten. O glúten isolado é usado como fonte de proteína na alimentação animal. O amido é convertido em monômeros de glicose antes de ser fermentado, como mostra a Figura 7b (FERREIRA et al., 2018).

5.2.3 Produção de etanol a partir de açúcares

A produção de etanol no Brasil utiliza a cana-de-açúcar como principal substrato. A sacarose é disponibilizada para fermentação de leveduras após o corte, a trituração e a remoção do bagaço. O caldo resultante é usado para produzir açúcar refinado ou etanol, como mostra a Figura 7c. O melaço, um subproduto líquido marrom, também é gerado durante o processo como resultado da clarificação do caldo com cal, evaporação e centrifugação dos cristais formados. Após a diluição do melaço, as impurezas são removidas por tratamento com cal, ácido sulfúrico e calor. Após o resfriamento e o ajuste do pH, o inóculo é adicionado para fermentar o material e produzir etanol (FAO, 2015; WALKER, 2010).

Há também a opção de utilizar um substrato composto por melaço e caldo de cana em diferentes proporções para produzir etanol. A coprodução de açúcar e etanol a partir do melaço é comum no Brasil e também na Índia. O melaço é produzido a uma taxa de 40-60 kg por tonelada de cana-de-açúcar e, além de ser utilizado na produção de etanol, esse resíduo também é utilizado na produção de ração animal, leveduras e ácidos orgânicos (SINDHU et al., 2016).

Da mesma forma que os processos de etanol baseados em grãos, a destilação de etanol após a fermentação dá origem a um subproduto denominado vinhaça a uma taxa de 10-15 m³ por m³ de etanol. É prática comum usar o bagaço como substrato nos sistemas de cogeração, para atender ou mesmo exceder as demandas de energia da planta (JANKE et al., 2016; FERREIRA et al., 2018).

5.3 Etanol de 2ª Geração

O contexto produção de combustíveis a partir de produtos derivados da agricultura leva a sociedade ao debate “combustível versus alimento”, que tem sombreado o etanol de 1ª geração desde sua gênese. Independentemente de esse debate ainda ser relevante, grãos e substratos açucarados não estão disponíveis em quantidades suficientes para cumprir a ambição de substituir totalmente os combustíveis fósseis pelos biocombustíveis. Consequentemente, pesquisas intensas concentraram-se na produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, principalmente os subprodutos da indústria de etanol de 1ª

geração, como o bagaço e a palha. Tratam-se de substratos prontamente disponíveis, considerando que até 18 bilhões de toneladas desses materiais estão disponíveis anualmente (CHEN et al., 2017; BHATIA; JOHRI; AHMADA, 2012). Além do bagaço e da palha de cana, entende-se, no contexto da produção de etanol de 2ª geração, que os materiais lignocelulósicos para estes processos podem incluir resíduos municipais, agrícolas e florestais, elencando uma vasta gama de potenciais substratos aptos a aumentar a produção de etanol mundial (FERREIRA et al., 2018).

O uso de materiais lignocelulósicos aumenta a complexidade do esquema geral da produção de etanol a partir de substratos açucarados ou à base de amido, uma vez que é necessária uma etapa de pré-tratamento com elevada demanda energética para colapsar a estrutura recalcitrante da matriz lignocelulósica, dando acesso aos seus componentes, como mostra a Figura 7d. A necessidade da etapa de pré tratamento é o principal fator que influencia na viabilidade de usinas de etanol de 2ª geração, pois representa desafios técnicos e econômicos para a produção em escala comercial (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

Os principais componentes dos materiais lignocelulósicos são a celulose, as hemiceluloses e a lignina, reunidos em uma estrutura recalcitrante. Também são encontrados outros compostos, porém em quantidades relativamente baixas, como pectina, proteínas, extrativos e cinzas, dependendo da origem da biomassa (CHEN et al., 2017). Diversas pesquisas foram concentradas no desenvolvimento de estratégias de pré-tratamento e várias revisões estão disponíveis (GALBE; ZACCHI, 2012; TAHERZADEH; KARIMI, 2008; NAIR et al., 2015; MAHBOUBI et al., 2017).

As etapas de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos podem envolver métodos físicos, físico-químicos, químicos ou biológicos, ou uma combinação desses métodos (CHEN et al., 2017). Para obter uma boa separação dos três principais componentes que serão mais acessíveis às enzimas na etapa subsequente da hidrólise, geralmente são usados pré-tratamentos agressivos. Isso leva à formação de inibidores que, por sua vez, podem ser prejudiciais à etapa de fermentação subsequente para formar etanol (JÖNSSON; MARTÍN, 2016). Desafios adicionais surgem devido à necessidade de enzimas competitivas em termos de custo para a hidrólise de celulose e hemiceluloses, em comparação com as enzimas usadas para a hidrólise do amido, bem como a necessidade de obter concentrações de etanol da ordem de 4-4,5%, o que requer cargas sólidas acima de 15%. Este último tem

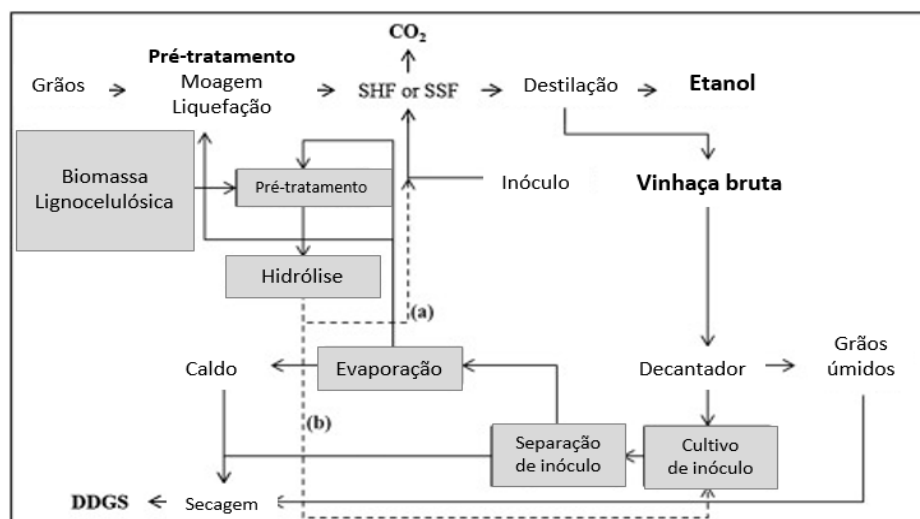
um impacto negativo nos problemas associados à mistura e aos inibidores (LENNARTSSON; ERLANDSSON; TAHERZADEH, 2014).

Um outro fator importante a ser considerado neste processo são as pentoses, açúcares de 5 carbonos formados a partir da hidrólise das hemiceluloses, que representam cerca de 20% do material. Estes açúcares não são fermentescíveis para tipos selvagens de *S. cerevisiae*, levando à necessidade da utilização de fungos filamentosos ou microrganismos geneticamente modificados capazes de consumir pentoses (FERREIRA; LENNARTSSON; TAHERZADEH, 2014; FERREIRA; LENNARTSSON; TAHERZADEH, 2015; MITRA et al., 2012).

5.4 Integração dos resíduos lignocelulósicos às usinas de 1ª geração

O uso dos materiais lignocelulósicos como substratos para produzir uma variedade de produtos foi baseado na premissa da construção de novas instalações industriais auto-resilientes. Apesar da pesquisa intensiva, incluindo a triagem de substratos, o desenvolvimento e aprimoramento dos métodos de pré-tratamento e destoxificação, dos microrganismos produtores de enzimas e etanol e que consomem pentoses, as usinas independentes de etanol de segunda geração tornaram-se cada vez mais irrealistas. Embora a pesquisa para a produção de etanol de segunda geração como autop processo continue, tem havido uma quantidade crescente de pesquisas sobre a integração dos processos de etanol de primeira e segunda geração, mostrada na Figura 8. No trabalho de Lennartsson, Erlandsson e Taherzadeh (2014), os autores apresentam estratégias de integração dos resíduos lignocelulósicos à fermentação da levedura ou na etapa de cultivo de fungos. Neste último, os fungos são usados para valorizar as correntes laterais do processo de produção de etanol, incluindo a vinhaça bruta ou sua fração líquida derivada da centrifugação, chamada vinhaça fina.

Figura 8-Integração dos resíduos lignocelulósicos às usinas de 1ª geração



Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2018

Essa integração é motivada pelos menores custos de investimento, uma vez que colunas de destilação, decantadores, evaporadores e secadores já estão disponíveis nas usinas de etanol de primeira geração. As restrições mais importantes que foram inicialmente identificadas estão relacionadas à necessidade do uso de métodos e micro-organismos de pré-tratamento que não influenciem negativamente a qualidade do meio de fermentação. Esse aspecto favorece o uso de fungos filamentosos no lugar de micro-organismos geneticamente modificados, ou o uso de abordagens de pré-tratamento sem produtos químicos ou contendo fósforo, em vez de conter enxofre (NAIR et al., 2015). Tendo em mente a qualidade do caldo, o uso de usinas de etanol de 1ª geração em um esquema de integração pode ser estendido a outros substratos, por exemplo produtos das indústrias de cerveja, vinho ou laticínios, entre muitos outros (MAHBOUBI et al., 2017). Essa diversidade de substratos tem implicações para a viabilidade econômica das instalações de etanol de 1ª geração estabelecidas, na realização de etanol de 2ª geração em escala comercial, nas questões ambientais relacionadas aos resíduos produzidos por atividades humanas e no estabelecimento mundial de verdadeiras biorrefinarias (FERREIRA et al., 2018).

O estabelecimento de verdadeiras biorrefinarias que utilizam uma ampla gama de resíduos como co-matérias-primas, por sua vez, teria um impacto positivo na bioeconomia circular. Os resíduos geralmente queimados, deixados no campo ou que acabam no ambiente sem destinação adequada seriam integrados às biorrefinarias sustentáveis que

fornece produtos renováveis por meio de estratégias em circuito fechado. Portanto, isso levaria a um uso melhor e mais sustentável de resíduos com um uso concomitante de menos recursos naturais. Além disso, ao integrar resíduos em processos estabelecidos que utilizam matérias-primas que competem com alimentos humanos, diminui-se a pressão sobre o debate “combustíveis versus alimentos” (KLEIN et al., 2019).

5.5 Valorização de resíduos relacionados a instalações de etanol de 1ª geração

O aprimoramento adicional das usinas de etanol de 1ª geração à base de cana-de-açúcar tem sido motivo de intensa pesquisa devido ao fato de o bagaço ter sido utilizado em sistemas de cogeração em estágios iniciais do desenvolvimento do processo. Ao mesmo tempo, a enorme quantidade de vinhaça produzida suscita preocupações ambientais e, conseqüentemente, precisa de novas rotas de gerenciamento. Portanto, as instalações de etanol à base de cana-de-açúcar vêm lidando há muito tempo com estratégias de integração.

Dentro do contexto das usinas do setor sucroalcooleiro, uma grande diversidade de instalações expandiu sua produção explorando diferentes processos industriais para a geração de novos produtos. A maioria deles está relacionada a tecnologias não muito sofisticadas, com baixo investimento e respondem por uma pequena fração da receita das biorrefinarias. A seguir, serão apresentados alguns destes processos e produtos já consolidados em usinas brasileiras.

5.5.1 Digestão anaeróbica para produção de biogás

Digestão anaeróbica é o processo de degradação da matéria orgânica complexa em moléculas simples por meio de uma série de reações químicas realizadas por diferentes classes de microrganismos (MORAES; ZAIATI; BONOMI, 2015). Como fonte de carbono para estes processos, podem ser utilizados resíduos sólidos municipais, efluentes líquidos domésticos e industriais. No setor sucroalcooleiro, a vinhaça é um efluente líquido com enorme potencial para produção de biogás. Trata-se de um subproduto oriundo da purificação do etanol e sua produção aproximada é de 6 a 14 litros para cada litro de etanol produzido (DIAS et al., 2015).

A utilização desse efluente para geração de produtos com maior valor agregado tem, portanto, além da importância econômica, um papel decisivo na sustentabilidade ambiental da produção de etanol. Usualmente, a vinhaça é reciclada no campo num processo denominado fertirrigação, no qual nutrientes como o potássio retornam ao solo e contribuem para a produção agrícola de cana (KLEIN et al., 2019)

No Brasil, algumas usinas localizadas no estado de São Paulo já produzem biogás a partir da vinhaça derivada de seus processos, utilizando um sistema de manta de lodo anaeróbico ascendente. O biogás oriundo deste processo é utilizado na geração de energia térmica para a produção de levedura seca (ASSAD, 2017). Além desse processo, este combustível também alimenta as caldeiras que queimam bagaço para incrementar a produção de energia elétrica e térmica (MORAES et al., 2017).

Recentemente, alguns estudos estão sendo desenvolvidos de modo a viabilizar a produção de biogás a partir da co-digestão de vinhaça com torta de filtro, bagaço, palha de cana e outros efluentes industriais. Apesar de contribuir para a gestão dos resíduos, uma desvantagem dessa abordagem está nos grandes tempos de retenção hidráulica envolvidos na biodigestão anaeróbica de sólidos, especialmente aqueles com elevada recalcitrância, como é o caso do bagaço e da palha. Enquanto o processo com vinhaça demanda cerca de 24 h, a biodigestão de sólidos pode levar dias ou até semanas (JANKE et al., 2016; COSTA et al., 2014).

Alguns estudos demonstram que é possível, ainda, purificar o biogás derivado desses processos para a remoção de CO₂ e demais impurezas, como o H₂S, obtendo-se um combustível com um teor de metano de, pelo menos, 96,5 %, denominado biometano (MAKARUK et al., 2010). Dessa forma, seria possível introduzir este combustível purificado diretamente nas linhas de gás natural espalhadas pelo país, uma vez que, somente no estado de São Paulo, mais de 60 usinas encontram-se a menos de 20 km das linhas de gás (KLEIN et al., 2019).

Junqueira et al. (2016) demonstram, ainda, que o biometano produzido a partir de vinhaça pode ser utilizado para substituir o diesel de máquinas agrícolas utilizadas no processamento e transporte da cana de açúcar. Tal prática levaria a uma produção de cana com custos mais competitivos, além de uma redução na emissão de gases estufa associada à produção de etanol.

5.5.2 Utilização do CO₂ para produção de sais

Sabe-se que a fermentação alcoólica produz grandes quantidades de CO₂. A conversão de 1 kg de glicose gera, estequiometricamente, 0,511 e 0,488 kg de etanol e CO₂, respectivamente, o que significa que cerca de um terço do carbono do açúcar é perdido na forma de gás carbônico. Em face ao grande montante de cana processado anualmente, a captura e o subsequente uso deste CO₂ representam uma oportunidade atrativa para as usinas de cana que buscam incrementar suas receitas (KLEIN et al., 2019).

Como demonstrado por Pacheco e Silva (2007), uma possível aplicação para a recuperação do CO₂ oriundo da fermentação alcoólica é a produção de sais de importância industrial como o carbonato de cálcio (CaCO₃), o bicarbonato de cálcio (NaHCO₃), além do cloreto de amônio (NH₄Cl), gerado como coproduto do processo. Algumas usinas brasileiras já desenvolvem este processo, em que são gerados, em média, 128 kg e NaHCO₃ por tonelada de cana processada durante a produção de etanol. O processo consiste em introduzir CO₂ em uma solução contendo água e carbonato de sódio. A reação gera cristais de NaHCO₃ que são precipitados e, em seguida, separados por centrifugação e subsequente secagem (com recuperação da água) utilizando a energia elétrica e térmica produzida nas caldeiras da usina.

5.5.3 Levedura seca e ração animal

Durante a produção de etanol, na maioria das usinas brasileiras, ocorre o reciclo das células de leveduras consideradas viáveis para o processo. Neste reciclo, são eliminadas as células consideradas mortas e inviáveis e, normalmente, esse material é desidratado para a produção de levedura seca, um material com um teor proteico de mais de 42 %, o que representa uma opção interessante tanto para a indústria de alimentos quanto para a de ração animal (KLEIN, 2019). Como demonstrado pela Nova Cana (2017), a comercialização de levedura seca pode representar até uma fração de cerca de 19% das receitas das usinas brasileiras.

Outra alternativa é a utilização de uma mistura de bagaço, melaço e levedura seca para a produção de ração animal. Essa composição tem um custo mais baixo do que os produtos convencionais para ração no mercado, de modo que as usinas que são capazes de estabelecer qualquer tipo de sistema integrado de agricultura e pecuária podem se

beneficiar usando essa fonte de ração de baixo custo para agregar valor ao negócio (BIOSEV, 2014).

5.5.4 Bagaço

Diversas pesquisas vem sendo desenvolvidas para propor estratégias para intensificar o uso de bagaço na produção de etanol de 2ª geração, nas instalações de 1ª geração. Exemplos incluem os estudos realizados por Dias et al. (2012), Furlan et al. (2012), Oliveira et al. (2016) e Oliveira et al. (2017), que, por meio de simulações, propuseram um processo sequencial incluindo hidrólise de hemiceluloses, deslignificação organosolv e hidrólise da celulose, acoplado a um sistema de duplo efeito para a separação de etanol, permite que 90% do bagaço seja utilizado para etanol de 2ª geração. Essa integração traria um aumento de 26% da produção total de etanol.

Losordo et al. (2016) relataram produção de etanol de 71,5 g.L⁻¹ por uma levedura geneticamente modificada a partir de melaço suplementado com xilose. A simulação do processo de integração de uma etapa de pré-tratamento hidrotérmico de bagaço e palha de cana mostrou um aumento de 11 a 20% na recuperação de açúcar e 37% na produção de etanol. Uma simulação feita por Mosqueira-Salazar et al. (2013) mostrou que a integração de matérias-primas e instalações de primeira e segunda geração através da conversão de bagaço em etanol tem um impacto positivo no consumo de água. Oliveira et al. (2016) obtiveram uma redução de mais de 50% no consumo de energia ao considerar três estratégias diferentes de pré-tratamento para o bagaço (hidrotérmico, ácido diluído e explosão a vapor), com um aumento concomitante de sua disponibilidade para etanol de segunda geração.

Apesar do etanol ser o produto de maior interesse, é possível utilizar o bagaço para a geração de diversos outros insumos químicos e combustíveis. O trabalho de Walter e Ensinas (2010) mostrou que o uso da gaseificação, em vez da hidrólise, juntamente com a conversão Fischer-Tropsch, é capaz de fornecer uma ampla gama de produtos, como etanol, diesel, gasolina e eletricidade. Mokomele et al. (2018) obtiveram um rendimento de etanol de 249-256 kg/ton usando bagaço e palha de cana e uma cepa geneticamente modificada de *S. cerevisiae*, após o pré-tratamento da expansão da fibra com amônia.

5.6 Biodiesel

Durante a exploração de fontes alternativas de energia, observou-se que o motor a diesel, projetado pelo inventor alemão Rudolf Diesel, podia funcionar com óleo vegetal. A primeira conferência internacional sobre a aplicação de óleos vegetais como combustíveis foi realizada em Fargo, Dakota do Norte em agosto de 1982. Várias questões, como métodos para o tratamento das matérias-primas, extração e produção de óleo, o impacto do combustível no desempenho e no tempo de vida do motor, os métodos de preparação, as principais especificações e o custo do combustível resultante foram considerados nesta conferência (AMBAT et al., 2018; DEMIRBAS, 2009).

Apesar de os óleos vegetais terem sido considerados uma promissora alternativa para motores a diesel, sua aplicação apresenta vários desafios e desvantagens em relação ao uso do diesel de petróleo, como menor volatilidade, maior viscosidade e menor eficiência em condições a frio. Devido a estas limitações, mais estudos concentraram-se na obtenção de derivados de óleos vegetais. Biodiesel é um biocombustível não tóxico, seguro e renovável geralmente obtido pelo processo de transesterificação de triacilgliceróis de matérias-primas oleaginosas, é definido como “mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol” (ANP, 2019; SINGH; SINGH, 2010). A produção de biodiesel apresenta um crescimento anual significativo devido a diversos fatores, como o fato de ser obtido a partir de matérias-primas renováveis, não toxicidade e biodegradabilidade, além de apresentar menores emissões de gases do efeito estufa (BASKAR; AISWARYA, 2016; SHI et al., 2013).

Uma grande variedade de matérias-primas pode ser usada para a produção de biodiesel, incluindo diferentes tipos de óleos vegetais, gorduras animais, óleos microbianos, óleos de algas e óleos residuais (AMBAT et al., 2018; KAUR; ALI, 2011). Inúmeros procedimentos foram desenvolvidos para produção de biodiesel, como pirólise, utilização de fluido supercrítico e reações de transesterificação básicas, alcalinas e enzimáticas. A transesterificação é o método mais comumente utilizado, produzindo biodiesel e glicerol como subproduto (BET-MOUSHOUL et al., 2016).

No Brasil, a inserção do biodiesel ao mercado consumidor tem sido realizada de forma gradual de acordo com o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 que estipulou a introdução do biodiesel na matriz energética nacional por meio da obrigatoriedade da sua mistura ao diesel de petróleo, inicialmente na proporção de 2% em 2008 (B2), atingindo 10% (B10)

em 2018. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP-Brasil), foram produzidos 5.350.036 m³ de biodiesel no ano de 2018 no território nacional, sendo um número significativo que indica o potencial deste biocombustível.

A composição em ésteres do biodiesel depende de suas fontes de matéria-prima (AMBAT et al., 2018). A seleção da matéria prima é uma etapa fundamental na produção de biodiesel, que afeta vários fatores, incluindo custo, rendimento, composição e pureza do biodiesel produzido, além de influenciarem parâmetros como viscosidade, estabilidade oxidativa, número de cetano, entre outros (MAHDAVI et al., 2015; RAMOS et al., 2009). A escolha de matérias-primas para a produção de biodiesel também é contingente na região. O óleo de soja, por exemplo, é utilizado como uma das principais fontes de biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos (cerca de 70% do biodiesel brasileiro é oriundo de óleo de soja, segundo a ANP), na Europa e em alguns países tropicais se destaca também a produção de biodiesel a partir de óleo de palma e colza. A seleção de matérias-primas pode ser feita por meio da análise de vários parâmetros como teor de óleo, adequação da composição em ácidos graxos e propriedades físicas (AMBAT et al., 2018; SINGH; SINGH, 2010).

Diversos trabalhos relatam os estudos de óleos comestíveis (1^a geração) e não comestíveis (2^a geração), gorduras animais e óleos de algas e microrganismos (3^a geração) para a produção de biodiesel. A conversão de óleos comestíveis em biodiesel já é bem estabelecida como um processo viável industrialmente. Existem vários estudos relatando diferentes rotas reacionais para a utilização de óleos de girassol (KARMAKAR et al., 2010; ANTOLÍN et al., 2002), de colza (AARTHY et al., 2014; WANG et al., 2009) e de óleo de soja (ISTADI et al., 2015; KARMAKAR et al., 2010) na produção de biodiesel, porém a imprescindível competição com a indústria de alimentos obsta a continuidade dos estudos destas matérias-primas (GASHAW; LAKACHEW, 2014). Essa preocupação não possui cunho apenas social relacionado à escassez de alimentos, mas também é devido ao fato da concorrência com o mercado de alimentos poder afetar adversamente o preço do biodiesel, tornando inviável sua comercialização.

A utilização de óleos não comestíveis como matéria prima na produção de biodiesel surgiu como a primeira alternativa para evitar a competição de mercado com a indústria alimentícia, sendo considerados matérias-primas de segunda geração na produção de biodiesel. Recebem destaque os estudos dos óleos de mamona (HALEK et al., 2013; DIAS et al., 2013; SINGH; SINGH, 2010; KARMAKAR et al., 2010) e o óleo de pinhão manso

(ANR et al., 2016; HASHMI et al., 2016; KARMAKAR et al., 2010). Outra alternativa que tem sido amplamente mencionada e já empregada em pequena escala nas indústrias, é a utilização de óleos e gorduras residuais, que além de solucionar a limitação mencionada de competição de mercado, também contribuem para a diminuição dos custos totais do processo (MAHDAVI et al., 2015; ARANSIOLA et al., 2014). A inserção da indústria de biodiesel no conceito de biorrefinaria pode incluir a utilização de subprodutos e resíduos oleaginosos, bem como a geração de outros produtos de valor agregado com os subprodutos de processo, como cascas e bagaços das oleaginosas aplicadas e o glicerol obtido como subproduto de processo que pode ser transformado em diversos produtos de elevado valor agregado por meio de modificações estruturais químicas (CHANDRA et al., 2019; KHOO et al., 2019; SHUBA; KIFLE, 2018). Uma relação das principais matérias-primas utilizadas no estudo da produção de biodiesel está indicada na Tabela 3 mostrando o conteúdo em óleo reportado para cada uma.

Tabela 3- Matérias-primas com potencial de aplicação na produção de biodiesel

	Matéria-prima	Conteúdo em óleo (%)
Óleos comestíveis		
	Soja	15-20
	Palma	30-60
	Colza	38-46
	Girassol	25-35
	Coco	63-65
	Linhaça	40-44
	Amendoim	45-55
Óleos não comestíveis		
	Mamona	45-50
	Pinhão-mansão	30-40
	Microalgas	30-70
	Óleo de cozinha residual	-

Fonte: Adaptado de Ambad et al. (2018).

5.7 Biorrefinarias baseadas em algas

A biomassa derivada de microalgas apresenta algumas vantagens importantes sobre a biomassa derivada de plantas, como por exemplo o fato de não dependerem da disponibilidade de terras férteis e, em muitos casos, podem crescer em águas residuais ou na água do mar (LAM; LEE, 2012; RAWAT et al., 2013; JAVED et al., 2019). Normalmente, a produção de 1 kg de biomassa de microalgas requer 1,83 kg de CO₂ (CHISTI, 2007). Comparadas às plantas, as microalgas apresentam em geral maior eficiência fotossintética, elas convertem entre 3 e 8% da energia solar durante o metabolismo celular enquanto as culturas de vegetais terrestres normalmente convertem apenas 0,5%. As microalgas podem fornecer elevadas taxas de crescimento e podem ser produzidas em regimes de continuidade mais eficientes quando comparadas com as plantas. A biomassa produzida por microalgas é geralmente rica em lipídios (RAHEEM et al. 2015; TSUKAHARA; SAWAYAMA, 2005) podendo atingir maiores concentrações lipídicas que soja, colza e pinhão-mansão, por exemplo (CHISTI, 2007; LAM; LEE, 2011).

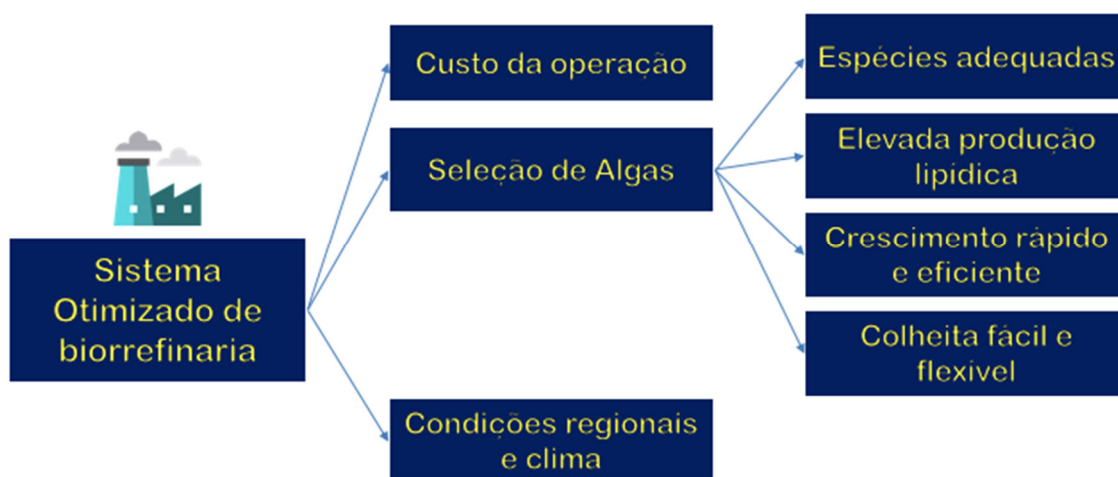
Analogamente aos materiais lignocelulósicos, a biorrefinaria baseada em microalgas visa desenvolver tecnologias de produção sustentável de bioenergia e bioprodutos (incluindo produtos químicos, combustíveis e até alimentos para animais e humanos) (GONZALEZ et al., 2015). As microalgas são ricas em lipídios, carboidratos e proteínas, mas também podem conter quantidades consideráveis de metabólitos e minerais secundários. É por isso que são considerados diferentes esquemas de biorrefinaria dependendo do produto-alvo principal (RIZWAN et al., 2015). Uma biorrefinaria baseada em microalgas deve também envolver a integração simultânea do processamento de biomassa renovável com a otimização de recursos, rentabilidade maximizada e geração mínima de resíduos (DEMIRBAS, 2009).

De acordo com Yue et al. (2014), os critérios para desenvolver um sistema otimizado de biorrefinaria baseada em algas incluem custo de operação, seleção de uma linhagem robusta de algas e sustentabilidade de processo. Desta forma, uma biorrefinaria de algas que integra biocombustíveis e bioprodutos tem sido apontada nos últimos anos como uma alternativa de destaque capaz de compensar os altos custos operacionais. Além disso, ainda são necessárias mais pesquisas sobre a biologia dos metabólitos celulares, a fim de aumentar a robustez das células de algas para a síntese de bioprodutos direcionados. Vale destacar ainda que são necessárias pesquisas intensas sobre a valorização da biomassa

de algas e microalgas para diversificar os produtos dentro de uma abordagem de biorrefinaria (KHOO et al., 2019).

Milhares de espécies de algas foram identificadas, mas certas espécies de algas são mais adequadas para a aplicação na produção de biocombustíveis do que outras. As características de uma espécie devem ser levadas em consideração, juntamente com as condições regionais do local de cultivo, como clima e água salgada ou doce. Algumas propriedades desejadas para a seleção de uma espécie para a produção de biocombustíveis são, entre outras, elevada e constante produtividade lipídica, crescimento rápido e eficiente e colheita fácil e flexível (SHUBA; KIFLE, 2018) (Figura 9).

Figura 9-Fluxograma de sistema otimizado de biorrefinaria.



Fonte: o Autor (2018).

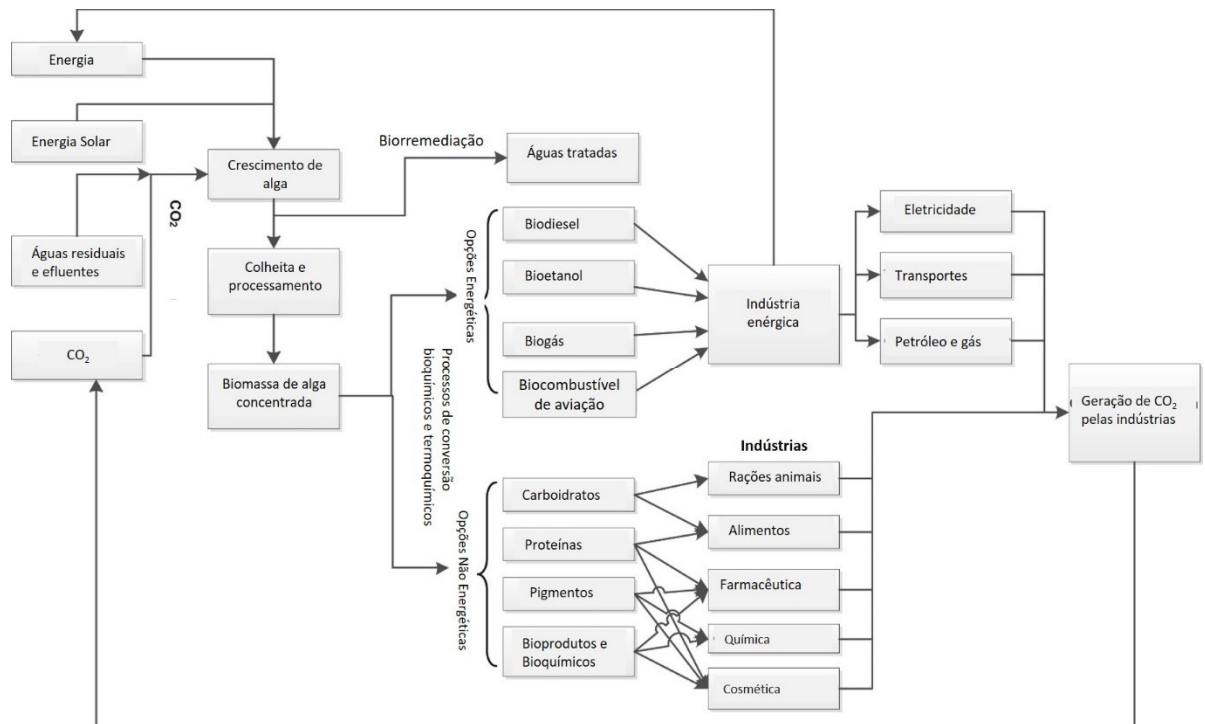
A utilização da biomassa de microalgas como base para futuras biorrefinarias é um conceito lógico e promissor para uma transição gradual para uma economia biotecnológica sustentável. Apesar da presença de desafios técnicos em quase todos os aspectos da produção de microalgas para síntese de biocombustíveis, as perspectivas de implementação de mercado são promissoras de acordo com todos os autores de trabalhos consultados. O aumento de escala de processo é um processo eminente que precisa ser desenvolvido de forma consolidada para garantir o sucesso na implementação a nível industrial (KLEIN et al., 2018). Novamente, a integração com a indústria de biocombustíveis já existente, como o etanol de cana-de-açúcar no Brasil, torna-se atrativa para sanar as dificuldades iniciais de criação de unidades de escala industrial. Klein e colaboradores (2018) sugerem como passo

inicial para as biorrefinarias integradas de microalgas e cana-de-açúcar, que os esforços devem-se concentrar na utilização do CO₂ produzido durante a fermentação do etanol e no biogás contido no CO₂ obtido da digestão anaeróbica da vinhaça.

Trivedi e colaboradores (2015) afirmam que o conceito de biorrefinaria utilizando algas pode trazer muitos benefícios gerando produtos sustentáveis ao mesmo tempo em que atenua várias questões ambientais com relação às emissões de gases de efeito estufa, uso de combustíveis fósseis, mudança no uso das terras aráveis para produção de combustível e futura insuficiência alimentar. Um novo sistema industrial integrado baseado em biorrefinaria deve abranger as diferentes cadeias de valor de produtos, co-produtos e serviços das indústrias envolvidas. A integração e aproveitamento cruzado de produtos, coprodutos e energia da indústria de biocombustíveis de algas, nas indústrias aliadas, é desejável para otimizar o gerenciamento de recursos e minimizar a pegada ecológica de todo o sistema.

A biomassa, após a extração do óleo, pode ser utilizada como alimento animal (biomassa altamente proteica), convertido em fertilizante ou ainda aproveitada para geração de energia. A energia gerada pode voltar a produzir mais biomassa e ser aproveitada em todo o processamento das indústrias envolvidas. O CO₂ liberado pela usina de geração de energia pode ser utilizado novamente para a produção de biomassa de algas, reduzindo o CO₂ emitido na atmosfera. Um fluxograma desenvolvido, baseado nestes conceitos, foi sugerido por Trivedi et al. (2015) e está ilustrado na Figura 10.

Figura 10-Modelo proposto de integração e geração de produtos em uma biorrefinaria baseada em biomassa de algas



Fonte: Adaptado de Trivedi et al., 2015.

6. CONCLUSÕES

A partir do que foi exposto neste trabalho, nota-se que a característica mais importante associada ao conceito de biorrefinaria é sua capacidade de fornecer produtos químicos e combustíveis e, ao mesmo tempo, substituir os correspondentes produtos baseados em matéria-prima fóssil e, portanto, os efeitos ambientais a eles relacionados.

A biorrefinaria é uma tecnologia emergente e promissora para o desenvolvimento sustentável da cadeia de valor de biomassa, considerando principalmente as perspectivas de reduzir a utilização de derivados de petróleo, otimização das vias de conversão de biomassa para garantir melhores retornos econômicos e ambientais e melhorar a sustentabilidade do sistema de produção agrícola. O principal desafio permanece em aproveitar todo o potencial das biomassas vegetais para a produção de biocombustíveis avançados e bioprodutos de alto valor agregado. Transformar essas perspectivas de longo prazo em realidade requer uma série de esforços combinados da indústria e da academia para conduzir atividades de pesquisa e desenvolvimento no sentido de levar novas tecnologias ao nível da industrialização e comercialização.

A integração de processos se mostrou essencial no desenvolvimento de todos os casos analisados de biorrefinarias. Alternativas viáveis para implementação de biorrefinarias em um primeiro momento, depende da integração do processamento de biomassas lignocelulósicas e outros resíduos em usinas de etanol de 1ª e 2ª geração, e em indústrias de biodiesel, podendo ainda integrar o cultivo e aproveitamento de algas para a produção de biocombustíveis e outros produtos de valor agregado. Nesse sentido, a exploração de biomassa e subprodutos de seu processamento apresenta elevado potencial industrial tanto no mercado de energia e biocombustíveis quando no domínio de produtos com padrões de sustentabilidade cada vez mais altos.

REFERÊNCIAS

- AARTHY, M.; SARAVANAN, P.; GOWTHAMAN, M. K.; ROSE, C.; KAMINI, N. R. Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: an overview. **Chemical Engineering Research Design**, v.92, p.1591–1601, 2014.
- ADEKUNLE, A.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, V. Lignocellulosic bioethanol: A review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, 2016.
- ALAM, F.; DATE, A.; RASJIDIN, R.; MOBIN, S.; MORIA, H.; BAQUI, A. Biofuel from algae - Is it a viable alternative? **International Energy Congress 2012**, v. 49, p. 221-227, 2012.
- ALVIM, J.C.; ALVIM, F.A.L.S.; SALES, V.H.G.; SALES, P.V.G.; OLIVEIRA, E.M.; COSTA, A.C.R. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias-primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v.01 (3), p.61-77, 2014.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M.. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.90, p.356-369, 2018.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> Acesso em: 20 de julho de 2019.
- ANR, R.; SALEH, A. A.; ISLAM, M. S.; HAMDAN, S.; MALEQUE M. A. Biodiesel production from crude jatropha oil using a highly active heterogeneous nanocatalyst by optimizing transesterification reaction parameters. **Energy Fuels**, v.30, p.334–343, 2016.
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEO, Y.; CASTAO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v.83, p.111–114, 2002.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass-Bioenergy**, v.61, p.276–297, 2014.
- ASSAD, L. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. **Ciência e Cultura**, v.69, 2017.

- BASKAR, G.; AISWARYA R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.57, p.496–504, 2016;
- BÁTORI, V.; FERREIRA, J.A.; TAHERZADEH, M.J.; LENNARTSSON, P.R. Ethanol and protein from ethanol plant by-products using edible fungi *Neurospora intermedia* and *Aspergillus oryzae*. **BioMed Research International**, v. 10, 2015.
- JAVED, F.; ASLAM, M.; RASHID, N.; SHAMAIR, Z.; KHAN, A. L.; YASIN, M.; FAZAL, T.; HAFEEZ, A.; REHMAN, F.; REHMAN, M. S. U.; KHAN, Z.; IQBAL, J.; BAZMI, A. A. Microalgae-based biofuels, resource recovery and wastewater treatment: A pathway towards sustainable biorefinery. **Fuel**, v.255, p.115826, 2019
- BET-MOUSHOUL, E.; FARHADI, K.; MANSOURPANAH, Y.; NIKBAKHT, A. M.; MOLAEI, R.; FOROUGH, M. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. **Fuel**, v.164, p.119–127, 2016.
- BHATIA, L.; JOHRI, S.; AHMAD, R. An economic and ecological perspective of ethanol production from renewable agro waste: a review. *AMB Expr*, v. 2(1), p.65-75, 2012.
- Biosev, Biosev fortalece relacionamento com fornecedores com aposta em ração animal. [Online]. Biosev 2014. Disponível em <http://www.biosev.com/noticia/biosev-fortalece-relacionamento-com-fornecedores-com-aposta-em-racao-animal>. Acesso em 15/07/2019.
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.14, p.557-577, 2010
- CARNEIRO, M. L. N.; PRADELLE, F.; BRAGA, S. L.; GOMES, M. S. P.; MARTINS, A. R. F.; TURKOVICS, F.; PRADELLE, R. N. Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.73, p. 632-653, 2017.
- CARVALHEIRO, F.; DUARTE, LUÍS C.; GÍRIO, F.M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific & Industrial Research**. v. 67 (11), p. 849-864, 2008.
- CHANDRA, R.; IQBAL, H. M.; VISHAL, G.; LEE, H. S.; NAGRA, S. Algal biorefinery: A sustainable approach to valorize algal-based biomass towards multiple product recovery. **Bioresource technology**, v.278, p.346-359, 2019;

- CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, Y.; LIU, P.; LIN, H.; HAN, H. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, **Fuel Science Technology**. v. 160, p. 196-206, 2017.
- CHEW, K.W.; YAP, J.Y.; SHOW, P.L.; SUAN, N.H.; JUAN, J.C.; LING, T.C.; LEE, D.J.; CHANG, J.S. Microalgae biorefinery: High value products perspectives. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 53-62, 2017.
- CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v.25, p.294–306, 2007.
- CHU-KY, T.H.; PHAM, K.L.; BUI, T.T.; NGUYEN, K.D.; PHAM, H.D.T.; NGUYEN, H.N.; LUONG, V.P.; TU, T.H.; NGUYEN, P.H. Simultaneous liquefaction, saccharification and fermentation at very high gravity of rice at pilot scale for potable ethanol production and distillers dried grains composition. **Food Bioproducts Process**. v. 98, p. 79-85, 2016.
- COH, B.H.H.; ONG, H.C.; CHEAH, M.Y.; CHEN, W.H.; YU, K.L.; MAHLIA, T.M.I. Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: A critical review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 107, p. 59-74, 2019.
- COSTA, A.G.; PINHEIRO, G.C.; PINHEIRO, F.G.C.; SANTOS, A.B.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 363– 372, 2014.
- DAHIYA, S.; KUMAR, A.N.; SRAVAN, J.S.; CHATTERJEE, S.; SARKAR, O.; MOHAN, S.V. Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 2-12, 2018.
- DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A.K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.2239–2249, 2009.
- DIAS, J. M.; ARAÚJO, J. M.; COSTA, J. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Biodiesel production from raw castor oil. **Energy**, v.53, p.58–66, 2013.
- DIAS, M.O.S.; JUNQUEIRA, T.L.; JESUS, C.D.F.; ROSSELL, C.E.V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through

- optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**. v. 43(1), p. 246–252, 2012.
- DIAS, M.O.S.; MACIEL FILHO, R.; MANTELATTO, P.E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C.E.V.; Bonomi, A. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v.15, p.35– 51, 2015.
- FAO, OECD- FAO Agriculture outlook 2016-2025, Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division, 2015.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- FERREIRA, J.A.; BRANCOLI, P.; SWARNIMA, A.; BOLTON, K.; TAHERZADEH, M.J. A review of integration strategies of lignocelluloses and other wastes in 1st generation bioethanol processes. **Process Biochemistry**, v. 75, p. 173-186, 2018.
- FERREIRA, J.A.; LENNARTSSON, P.R.; TAHERZADEH, M.J. Production of ethanol and biomass from thin stillage using food-grade Zygomycetes and Ascomycetes filamentous fungi. **Energies**, v.7(6), p. 3872–3885, 2014.
- FERREIRA, J.A.; LENNARTSSON, P.R.; TAHERZADEH, M.J. Production of ethanol and biomass from thin stillage by *Neurospora intermedia*: A pilot study for process diversification. **Engineering in Life Sciences**. v. 15(8), p. 751–759, 2015.
- FURLAN, F.F.; COSTA, C.B.B.; FONSECA, G.C.; SOARES, R.P.; SECCHI, A.R.; CRUZ, A.J.G.; GIORDANO, R.C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling, **Computers & Chemical Engineering**. v. 43, p. 1-9, 2012.
- GALBE, M.; ZACCHI, G.; Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. **Biomass and Bioenergy**. v. 46, p. 70-78, 2012.
- GARCÍA, A.; GANDINI, A.; BELGACEM, N.; LABIDI, J.; BRAS, J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**. v. 93, p. 26-38, 2016
- GARCÍA-DEPRAECT, O.; GÓMES-ROMERO, J.; LEÓN-BECERRIL, E.; LÓPEZ-LÓPEZ, A. A novel biohydrogen production process: co-digestion of vinasse and Nejayote as complex raw substrates using a robust inoculum. **Internation Journal of Hydrogen Energy**. v. 42 (9), p. 5820-5831, 2017.

- GASHAW, A.; LAKACHEW, A. Production of biodiesel from non edible oil and its properties. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.3, p.1544–1562, 2014.
- GHATAK, H. R. Biorrefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.8, p.4042-4052, 2011.
- GONZÁLEZ, L. E.; DÍAZ, G. C.; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R.; FORTES, M. M. Biodiesel Production Based in Microalgae: A Biorefinery Approach. **Natural Science**, v.7, p.358-369, 2015.
- HALEK, F.; DELAVARI, A.; KAVOUSHI-RAHIM, A. Production of biodiesel as a renewable energy source from castor oil. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.15(6), p.1063-1068, 2013.
- HASHMI, S.; GOHAR, S.; MAHMOOD, T.; NAWAZ, U.; FAROOQI, H. Biodiesel production by using $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ nano catalyst. **International Journal of Engineering Science**, v.2, p.43-49., 2016;
- HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. Em: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, v. 1, p. 71-100, 2009.
- HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**. v. 62, p. 1-21, 2008.
- ISTADI, I.; PRASETYO, S. A.; NUGROHO, T. S. Characterization of $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO-ZnO}$ Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, v.23, p.394–399, 2015.
- JANKE, L.; LEITE, A.F.; BATISTTA, K.; SILVA, W.; NIKOLAUSZ, M.; NELLES, M.; STINNER, W. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 10-20, 2016.
- JANKE, L.; LEITE, A.F.; NIKOLAUSZ, M.; RADETSKI, C.M.; NELLES, M.; STINNER, W. Comparison of start-up strategies and process performance during semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane filter cake co-digested with bagasse. **Waste Management**. v. 48, p. 199– 208, 2016.

- JÖNSSON, L.J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory byproducts and strategies for minimizing their effects, **Bioresource Technology**, v. 199, p. 103-112, 2016.
- JUNQUEIRA, T.L.; MORAES, B.; GOUVEIA, V.L.R.; CHAGAS, M.F.; MORAIS, E.R.; WATANABE, M.D.B. Use of VSB to plan research programs and public policies, in **Virtual Biorefinery**, ed. by A Bonomi, O Cavalett, MP Cunha, and Lima MAP. Springer International Publishing, Basel, p. 257– 282, 2016.
- KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.101, p.7201–7210, 2010.
- KAUR, M.; ALI, A. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils. **Renewable Energy**, v.36, p.2866–2871, 2011.
- KHOO, C. G.; DASAN, Y. K.; LAM, M. K.; LEE, K. T. Algae Biorefinery: Review on a Broad Spectrum of Downstream Processes and Products. **Bioresource technology**, v.292, 121964, 2019.
- KLEIN, B.C.; BONOMI, A.; MACIEL FILHO, R. Integration of microalgae production with industrial biofuel facilities: A critical review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. v. 82, p. 1376-1392, 2018.
- KLEIN, B. C.; SAMPAIO, I. L. M.; MANTELATTO, P. E.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Beyond ethanol, sugar and electricity: a critical review of product diversification in Brazilian sugarcane mills. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. v. 13, p. 809-821, 2019
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P.; **Manual de Biodiesel**. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.
- KNOTHE, G., RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.58, p.36-59, 2017.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): win–win strategies toward better environmental protection. **Biotechnology Advances**, v.29, p.124-141, 2011.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Microalgae biofuels: a critical review of issues, problems and the way forward. **Biotechnology Advances**, v.30, p. 673-690, 2012.

- LEE, J. H.; LEE, D. G., PARK, J. I.; KIM, J. Y. Biohydrogen production from a marine brown algae and its bacterial diversity. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v.27, n.1, p.187- 192, 2010.
- LENNARTSSON, P.R.; ERLANDSSON, P.; TAHERZADEH, M.J. Integration of the first and second generation bioethanol processes and the importance of by-products. **Bioresource Technology**. v. 65, p. 3-8, 2014.
- LIN, Y.; TANAKA, S. Ethanol fermentation from biomass resources: current stat and prospects. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 69 (6), p. 627-642, 2006.
- LOSORDO, Z.; MCBRIDE, J.; ROOYEN, J.V.; WENGER, K.; WILLIES, D.; FROEHLICH, A.; MACEDO, I.; LYND, L. Cost competitive second-generation ethanol production from hemicellulose in a Brazilian sugarcane biorefinery, **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. v. 10 (5), p. 589–602, 2016.
- MAHBOUBI, A.; FERREIRA, J.A.; TAHERZADEH, M.J.; LENNARTSSON, P.R.; Production of fungal biomass for feed, fatty Acids, and glycerol by *Aspergillus oryzae* from fat-rich dairy substrates. **Fermentation**, v. 3(4), p.48-57, 2017.
- MAHDAVI, M.; ABEDINI, E.; DARABI, A. H. Biodiesel synthesis from oleic acid by nanocatalyst (ZrO_2 / Al_2O_3) under high voltage conditions. **RSC Advances**, v.5, p.55027–55032, 2015.
- MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 83– 92, 2010.
- MANAF, I.S.A.; EMBONG, N.H.; KHAZAAI, S.N.M.; RAHIM, M.H.A.; YUSOFF, M.M.; LEE, K.T.; MANIAM, G.P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. **Energy Conversion and Management**. v. 185, p. 508-517, 2019.
- MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 38, p. 522-550, 2012
- MITRA, D.; RASMUSSEN, M.L.; CHAND, P.; CHINTAREDDY, V.R.; YAO, L.; GREWELL, D.; VERKADE, J.G.; WANG, T.; van LEEUWEN, J. Value-added oil and animal feed production from corn-ethanol stillage using the oleaginous fungus *Mucor circinelloides*. **Bioresource Technology**. v. 107, p. 368–375, 2012.

- MOKOMELE, T.; SOUSA, L.C.; BALAN, V.; RENSBURG, E.; DALE, B.E.; GÖRGENS, J.F. Ethanol production potential from AFEX™ and steam-exploded sugarcane residues for sugarcane biorefineries, **Biotechnology for Biofuels**, v.11 (1), p. 127-138, 2018.
- MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P.E.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825– 835, 2014.
- MORAES, B.S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 44, p. 888– 903, 2015.
- MOSQUEIRA-SALAZAR, K.J.; PALACIOS-BERECHE, R.; CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.; SEABRA, J.; NEBRA, S.A. Reduction of water consumption in an integrated first-and second generation ethanol plant. **Energy for Sustainable Development**, v. 17 (5), p. 531–535, 2013.
- NAIR, R.B. **Integration of first and second generation bioethanol process**. Swedish Centre for Resource Recovery. University of Boras, Sweeden, 2017.
- NAIR, R.B.; LUNDIN, M.; BRANDBERG, T.; LENNARTSSON, P.R.; TAHERZADEH, M.J. Dilute phosphoric acid pretreatment of wheat bran for enzymatic hydrolysis and subsequent ethanol production by edible fungi *Neurospora intermedia*. **Industrial Crops and Products**. v. 69, p. 314-323, 2015.
- NETO, C.J.D.; SYDNEY, E.B.; DE SOUZA; VANDENBERGHE, L.P.; SOCCOL, C.R. Microbial oil for biodiesel production. Em: **Green Fuels Technology** (pp. 387-406). Springer, Cham, 2016.
- NIZAMI, A. S.; REHAN, M.; WAQAS, M.; NAQVI, M.; OUDA, O. K. M.; SHAHZAD, K.; MIANDAD, R.; KHAN, M. Z.; SYAMSIRO, M.; ISMAIL, I. M. I. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. **Bioresource Technology**. v. 241, p. 1101-1117, 2017.
- NovaCana, Beneficiada pelo câmbio e pelo açúcar, Zilor alcança lucro de R\$ 167,4 milhões. [Online]. **NovaCana** 2017. Disponível em <http://www.novacana.com/n/industria/financeiro/beneficiada-cambio-acucar-zilor-lucro-r-167-4-milhoes-210617>. Acesso em 15/07/2019.

- OLIVEIRA, C. M.; CRUZ, A.J.G.; COSTA, C.B.B. Improving second generation bioethanol production in sugarcane biorefineries through energy integration. **Applied Thermal Engineering**, v.109, p.819–827, 2016.
- OLIVEIRA, C. M.; PAVÃO, L. V.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; CRUZ, A. J. G.; COSTA, C. B. B. Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. **Applied Energy**, 2017.
- ÖNER, E. T.; OLIVER, S. G.; KIRDAR, B. Production of ethanol from starch by respiration-deficient recombinant *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Environmental Microbiology**. v. 71 (10), p. 6443-6445, 2005.
- PACHECO, G.; SILVA, F.F. Utilização de resíduos gerados por indústria do setor sucroalcooleiro, pela RAUDI Indústria e Comércio LTDA, na produção de bicarbonato de sódio. *Agro@mbiente On-line*. v. 1, p. 92– 94, 2008.
- PONNUSAMY, V.K.; NGUYEN, D.D.; DHAMARAJA, J.; SHOBANA, S. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potencial. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 462-472, 2019.
- RAHEEM, A.; AZLINA, W. W.; YAP, Y. T.; DANQUAH, M. K.; HARUN, R. Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.49, p.990-999, 2015.
- RAMOS, M. J.; FERNANDÉZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource technology**, v.100, p.261-268, 2009.
- RAMOS, L.P.; SILVEIRA, M.H.L.; CHIARELLO, L.M.; GOMES, G.R.; CORDEIRO, C.S. Perspectivas à implementação de projetos de biorrefinaria baseadas no uso de materiais lignocelulósicos. **Panorama de la industria de celulosa y papel y materiales lignocelulósicos**, p.84-119, 2016.
- RAWAT, I.; KUMAR, R. R.; MUTANDA, T.; BUX, F. Biodiesel from microalgae: a critical evaluation from laboratory to large scale production. **Applied Energy**, v.103, p. 444-467, 2013.
- RIZWAN, M.; LEE, J. H.; GANI, R. Optimal design of microalgae-based biorefinery: economics, opportunities and challenges **Applied Energy**, v.150, p. 69-79, 2015.
- SCHUTYSER, W.; RENDERS, T.; VAN DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S.F.; BECKHAM, G.T.; SELS, B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose

- fractionation, depolymerisation and upgrading. **Chemical Society Reviews**. v. 47 (3), p. 852-908, 2018.
- SCOTT, S. A., DAVEY, M. P., DENNIS, J. S., HORST, I., HOWE, C. J., LEA-SMITH, D. J., SMITH, A. G. Biodiesel from algae: challenges and prospects. **Current opinion in biotechnology**, v.21(3), p.277-286, 2010.
- SHI, W.; LI, J.; HE, B.; YAN, F.; CUI, Z.; WU, K.; LIN, L.; QIAN, X.; CHENG, Y. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. **Bioresource Technology**, v.139, p.316–322, 2013.
- SHUBA, E. S.; KIFLE, D. Microalgae to biofuels: ‘Promising’ alternative and renewable energy, review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.81, p.743-755, 2018.
- SINDHU, R.; GNANSOUNOU, E.; BINOD, P.; PANDEY, A. Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products – An overview, *Renewable Energy*, v. 98, 2016.
- SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.200–216, 2010.
- TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *Int. J. Mol. Sci.* v. 9(9), p. 1621-1651, 2008.
- TRIVEDI, J., AILA, M., BANGWAL, D. P., KAUL, S., GARG, M. O.. Algae based biorefinery—how to make sense? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.47, p.295-307, 2015.
- TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Liquid fuel production using microalgae. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v.48, p. 251-259, 2005.
- UNICADATA. União das Indústrias de Cana-de-açúcar. Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2017/2018. Disponível em <http://encurtador.com.br/pqrT9>. Acesso em 10/04/2019.
- WALKER, G.M.; **Bioethanol: Science and technology of fuel ethanol**. Waker & Ventus Publishing, UK, p. 43-44, 2010.

- WALTER, A.; ENSINAS, A.V. Combined production of second-generation biofuels and electricity from sugarcane residues, **Energy**, v. 35(2), p. 874–879, 2010.
- WANG, Y.; HU, S. Y.; GUAN, Y. P.; WEN, L. B.; HAN, H. Y. Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO-MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification. **Catalysis Letters**, v.131, p.574–578, 2009.
- YANG, X., CHOI, H.S., PARK, C., KIM, S.W. Current states and prospects of organic waste utilization for biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.49, p.335-349, 2015.
- YELLAPU, S. K., KAUR, R., KUMAR, L. R., TIWARI, B., ZHANG, X., TYAGI, R. D. Recent developments of downstream processing for microbial lipids and conversion to biodiesel. **Bioresource technology**, v.256, p.515-528, 2018.
- YOUSUF, A. Biodiesel from lignocellulosic biomass–Prospects and challenges. **Waste Management**, v.32, n.11, p.2061-2067, 2012.
- YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W.; Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: overview, key issues and challenges. **Computers & Chemical Engineering**, v.66, p.36–56, 2014.