



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ERCÍLIA REGINA SILVA DANTAS

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO E AVALIAÇÃO TÉCNICO-  
ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BUTANOL LIGNOCELULÓSICO VIA  
FERMENTAÇÃO IBE (ISOPROPANOL-BUTANOL-ETANOL)

Campinas - SP  
2018

ERCÍLIA REGINA SILVA DANTAS

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO E AVALIAÇÃO TÉCNICO-  
ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BUTANOL LIGNOCELULÓSICO VIA  
FERMENTAÇÃO IBE (ISOPROPANOL-BUTANOL-ETANOL)

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de Campinas,  
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção  
do título de Mestra em Engenharia Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO PINTO MARIANO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DEFENDIDA PELA ALUNA ERCÍLIA REGINA  
SILVA DANTAS, E ORIENTADA PELO PROF.  
DR. ADRIANO PINTO MARIANO.

Campinas - SP  
2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** FAPESP, 2016/08791-5

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

D235d Dantas, Ercília Regina Silva, 1992-  
Desenvolvimento de processo e avaliação técnico-econômica da produção de butanol lignocelulósico via fermentação IBE (Isopropanol-Butanol-Etanol) / Ercília Regina Silva Dantas. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Adriano Pinto Mariano.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Butanol. 2. Fermentação. 3. Simulação computacional. 4. Análise econômica. I. Mariano, Adriano Pinto, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Process development and techno-economic analysis of butanol production by IBE (Isopropanol-Butanol-Ethanol) fermentation

**Palavras-chave em inglês:**

Butanol

Fermentation

Computational simulation

Economic analysis

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Ercília Regina Silva Dantas

Roberta Ceriani

Daniele Farias

**Data de defesa:** 30-07-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Ercília Regina Silva Dantas e aprovada em 30 de julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

PROF. DR. ADRIANO PINTO MARIANO

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROBERTA CERIANI

DR<sup>a</sup>. DANIELE FARIAS

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

À minha amada avó, Doralice.

Até o nosso reencontro!

# AGRADECIMENTO

Ao fim desse trabalho, eu notei o quanto a ciência se faz de resiliência. O indivíduo pode perseverar ou desistir em frente às adversidades que surgem. E, eu aprendi que o lado para o qual a balança pende depende de mim, mas se fortalece com a ajuda das pessoas que fazem a diferença. A elas, eu gostaria de dedicar este agradecimento.

Primeiramente, agradeço ao Prof. Dr. Adriano Mariano por ser meu orientador no sentido mais genuíno da palavra e compartilhar das minhas preocupações e problemas nas reuniões de sexta à tarde.

Agradeço também aos meus amigos, pois sem alguns deles talvez eu não estivesse aqui. Tamara, Gabi, Jéssica e Leila, o apoio de vocês me trouxe de Natal a Campinas. Carol, você me acolheu e acreditou enquanto eu duvidava. Meus amigos de laboratório (LOPCA e LSOPQ), vocês foram meus companheiros nessa longa caminhada pelos bosques acadêmicos; em especial, Júnia que adora petróleo, mas discute comigo sobre “bio-coisas”. E, Luiz, meu amigo e *roommate*, que me apoia e me ama sem saber o porquê.

Por fim, gostaria de agradecer a Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura, corpo docente e demais funcionários. Assim como a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, processo nº: 2016/08791-5.

“Porque o conhecimento é a única coisa que ninguém pode tirar de você”.

Gilvaneide Silva

# RESUMO

O n-butanol de origem verde pode ser produzido via fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) ou IBE (isopropanol-butanol-etanol) através de bactérias do gênero *Clostridium*; no entanto, ambos os processos enfrentam dificuldades para estabelecer a competitividade de produção. Destaca-se a inibição dos microrganismos pelos produtos como um dos principais obstáculos. De fato, essa problemática é ainda mais crítica na fermentação IBE, cujo valores de conversão de açúcares (59%), produtividade de butanol (0,13 g/L·h) e rendimento de butanol (0,17 g/g) são inferiores ao desempenho da rota de fermentação ABE. A fim de mitigar os efeitos de inibição das células causado pelos solventes, o método de recuperação dos produtos *in situ* via separação a vácuo foi aplicado sob a configuração de “fermentação flash”. Além disso, desenvolveu-se um caso hipotético de modificação genética e seus desdobramentos no desempenho das tecnologias de fermentação convencional batelada e “fermentação flash” foram verificados. O principal objetivo foi o desenvolvimento e a avaliação técnico-econômica da produção de n-butanol lignocelulósico via fermentação IBE através de processo com tecnologia avançada. Para tal, os estudos foram conduzidos através de simulações computacionais que permitiram determinar condições operacionais ótimas da “fermentação flash” para máxima produtividade de IBE ou mínima taxa de vaporização no tanque flash, além de alimentarem as análises econômicas de distintas estratégias de negócio. Por fim, observou-se que a tecnologia de “fermentação flash” promoveu caldos menos diluídos em produtos e aumento da produtividade, cuja condição ótima de minimização da quantidade de caldo vaporizado no tanque flash demonstrou ganhos de eficiência energética com aumento de produtividade de ~10 vezes em relação à tecnologia batelada (2,0 contra 0,2 g/L·h). O uso isolado da técnica de “fermentação flash” torna a produção de butanol via fermentação IBE economicamente viável com valor líquido presente superior a 90 milhões de dólares, mas a associação dessa técnica com caso hipotético de modificação genética conferiu ao processo IBE maior competitividade, alcançando valor líquido presente de 146 milhões de dólares e taxa interna de retorno superior a 23%.

**Palavras-chave:** n-Butanol, fermentação IBE, separação a vácuo, fermentação flash, simulações computacionais, análise econômica, estratégias de negócios.

# ABSTRACT

Biobutanol can be produced naturally through ABE (acetone-butanol-ethanol) or IBE (isopropanol-butanol-ethanol) fermentation by strain *Clostridium*; however, both processes face difficulties in establishing competitiveness for its production. The product inhibition is highlighted as a major drawback. In fact, this issue is even more critical in IBE fermentation, whose conversion values of sugars (59%), butanol yield (0.13 g/L·h) and butanol yield (0.17 g/g) are lower than ABE fermentation. To mitigate the inhibition effects of products on cells, the method of *in situ* product recovery by vacuum separation was applied using flash fermentation design. In addition, a hypothetical case of genetic modification was developed and its developments in the performance of conventional batch fermentation and "flash fermentation" technologies were verified. The main objective was the development and technical-economic evaluation of an advanced technology process to produce n-butanol via IBE fermentation using lignocellulosic biomass. For this, the studies were conducted through computational simulations that allowed to determine optimal operating conditions of the "flash fermentation" for maximum productivity of IBE or minimum rate of vaporization in the flash tank, besides feeding the economic analyzes of different business strategies. Finally, it was observed that the "flash fermentation" technology promoted less diluted broths in products and increased productivity, whose optimum condition of minimizing the amount of vaporized broth in the flash tank demonstrated energy efficiency gains with a productivity increase of ~ 10 times compared to batch technology (2.0 versus 0.2 g /L·h). The isolated use of the "flash fermentation" technique makes butanol production via economically viable IBE fermentation with a net present value of over 90 million dollars, but the association of this technique with a hypothetical case of genetic modification has given the IBE process greater competitiveness, reaching net present value of 146 million dollars and internal rate of return of more than 23%.

**Keywords:** n-Butanol, IBE fermentation, vacuum separation, flash fermentation, computational simulations, economic analyzes, business strategies.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Representação esquemática da organização desta pesquisa de mestrado vinculado ao projeto de auxílio regular da Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) 2016/08791-5.....	25
Figura 2-1. Comparação das emissões de gases de efeito estufa ao longo do ciclo de vida dos biocombustíveis com os combustíveis fósseis .....	29
Figura 2-2. Rota genérica de metabolismo microbiano durante fermentação IBE. ....	31
Figura 2-3. Ilustração gráfica a respeito do número de artigos científicos publicados contendo fermentação ABE ou BE no título, resumo ou palavra-chave no período de 1982 a 2017. ....	36
Figura 2-4. Fluxograma da produção de biobutanol com "esgotamento". ....	39
Figura 2-5. Fluxograma da produção de biobutanol com extração líquido-líquido. ....	40
Figura 2-6. Fluxograma da produção de biobutanol com pervaporação. ....	42
Figura 2-7. Fluxograma da produção de biobutanol com extração por membrana. ....	43
Figura 2-8. Fluxograma da produção de biobutanol com adsorção. ....	45
Figura 2-9. Fluxograma da produção de biobutanol com separação a vácuo.....	46
Figura 2-10. Fluxograma da produção de biobutanol com "fermentação flash".....	48
Figura 2-11. Graus de diversificação e seus tipos. ....	52
Figura 2-12. Área Plantada com cana de açúcar entre o período de 1980 a 2016, dados da UNICA. ....	53
Figura 3-1. Perfil de concentração celular (losango), de substrato (circulo) e butanol (quadrado) durante fermentação batelada da linhagem selvagem com pontos experimentais (símbolos) e pontos simulados com a FI satisfatória (linha). ....	62
Figura 3-2. Perfil de concentração celular (losango), de substrato (circulo) e butanol (quadrado) durante fermentação batelada da linhagem modificada com pontos experimentais (símbolos) e pontos simulados com a FI satisfatória (linha). ....	63
Figura 3-3. Configuração do sistema de "fermentação flash" adotado neste trabalho. ....	65
Figura 3-4. Esquema de simulações computacionais de cenários com tecnologia "fermentação flash". ....	71
Figura 3-5. Esquema de simulações computacionais de cenários fermentação convencional batelada.....	71
Figura 3-6. Representação de sistema flash aplicado na simulação computacional. ....	73

Figura 3-7. Representação de sistema de condensação de vapores aplicado na simulação computacional. ....	73
Figura 3-8. Representação de sistema de absorção aplicado na simulação computacional. ....	74
Figura 3-9. Representação de sistema de separação dos álcoois aplicado na simulação dos casos com tecnologia flash. ....	75
Figura 3-10. Representação de sistema de separação dos álcoois aplicado na simulação dos casos de fermentação batelada. ....	76
Figura 3-11. Os diferentes cenários avaliados com suas respectivas características tecnológicas e de mercado. ....	79
Figura 4-1. Efeito da concentração de substrato na corrente de alimentação no desempenho da tecnologia flash, verificando conversão de açúcares, rendimento e produtividade dos álcoois para condições de operação fixada ( $F_0 = 20 \text{ m}^3/\text{h}$ ; $\text{Fator}_{FC} = 5$ ; $\text{Frac} = 10\%$ e $\text{Vol} = 500\text{m}^3$ ) - linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B). ....	82
Figura 4-2. Curvas de nível para conversão de substrato e produtividade dos álcoois em função de $S_0$ e $\text{Frac}$ para linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B) com demais variáveis fixadas ( $F_0 = 50 \text{ m}^3/\text{h}$ e $\text{Fator}_{FC} = 6$ ), cujas região de ótimo encontra-se delimitada. ....	86
Figura 4-3. Curvas de nível para concentração de álcoois no vinho fermentativo e corrente de vapor do tanque flash em função de $F_0$ e $\text{Frac}$ para linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B) com demais variáveis fixadas ( $S_0 = 110 \text{ g/L}$ e $\text{Fator}_{FC} = 6$ ), cujas região de ótimo encontra-se delimitada. ....	87
Figura 4-4. Representação de sistema de condensação de vapores aplicado por PEREIRA et al. (2018). ....	93
Figura 4-5. Comparação entre as etapas de pré-tratamento e fermentação dos cenários com seus respectivos dados de dorna, volume de reatores e corrente de água utilizada na diluição - planta com capacidade produtiva de 30 mil de butanol por ano. ....	96
Figura 4-6. Gráfico dos custos de investimento de cada etapa da produção para os diversos cenários avaliados. ....	98
Figura 4-7. Gráfico dos custos operacionais por ano de cada utilidade nos cenários avaliados. ....	100
Figura 4-8. Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda de químicos (acetona e butanol) e combustível (mistura IBE) em relação ao preço do combustível IBE. ....	103
Figura 4-9. Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda dos químicos em relação ao preço da utilidade de água a $10^\circ\text{C}$ . ....	104
Figura 4-10. Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda de químicos em relação ao preço do bagaço (base seca). ....	104

Figura C-1. Variação do preço dos químicos e combustível no período de 2007 a 2017. ....	123
Figura C-2. Gráfico da cotação do dólar em real no período de 2007 a 2017.....	124
Figura D-1. Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1-Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para maximização da produtividade. ...	127
Figura D-2. Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1-Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para minimização da corrente de vapor. ....	127
Figura D-3. Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1-Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para maximização da produtividade..	130
Figura D-4. Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1-Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para minimização da corrente de vapor. ....	130

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Comparação das propriedades de possíveis substitutos da gasolina. ....	32
Tabela 2-2. Caldo fermentativo obtido através de fermentação batelada de <i>C. beijerinckii</i> DSM6423 e <i>C. beijerinckii</i> 8052.....	33
Tabela 2-3. Dificuldades e possíveis soluções para a produção de n-butanol via fermentação. ....	35
Tabela 2-4. Demanda energética e eficiência para os diferentes sistemas de separação do vinho.....	50
Tabela 2-5. Níveis da cadeia produtiva e a integração alcançada pelas biorrefinaria atuais....	52
Tabela 3-1. Performance em batelada de linhagem selvagem e linhagem modificada. ....	60
Tabela 3-2. Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para função inibitória de linhagem selvagem. ....	61
Tabela 3-3. Constantes de Antoine aplicáveis no intervalo de temperatura entre 25°C a 40°C. ....	67
Tabela 3-4. Valores de CEPCI no período de 2005 a 2017.....	79
Tabela 3-5. Custos de utilidades.....	80
Tabela 4-1. Código de níveis e valores aplicados em DCCR da linhagem selvagem. ....	83
Tabela 4-2. Código de níveis e valores aplicados em DCCR da linhagem modificada. ....	83
Tabela 4-3. Modelos estatísticos (~R <sup>2</sup> ajustado: 0,99) para parâmetros de resposta no caso da linhagem selvagem.....	84
Tabela 4-4. Modelos estatísticos (~R <sup>2</sup> ajustado: 0,99) para parâmetros de resposta no caso da linhagem modificada. ....	85
Tabela 4-5. Condições operacionais e variáveis de resposta para maximização da produtividade dos álcoois e minimização da corrente de vapor para “fermentação flash” dos cenários, linhagem selvagem e linhagem modificada, comparadas às fermentações convencionais batelada. ....	88
Tabela 4-6. Demanda energética de cada sistema da produção para planta com capacidade produtiva de 30000 ton de butanol/ano. ....	91
Tabela 4-7. Custo total de investimento para os cenários estudados. ....	98
Tabela 4-8. Custo total de operação por ano dos cenários estudados.....	101
Tabela 4-9. Indicadores econômicos das estratégias de negócios considerando os distintos cenários tecnológicos com produção de 30 mil toneladas de butanol/ano.....	102

Tabela 4-10. Indicadores econômicos para estratégia de negócio da venda de químicos com redução de 25% do OPEX do agente refrigerante e compra de bagaço a 30\$USD/ton em base seca.....	105
Tabela A-1. Planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> com caráter exploratório para o caso de linhagem selvagem.....	118
Tabela A-2. Ajustes manuais das constantes para a função inibitória da linhagem selvagem. ....	119
Tabela A-3. Ajustes manuais das constantes para a função inibitória da linhagem modificada. ....	119
Tabela B- 1. Resumo dos resultados obtidos através do caso de sensibilidade criado no simulador.....	120
Tabela B-2. Análise da seletividade da tecnologia flash com variação simultânea na alimentação as concentrações do butanol e isopropanol de modo inverso. ....	121
Tabela B-3. Análise da seletividade da tecnologia flash com variação simultânea na alimentação as concentrações do butanol e isopropanol de modo inverso. ....	121
Tabela C-1. Preço médio de químicos e combustível. ....	123
Tabela C-2. Conversão do preço da solução ácida, cal hidratado e água de lavagem. ....	124
Tabela D-1. Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para maximização da produtividade.....	125
Tabela D-2. Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para minimização da corrente de vapor.....	126
Tabela D-3. Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para maximização da produtividade.....	128
Tabela D-4. Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para minimização da corrente de vapor.....	129
Tabela E-1. Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de pré-tratamento para os distintos cenários. ....	131
Tabela E-2. Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de fermentação para os distintos cenários. ....	131
Tabela E-3. Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de condensação dos vapores para os distintos cenários. ....	131
Tabela E-4. Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de separação dos álcoois para os distintos cenários.....	132
Tabela E-5. Custos de equipamentos no ano de projeto de 2017 estimados pelo método de estimativa por analogia.....	132

# LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3-1. Taxa de crescimento celular da <i>C. beijerinckii</i> DSM6423. ....	59
Equação 3-2. Taxa de consumo do substrato da <i>C. beijerinckii</i> DSM6423. ....	59
Equação 3-3. Taxa de formação dos produtos da <i>C. beijerinckii</i> DSM6423. ....	59
Equação 3-4. Estrutura da função inibitória quando as concentrações de substâncias tóxicas estão abaixo do nível suportado pelo microrganismo. ....	59
Equação 3-5. Estrutura da função inibitória quando as concentrações de substâncias tóxicas estão acima do nível suportado pelo microrganismo. ....	59
Equação 3-6. Cálculo de constante $d$ da função inibitória. ....	61
Equação 3-7. Cálculo do erro de ajuste da função inibitória com base em pontos experimentais ....	62
Equação 3-8. Função inibitória da linhagem selvagem para BI inferior a 6,7 g/L. ....	62
Equação 3-9. Função inibitória da linhagem selvagem para BI igual ou superior a 6,7 g/L. ....	63
Equação 3-10. Função inibitória da linhagem modificada para BI inferior a 7,5 g/L. ....	63
Equação 3-11. Função inibitória da linhagem modificada para BI igual ou superior a 7,5 g/L. ....	64
Equação 3-12. Taxa de crescimento celular considerando dinâmica do reator. ....	66
Equação 3-13. Taxa de consumo do substrato considerando dinâmica do reator. ....	66
Equação 3-14. Taxa de formação dos produtos considerando dinâmica do reator. ....	67
Equação 3-15. Relação entre corrente de caldo fermentativo e alimentação. ....	67
Equação 3-16. Equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão para misturas não ideais. ....	68
Equação 3-17. Cálculo de produtividade dos álcoois no modelo matemático. ....	68
Equação 3-18. Cálculo de rendimento dos álcoois no modelo matemático. ....	68
Equação 3-19. Cálculo da concentração dos álcoois no vinho fermentativo considerando ambas correntes de saída. ....	68
Equação 3-20. Reação de formação do isopropanol. ....	72
Equação 3-21. Reação de formação do butanol. ....	72
Equação 3-22. Reação de formação do etanol. ....	72
Equação 3-23. Reação de formação do ácido acético. ....	72
Equação 3-24. Reação de formação do ácido butírico. ....	72

Equação 3-25. Cálculo da regra dos seis décimos.....	80
Equação 3-26. Cálculo de valor líquido atual do investimento estudado.....	80

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ACK</b>	Quinase Acetato
<b>ADC</b>	Descarboxilase Acetoacetato
<b>ADH</b>	Desidrogenase de Álcool
<b>ATP</b>	Adenosina Trifosfato
<b>Bio-SG</b>	Gás Biosintético
<b>BtL</b>	Biomassa para Líquidos
<b>BUK</b>	Quinase Butirato
<b>CAS#</b>	Registro de Composto Químico
<b>CoAT</b>	Transferase de CoA
<b>FAME</b>	Ésteres Metílico de Ácido Graxo
<b>GMO</b>	modificação genética do microrganismo
<b>HVO</b>	Óleo Vegetal tratado com Hidrogênio
<b>NAD+</b>	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Oxidada
<b>NFOR</b>	NAD+: Ferredoxina Oxidorredutase
<b>PFOR</b>	Piruvato: Ferredoxina Oxidorredutase
<b>SADH</b>	Desidrogenase de Álcool Secundário

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1 Contexto .....	21
1.2 Motivação .....	22
1.3 Objetivos.....	24
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1 Biocombustíveis .....	28
2.2 n-Butanol .....	31
2.3 Pontos de Melhoria do Processo Fermentativo .....	34
2.3.1 Modificação da Linhagem .....	36
2.3.2 Remoção de Produtos <i>In Situ</i> .....	37
2.3.2.1 “Esgotamento” .....	38
2.3.2.2 Extração Líquido-Líquido .....	40
2.3.2.3 Pervaporação .....	41
2.3.2.4 Extração por Membrana .....	43
2.3.2.5 Adsorção .....	44
2.3.2.6 Separação a Vácuo.....	46
2.3.3 Processo de Separação dos Álcoois.....	49
2.4 Perfil de Negócio .....	51
2.4.1 Indústria Sucoenergética .....	53
2.5 Justificativa de Trabalho.....	54
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
3.1 Material.....	58
3.2 Modelos Cinéticos de Fermentação.....	58
3.3 Tecnologia de “Fermentação Flash” .....	64
3.3.1 Descrição do Processo .....	64
3.3.2 Modelagem Matemática da Tecnologia .....	66
3.3.3 Otimização dos Parâmetros de Operação .....	69
3.4 Simulação Computacional das Etapas de Produção .....	70

3.4.1 Gases Fermentativos.....	71
3.4.2 Sistema Flash.....	72
3.4.3 Sistema de Condensação dos Vapores.....	73
3.4.4 Sistema de Absorção .....	73
3.4.5 Sistema de Separação dos Álcoois .....	74
3.5 Análise Econômica .....	78
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>81</b>
4.1 Otimização das Condições Operacionais .....	82
4.2 Análise Energética.....	89
4.3 Avaliação Econômica.....	93
4.3.1 Capital de Investimento .....	97
4.3.2 Capital de Operação.....	99
4.3.3 Análise de Perfis de Negócio.....	101
4.3.4 Análise de Sensibilidade dos Cenários.....	103
<b>CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>106</b>
5.1 Contribuições e Limitações .....	107
5.2 Trabalhos Futuros .....	108
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>120</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>123</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO E.....</b>	<b>131</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

*Este capítulo tem como principal objetivo a aquisição de conhecimento por parte do leitor a respeito da conjuntura científica e social que motivaram os estudos desenvolvidos nesta dissertação. Com uma estrutura subdividida em Contexto, Motivação e Objetivos, espera-se delinear os aspectos que incitaram e consolidaram esta dissertação.*

## 1.1 Contexto

A abundância e o baixo custo permitiram que os combustíveis fósseis prosperassem como fonte de energia desde o início do século XX. No entanto, a flutuação do preço de mercado destas *commodities* associado ao seu status de fonte não renovável causam incertezas nos setores que dependem dessa forma de combustível (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014). Além disso, estudos recentes apontam que questões ambientais, como aquecimento global e mudanças climáticas, estão associadas ao uso de derivados do petróleo devido à emissão de gás de efeito estufa (KUMAR; GAYEN, 2011). Esse panorama global transformou a sustentabilidade em mais do que uma tendência, uma necessidade para a construção de uma sociedade próspera. Tal problemática, portanto, atrai a atenção de inúmeras pesquisas ao redor do mundo, tendo o setor de transporte como um seguimento estratégico para alto impacto. Este setor é atualmente responsável por 58% do consumo mundial de combustíveis fósseis (BHARATHIRAJA et al., 2017).

Inúmeras opções a fim de substituir os combustíveis convencionais têm sido apresentadas, como: híbridos elétricos, células combustíveis, gases comprimidos e biocombustíveis. E, embora todos esses substitutos possam reduzir as emissões de gases do efeito estufa, os biocombustíveis destacam-se como alternativa por alcançar esse resultado através de uma transição simples, visto que os mesmos demandam mínimas mudanças na infraestrutura de transporte e na estrutura dos veículos (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011; SWANA et al., 2011). As vantagens advindas do uso de biocombustíveis vão além disso. A expansão de sua utilização e produção também promove a segurança energética, sustentabilidade, redução de resíduos e desenvolvimento econômico (FULTON et al., 2004; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011).

Nesta conjectura, Brasil e Estados Unidos foram pioneiros em seus esforços para introduzirem em seus mercados a produção de biocombustíveis, potencializada pela abundância de matéria-prima. Através de incentivos políticos e avançados trabalhos de pesquisa, esses países obtiveram sucesso na implementação da produção em larga escala do bioetanol e estimularam ações semelhantes em outras nações (KUMAR; GAYEN, 2011). O uso de etanol como aditivo foi bem difundido nos mercados nacionais, o que pareceu ser o início de um movimento de substituição dos combustíveis fósseis. Todavia, a solubilidade e densidade energética do bioetanol confere baixa competitividade em performance quando comparado a gasolina (BANKAR et al., 2013). Consequentemente, o setor privado projetou

sua atenção para as demais formas de biocombustíveis, impulsionados por estímulos sociais e governamentais (FULTON et al., 2004; PFROMM et al., 2010).

## 1.2 Motivação

Na esfera de oportunidades provenientes da produção de biocombustíveis, a exploração do uso de biomassa lignocelulósica como matéria-prima é promissora. Os biocombustíveis oriundos dessa forma de biomassa são chamados de segunda geração (KIRAN; KUMAR; DESHMUKH, 2014). O biobutanol, também conhecido como n-butanol de origem verde, tem ganhado destaque nessa categoria por se tratar de um substituto avançado que pode superar as limitações do bioetanol, além de sua possível utilização como percussor químico. Em contraste ao etanol, as propriedades do n-butanol como combustível superam em densidade energética, compatibilidade com a gasolina, segurança na distribuição e redução dos problemas de ignição (BANKAR et al., 2013; MARIANO; EZEJI; QURESHI, 2015).

Quando não por rota petroquímica, a síntese industrial do n-butanol ocorre convencionalmente através da fermentação Acetona-Butanol-Etanol (ABE), usando bactérias da linhagem *Clostridium*. No entanto, a viabilidade do processo ABE enfrenta algumas dificuldades no estado atual de tecnologia. Por exemplo, o limite de toxicidade suportada pelo microrganismo por parte dos produtos e coprodutos implica na recuperação de uma corrente diluída (~12g/L de butanol), bem como restringe os valores de produtividade e rendimento alcançados durante fermentação (MARIANO et al., 2011b). Além disso, essa corrente diluída contribui negativamente com a recuperação dos produtos e eficiência energética do processo. Isso se deve a alta produção de resíduo líquido, conhecido como vinhaça, que pode alcançar cerca de 80 litros (de vinhaça) por litro de butanol produzido. Essa baixa concentração ainda pode ser agravada pela geração de inibidores na etapa de pré-tratamento da biomassa em um processo de segunda geração (MARIANO; FILHO, 2011; VANE, 2008). Sob a perspectiva de mercado, a produção ABE em larga escala, cuja concentração dos solventes possui uma proporção de cerca de 3:6:0,5 (A:B:E) (MARIANO et al., 2011a), é um tanto quanto desestimulante. Isso se deve principalmente ao fato de que uma produção de n-butanol na ordem de bilhões a fim de atender o mercado de combustíveis levaria a uma superprodução de acetona, causando um excesso de oferta deste coproduto (MARIANO et al., 2013a). Ademais,

a natureza corrosiva da acetona compromete a utilização da mistura ABE diretamente como combustível nos motores veiculares (LI et al., 2016).

Em face dessas desvantagens, a fermentação Isopropanol-Butanol-Etanol (IBE) apresenta-se como uma alternativa interessante. A mistura IBE é produzida naturalmente por algumas linhagens de *Clostridium beijerinckii*. Vale a pena destacar que a produção de isopropanol, em vez de acetona, permite a utilização direta da mistura IBE como biocombustível ou aditivos, o que pode resultar na exclusão do processo de separação desses produtos e, por sua vez, promover ganhos de eficiência energética. Todavia, limitações técnicas persistem, apesar da mitigação dos riscos de mercados advindos da fermentação IBE.

Para sobrepujar algumas dessas limitações produtivas do processo IBE (como: baixa produtividade, baixo rendimento e efeito inibitório), a abordagem de engenharia mutagênica e metabólica têm sido usadas. No entanto, essas metodologias até o momento alcançam um sucesso limitado (BANKAR et al., 2015; GÉRANDO et al., 2016). Outras opções de tecnologia avançada são as técnicas de recuperação de produtos *in situ* (ISPR); contudo, elas ganharam pouco destaque para aplicação em fermentação IBE. Esses métodos ISPR baseiam-se no uso contínuo de processos de recuperação com alta seletividade para aliviar o efeito inibitório, assim como aumentar a concentração final dos produtos e melhorar a produtividade e demais índices de desempenho. Consequentemente, a etapa de separação exige um consumo menor de energia. Somado a isso, há uma redução da quantidade de vinhaça que é gerada, pois trata-se de processos que em geral operam com cargas altas de substrato (MARIANO; FILHO, 2011). Nesse contexto, GROOT e LUYBEN (1986) desenvolveram o primeiro trabalho para produção IBE utilizando adsorção como método de remoção de produtos *in situ*. Posteriormente, tem-se conhecimento apenas sobre o uso de pervaporação e “esgotamento” (DE VRIJE et al., 2013; MATSUMURA; TAKEHARA; KATAOKA, 1992; PYRGAKIS et al., 2016). Ainda que haja uma tímida aplicação das tecnologias ISPR para aprimorar a fermentação IBE, esses métodos (“esgotamento”, extração líquido-líquido, membrana, pervaporação, adsorção e separação a vácuo) têm sido amplamente utilizados na produção ABE (KUJAWSKA et al., 2015; OUTRAM et al., 2017). As técnicas de recuperação *in situ* possuem vantagens e desvantagens referentes ao aumento de escala, demanda energética, capacidade e seletividade.

Portanto, essa dissertação propõe o desenvolvimento e avaliação técnico-econômica de um processo com tecnologia avançada de fermentação para produção de n-butanol lignocelulósico via fermentação IBE em escala comercial. O estudo foi conduzido através de

modelagem matemática e simulação computacional. Com o objetivo de incrementar os ganhos energéticos por meio de uma drástica redução da toxicidade do butanol e alcançar uma condensação de vapores eficiente, a tecnologia de “fermentação flash” e arranjo de condensação seguido de separador bifásico foram aplicadas neste projeto, respectivamente. Além disso, o estudo inclui uma comparação entre os processos de fermentação (convencional e flash), bem como a avaliação técnico-econômica do processo IBE sob uma ótica de performance através de indicadores econômicos.

Por fim, este trabalho almejou o desenvolvimento de um processo atual e dinâmico para a fermentação IBE associado ao estudo de seu desempenho, viabilidade econômica e competitividade de mercado. O processo aqui proposto visa, portanto, contribuir com crescimento da indústria de biocombustível nacional.

### 1.3 Objetivos

O uso da remoção contínua dos produtos através das tecnologias de recuperação *in situ* promove grandes vantagens à produção de n-butanol. De fato, a “fermentação flash” oferece melhorias significativas em produtividade, consumo de energia e redução do volume de vinhaça produzida (MARIANO et al., 2008). Ademais, a combinação dessa tecnologia com uma biomassa lignocelulósica como bagaço de cana-de-açúcar pode levar a benefícios econômicos. Como resultado, o n-butanol fornecido pela fermentação IBE pode ganhar um perfil competitivo como biocombustível e/ou químico. Entretanto, os avanços tecnológicos na etapa de fermentação, incluindo a “fermentação flash” aqui proposta, carecem de uma perspectiva acerca de sua viabilidade quando aplicado para a produção de n-butanol via processo IBE.

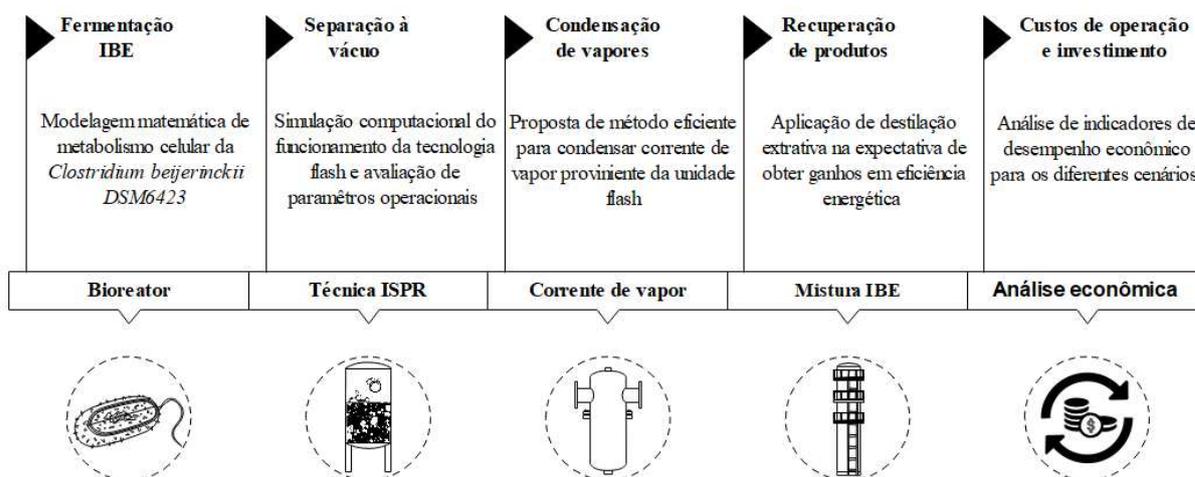
Em vista dessas prerrogativas, o objetivo principal desta dissertação foi desenvolver e avaliar, de modo técnico e econômico, a produção de n-butanol por meio da fermentação IBE. Para se atingir tal objetivo, quatro objetivos específicos foram delineados e executados durante o desenvolvimento desta dissertação:

- I. Criação de caso hipotético onde há melhoramento genético da linhagem selvagem. Por conseguinte, o desenvolvimento de modelagem matemática do metabolismo celular dos dois casos: linhagem modificada e linhagem selvagem.

- II. Investigação do uso da tecnologia de “fermentação flash” para ambos os metabolismos, verificando o desempenho desse método de recuperação na produção de n-butanol via fermentação IBE, somado a avaliação dos parâmetros operacionais da tecnologia a fim de definir os pontos ótimos para máxima produtividade e mínima vaporização parcial no tanque flash.
- III. Estudo da tecnologia ISPR, avaliando parâmetros chaves de desempenho (produtividade, consumo energético e geração de vinhaça) e as implicações do esquema proposto para condensação de vapores oriundos da “fermentação flash”.
- IV. Proposta e desenvolvimento de um sistema de separação dos produtos, buscando ganhos energéticos e considerando a existência dos azeótropos na mistura IBE e água.
- V. Após a determinação das condições operacionais do processo IBE proposto com linhagem selvagem e modificada, avaliação técnico-econômica comparativa da produção de IBE nos distintos cenários (processo convencional em batelada e processo de “fermentação flash”), a fim de observar as implicações competitivas da produção IBE.

A **Figura 1-1** ilustra a organização do estudo proposto:

**Figura 1-1.** Representação esquemática da organização desta pesquisa de mestrado vinculado ao projeto de auxílio regular da Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) 2016/08791-5.



Fonte: Autor.

Nesse sentido buscou-se responder algumas questões críticas, como: a rota alternativa de produção de n-butanol via fermentação IBE é economicamente viável? O uso das novas tecnologias avançadas pode trazer ganhos expressivos de produtividade, eficiência energética, e redução de geração de vinhaça no processo de fermentação IBE? A “fermentação flash” de

---

recuperação *in situ* de produtos é uma alternativa técnica e economicamente viável? É possível condensar os vapores de IBE e água gerados sob vácuo sem a penalidade da alta demanda de energia elétrica associadas a compressores, conforme verificado em estudos anteriores (MARIANO et al., 2011a; PEREIRA et al., 2018)? Quais os pontos de melhoria necessários no processo IBE que foram observados?

# Capítulo 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*Este capítulo tem o intuito de orientar e aprofundar os conhecimentos do leitor acerca das escolhas executadas neste trabalho. Além disso, a estrutura delineada apresenta informações significativas dentro do contexto no qual este trabalho encontra-se inserido, enfatizando sua relevância. A organização do capítulo permeia os seguintes tópicos: Biocombustíveis, n-Butanol, Pontos de Melhoria do Processo Fermentativo, Perfil de Negócio e Justificativa de Trabalho.*

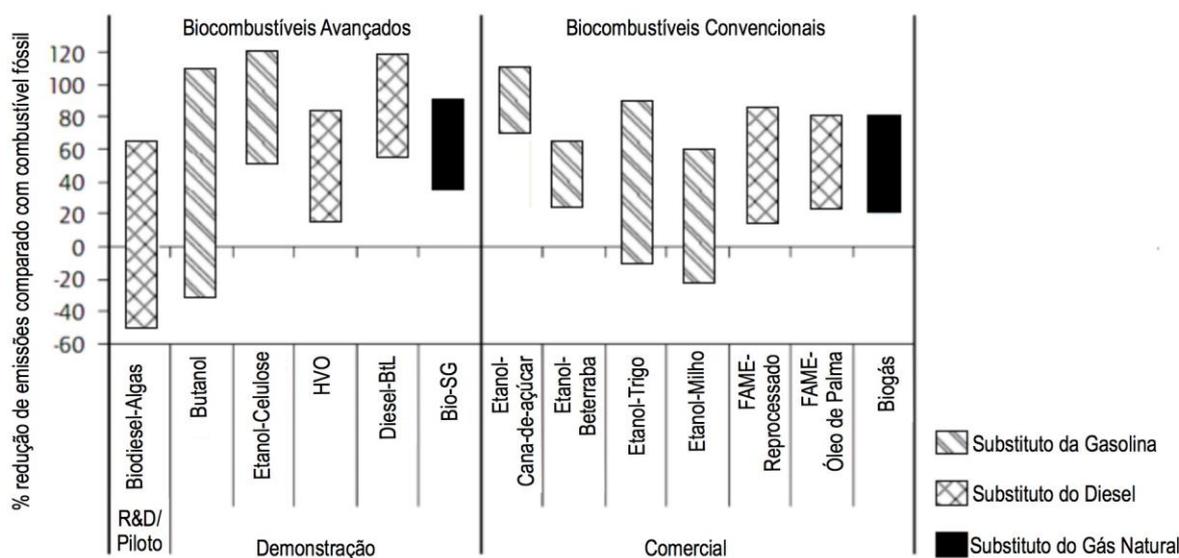
## 2.1 Biocombustíveis

O desenvolvimento de combustíveis renováveis tem alcançado um vasto progresso devido à oscilação do preço do petróleo e implicação direta que os combustíveis fósseis tem sob os problemas climáticos atuais (RIEGELHAUPT; CHALICO, 2009). No seguimento de transporte veicular à nível mundial, tem-se nos biocombustíveis uma opção promissora de combustível ambientalmente mais limpo. De fato, os biocombustíveis são descritos como uma forma renovável de energia obtidos através de fontes orgânicas (plantas, animais e microrganismos) e, em geral, requerem o mínimo de mudanças nos motores dos veículos ou na infraestrutura de transportes. Esses biocombustíveis podem ser categorizado com base na sua fase: sólido, líquido e gasoso (BHARATHIRAJA et al., 2017). Contudo, as formas gasosas e líquidas, cuja a classificação mais comum é: primeira, segunda e terceira geração, são as mais indicadas para o uso no setor de transporte (KIRAN; KUMAR; DESHMUKH, 2014). Abaixo tem-se a definição de cada geração:

- A primeira geração de biocombustíveis é conhecida como biocombustível convencional e usa, principalmente, plantações de alimentos/óleos ou gordura animal como fonte de substrato. Além disto, esse tipo de combustível tem origem na conversão desses substratos através de técnicas de esterificação e fermentação (KIRAN; KUMAR; DESHMUKH, 2014).
- A segunda geração de biocombustíveis é obtida através do uso de materiais lignocelulósico e resíduos agrários (BHARATHIRAJA et al., 2017). Em contraste com a primeira geração, que emprega processos convencionais durante a produção de seus combustíveis, a segunda geração foca em processos avançados para superar as dificuldades encontradas no substrato utilizado.
- A terceira geração de biocombustíveis tem algas e microalgas como fonte de substrato (BHARATHIRAJA et al., 2017; KIRAN; KUMAR; DESHMUKH, 2014). De modo similar a segunda geração, a terceira geração é conhecida como biocombustível avançado devido a forma de tecnologia requerida em sua produção.

Na **Figura 2-1**, observa-se o estado tecnológico de algumas opções de biocombustíveis e a emissão de gases de efeito estufa dessas energias renováveis em comparação ao combustíveis fósseis que pretendem substituir.

**Figura 2-1.** Comparação das emissões de gases de efeito estufa ao longo do ciclo de vida dos biocombustíveis com os combustíveis fósseis



Nota: As análises excluem emissões de mudanças indiretas no uso do solo. Reduções de mais de 100% são possíveis através do uso de co-produtos

**Fonte:** Adaptado de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011.

Nota-se que a matéria-prima e a forma como o processo é conduzido influenciam no balanço da emissão de gases de efeito estufa e, geralmente, a performance dos biocombustíveis avançados são superiores aos convencionais. Os biocombustíveis convencionais já alcançaram escala comercial, mas essa categoria não aparenta ter força para competir com a gasolina ou diesel (FULTON et al., 2004). Essa falta de competitividade por parte da primeira geração pode ser justificada pelo impacto à biodiversidade; pela alta demanda por água; pelo alto uso de fertilizantes; e pela competição com o setor alimentício. Consequentemente, o uso excessivo desses combustíveis de primeira geração pode levar à indesejada disputa com a indústria alimentícia para manter a produção desses combustíveis renováveis. Por outro lado, os processos com tecnologias avançadas ganharam destaque nos últimos anos, demonstrando ótimos prospectos como a utilização de resíduos orgânicos.

Recentemente, a estratégia governamental de muitos países adota formas de incentivos à produção e uso desses combustíveis renováveis; pois eles reconhecem os benefícios não comerciais que podem ser alcançados (FULTON et al., 2004; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2017). Esses benefícios incluem:

- Redução da vulnerabilidade na segurança energética: os biocombustíveis permitem a diminuição da dependência por importação de combustíveis fósseis

e proporciona um impacto positivo no preço do petróleo e na volatilidade de seu mercado devido à diversificação das fontes de energia.

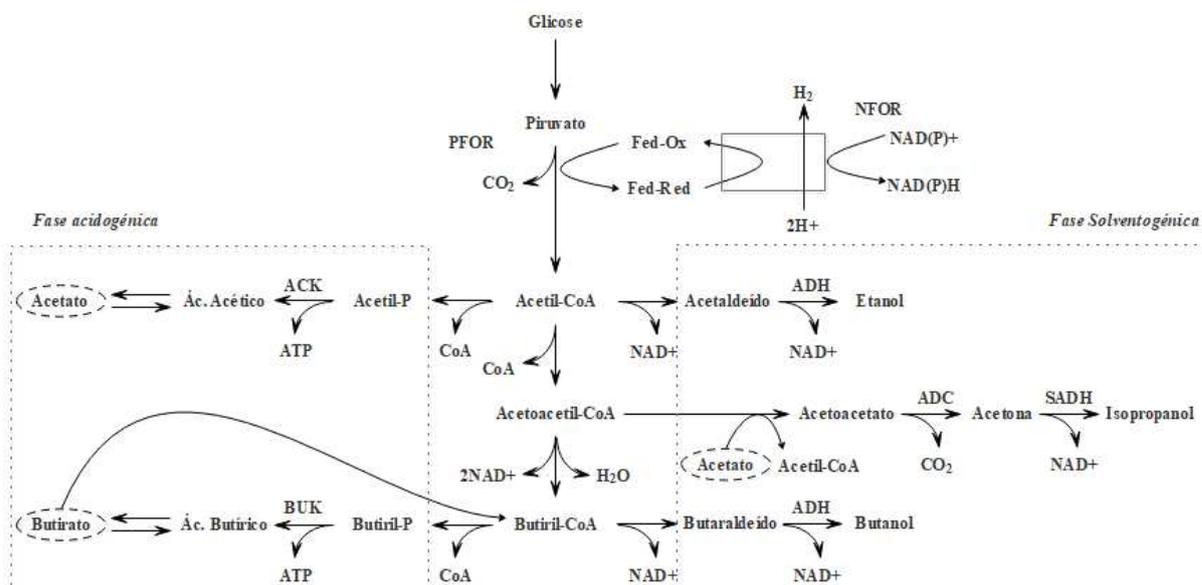
- Redução na emissão de gases de efeito estufa: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) originado a partir do uso desses combustíveis limpos pode ser recapturado pela biomassa renovável necessária para suas produções.
- Melhoria na qualidade do ar: esses biocombustíveis usualmente contribuem para a diminuição na emissão de partículas tóxicas (monóxido de carbono, dióxido de enxofre e material particulado) no meio ambiente.
- Mitigação da poluição ambiental causada por resíduos: o uso de resíduos orgânicos e agrários, que antes seriam descartados ou queimados, tornam-se matéria-prima a ser valorizada durante a produção desses combustíveis.
- Desenvolvimento e diversificação do portfólio agrário: o uso de materiais lignocelulósicos e resíduos agrários reduz a competitividade da produção dos biocombustíveis com o setor de alimentos e fibra, bem como aumenta o portfólio de produtos advindos da agricultura. Dada a produção dos combustíveis renováveis, tem-se a expectativa de novos empregos e crescimento econômico com impactos na macroeconomia que podem gerar ganhos na arrecadação de impostos.
- Melhoria na qualidade do combustível: a aditivação da gasolina atrai a atenção das refinarias e indústrias automobilísticas dado o incremento da octanagem que afeta diretamente na performance do combustível. Sabe-se que o alto índice de octano nos biocombustíveis tem encorajado o seu uso como aditivo, um exemplo disso é a implementação bem-sucedida de bioetanol como aditivo na gasolina em alguns países.

Apesar dessas vantagens não comerciais serem difíceis de quantificar, os custos operacionais e de investimento para a produção desses biocombustíveis são mesuráveis e ainda são altos quando comparados à produção de gasolina ou diesel. Contudo, o desenvolvimento tecnológico na linha de produção tem sido explorado a fim de trazer mais competitividade para esses combustíveis limpos o que atrai a atenção do setor privado. Algumas dessas formas de melhoria do processo estão discutidas mais adiante neste capítulo.

## 2.2 n-Butanol

O bioetanol e biodiesel mostraram-se substitutos promissores dos combustíveis fósseis e, em razão disso, apresentaram-se inicialmente como principais focos de desenvolvimento da indústria de biocombustíveis (ABBASZAADEH et al., 2012; AZEVEDO; GALIANA, 2009). No entanto, os avanços na etapa de fermentação e nos métodos de separação têm contribuído para a viabilidade econômica da produção de biobutanol, combustível avançado com alto potencial energético. O n-butanol de origem verde pode ser produzido via fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) ou IBE (isopropanol-butanol-etanol) através de bactérias do gênero *Clostridium*, cujas espécies possuem um caminho metabólico similar entre si. A diferença metabólica entre essas fermentações reside na existência de uma enzima de desidrogenase de álcool-secundário que permite a produção de isopropanol, também conhecido como 2-propanol, a partir da acetona. A redução da acetona pode não ser completa de acordo com a espécie e condições de operação, resultando na presença desse componente em baixa concentração ao longo da produção IBE (GÉRANDO et al., 2016).

**Figura 2-2.** Rota genérica de metabolismo microbiológico durante fermentação IBE.



Fonte: Autor.

A **Figura 2-2** ilustra em detalhe as principais etapas de formação durante o processo fermentativo IBE. Durante o processo fermentativo, verifica-se a geração de solventes (acetona, 2-propanol, n-butanol e etanol), ácidos orgânicos (ácido butírico e ácido acético) e gases fermentativos (dióxido de carbono e gás hidrogênio). O processo metabólico desses microrganismos é bifásico, composto por fase acidogênica e fase solventogênica. A fase

acidogénica ocorre ao longo do crescimento exponencial das células e apresenta a síntese dos ácidos orgânicos, produtos intermediários que serão precursores para a formação dos solventes. A partir do momento em que a concentração de ácidos se torna consideravelmente alta (entre 5 a 7 g/L de ácidos orgânicos, em geral), observa-se que o crescimento atinge a fase estacionária e inicia-se a fase solventogénica no qual os ácidos são assimilados com a finalidade de sintetizar os solventes e reduzir o efeito ácido do pH sobre os microrganismos (ASSOBHEI et al., 1998; ZHANG et al., 2016).

Não obstante, o desempenho como combustíveis e propriedades dos solventes oriundos dessas fermentações são alvos de estudo, assim como o uso direto das misturas dos produtos (ABE e IBE) (BANKAR et al., 2013; KUJAWSKA et al., 2015; LI et al., 2016; TRINDADE; SANTOS, 2017). O n-butanol claramente oferece propriedades superiores ao metanol e etanol, seguido apenas pelo 2-propanol (**Tabela 2-1**).

**Tabela 2-1.** Comparação das propriedades de possíveis substitutos da gasolina.

Propriedades <sup>1</sup>	Gasolina	n-Butanol	2-Propanol	Etanol	Metanol	Acetona	A:B:E	I:B:E
Formula	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	(3:6:1)*	(3:6:1)*
Densidade energética (MJ/L)	32	27-29,2	23,9	19,6	16	22,6	25-26,3	25,4-26,7
Pressão de vapor (kPa) à 20°C	0,70-207	0,53	4,44	7,58	12,80	24,70	11,17	2,62
Teor de oxigênio (% mássica)	-	21,6	26,6	34,8	50,0	27,6	24,7	24,4
Índice de octano	80-99	87-96	112	100-129	111-134	-	62-72	96
Índice de cetano	0-10	25	-	8-54	3	-	-	-
Calor de vaporização (kJ/Kg)	349	582	758	904	1160	518	595	667
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	720-780	808	786	795	796	791	804,6	803,1
Temperatura de ebulição (°C)	25-215	117,7	82	78,4	64,5	56	-	-
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42,7-43,4	33,1	30,4	26,8	19,9	29,6	31,4	31,7
Ponto de Fulgor (°C)	-45 a -38	35	12	8	12	-23	-13	19
Higroscopicidade	Baixa	Baixa	Moderada	Alta	Alta	Baixa	-	-

\*Proporção utilizada no cálculo de propriedades não encontradas.

<sup>1</sup>Dados de BANKAR et al., 2013; JIN et al., 2011; LI et al., 2016.

**Fonte:** Autor.

Dentre os álcoois apresentados, a densidade energética do n-butanol é a que mais se aproxima da gasolina, superando o etanol. A similaridade das propriedades do butanol com a gasolina é um indicativo de sua boa compatibilidade com gasolina, podendo ser adicionado a esse combustível fóssil em uma proporção superior às demais alternativas, sem a necessidade de mudanças na infraestrutura das refinarias. O baixo teor de oxigênio também contribui para uma aditivação maior que 20% sem modificação nos motores veiculares (BANKAR et al., 2013). Somado a isso, sabe-se que o aumento na cadeia de carbonos está diretamente relacionado com o aumento do poder calorífico inferior que, por conseguinte, indica a redução do consumo e maior eficácia da quilometragem obtida com o uso do n-butanol, seja como

aditivo ou combustível substituto. A volatilidade, em contrapartida, é inversamente proporcional ao aumento da cadeia carbônica. Verifica-se que a baixa volatilidade do n-butanol em relação aos demais combustíveis alternativos implica em uma vantagem de desempenho do combustível, pois isso reduz as chances de cavitação e aprisionamento de bolhas de ar na região apical. Por sua vez, o baixo valor de pressão de vapor do n-butanol associado à sua tolerância à contaminação com água tornam esse combustível uma opção segura para ser usado em altas temperaturas e facilitam seu transporte pelos meios de distribuição existentes. Além disso, o n-butanol é menos corrosivo que o etanol ou acetona (JIN et al., 2011).

Além das propriedades favoráveis do n-butanol de origem verde, o potencial do biobutanol é ressaltado pela conjectura mundial e pela oportunidade de produzi-lo a partir de biomassas lignocelulósicas através de processos avançados de fermentação. Contudo, ambos os processos fermentativos para produção de biobutanol, seja ABE ou IBE, enfrentam dificuldades em estabelecer competitividade frente aos demais biocombustíveis, apesar dos benefícios descritos acima. O n-butanol e 2-propanol atuam como inibidores químicos dos microrganismos produtores e limitam a concentração desses produtos no caldo fermentativo, requerendo uma solução de substrato diluída (GÉRANDO et al., 2016; QURESHI; MADDOX, 2005). Tal fato contribui para a formação de uma corrente final diluída em ambas as formas de fermentação (ABE e IBE), como exemplificada na **Tabela 2-2** que apresenta caldo fermentativo de linhagem selvagens.

**Tabela 2-2.** Caldo fermentativo obtido através de fermentação batelada de *C. beijerinckii* DSM6423 e *C. beijerinckii* 8052.

		ABE <sup>1</sup>	IBE <sup>2</sup>
	CAS#	Concentração Final (g/L)	Concentração Final (g/L)
<b>n-Butanol</b>	71-36-3	10,8	6,4
<b>2-Propanol</b>	67-63-0	-	3,8
<b>Etanol</b>	64-15-5	0,8	0,9
<b>Acetona</b>	67-64-1	3,2	0,3
<b>Ácido Acético</b>	64-19-7	3,8	0,7
<b>Ácido Butírico</b>	107-92-6	0,5	0,6
<b>Água</b>	7732-18-5	-	-

<sup>1</sup>QURESHI; BLASCHEK, 2000

<sup>2</sup>ROCHÓN et al., 2014

**Fonte:** Autor.

Conforme discutido no capítulo 1, a viabilidade econômica da fermentação ABE enfrenta desafios: alta inibição pelo produto, baixos rendimentos e produtividade, e custos

elevados de substrato. O efeito direto da inibição é a baixa eficiência energética do processo como consequência da recuperação do produto de uma corrente diluída, assim como a alta geração de vinhaça (MARIANO; FILHO, 2011). Além disso, a fermentação ABE numa escala industrial sob o ponto de vista de mercado resultaria em uma indesejável sobre oferta de acetona (MARIANO et al., 2013a).

A fermentação IBE apresenta-se como uma alternativa interessante para a produção de n-butanol, visto que a mistura IBE pode ser utilizada diretamente como biocombustível ou como aditivo na gasolina graças à ausência ou redução da presença da acetona, substância corrosiva para os motores automobilísticos. Como resultado, um ganho importante na eficiência energética do processo é uma possibilidade em função da não necessidade de separação dos álcoois presentes na mistura IBE. No processo IBE, o coproduto mais produzido é o isopropanol. Esse álcool, por si só, é o segundo mais utilizado na indústria química (LEE et al., 2012), podendo ser usado como agente intermediário para a síntese de propileno que é o segundo produto mais importante da indústria petroquímica. Ademais, o isopropanol é uma *commodity* química com valor comercial e propriedades energéticas superiores a acetona. Entretanto, limitações técnicas persistem e comprometem a viabilidade do processo IBE, apesar da mitigação de riscos de mercado atribuída a esta fermentação.

Assim, a problemática do trabalho aborda a demonstração e consolidação de um processo avançado para produção de n-butanol via fermentação IBE, bem como a observação da projeção econômica e competitiva desse novo método de produção que pode ter implicações significativas na indústria de biocombustíveis.

### 2.3 Pontos de Melhoria do Processo Fermentativo

Conforme destaque anterior, a competitividade da produção de n-butanol via fermentação é comprometida por diferentes fatores (**Tabela 2-3**), mas os principais são a baixa produtividade e a alta demanda energética. A produtividade do processo está intrinsecamente relacionada com a tolerância das células à toxicidade proveniente dos produtos, em especial o n-butanol. Devido à baixa tolerância, o processo fermentativo consome uma carga de substrato baixa e gera uma corrente de produtos diluída. Essa baixa concentração de produtos na corrente de saída resulta em uma alta demanda energética durante o processo de separação dos produtos através de trem destilação, cuja aplicação

possui certa complexidade devido à mistura azeotrópica água-álcool (OUTRAM et al., 2017). De fato, esses problemas são ainda mais críticos na fermentação IBE, cujos valores de conversão de açúcares (59%), produtividade (0,13 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) e rendimento de butanol (0,17 g/g) são inferiores ao desempenho da fermentação ABE (EZEJI; QURESHI; BLASCHEK, 2004; ROCHÓN; FERRARI; LAREO, 2016).

**Tabela 2-3.** Dificuldades e possíveis soluções para a produção de n-butanol via fermentação.

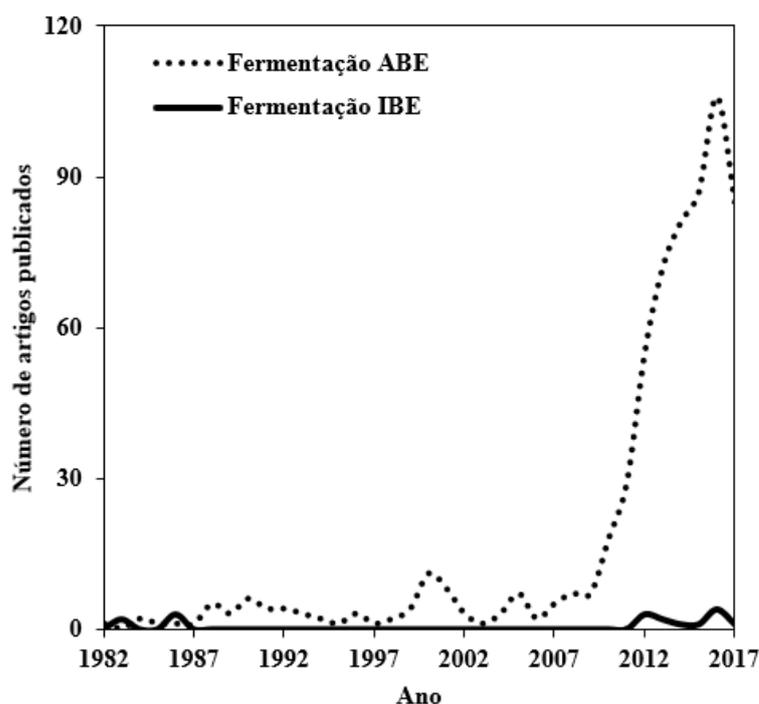
Desafios	Soluções
Alto custo de matéria-prima aumenta os custos operacionais.	Utilizar matérias-primas mais baratas (e mais sustentáveis), como restos e resíduos agrários.
Baixos índices de butanol aumentam os custos de recuperação, reduzem o consumo de substrato e aumentam o uso de água.	Desenvolver microrganismos resistentes e de alto desempenho e/ou desenvolver métodos para remoção de produto <i>in situ</i> para mitigar o efeito inibitório.
Baixo rendimento do butanol aumenta os gastos com matéria-prima.	Desenvolver microrganismos com rendimento superior de butanol e/ou com razão butanol/solvente maior.
Baixa produtividade volumétrica do solvente aumenta os custos operacionais e de investimento.	Desenvolver processos de fermentação contínua que reduzem o tempo e aumentam a produtividade volumétrica.
Uso da destilação convencional para recuperação do solvente demanda muita energia além de ser caro.	Desenvolver métodos de recuperação e purificação de solventes mais eficientes do ponto de vista energético.
Alta utilização de água não é sustentável e aumenta o custo no tratamento de efluentes.	Reciclar água gerada no processo.

**Fonte:** Adaptado de GREEN (2011).

A fim de superar essas questões, diferentes estratégias vêm sendo investigadas, como: modificação genética, imobilização das células e remoção *in situ* dos produtos. Essas estratégias foram e ainda são amplamente estudadas para a fermentação ABE por causa das características naturais de desempenho de suas espécies produtoras, enquanto a fermentação IBE carece de estudos. Até o momento, os avanços tecnológicos com o processo IBE têm se concentrado principalmente na avaliação da fermentabilidade de substratos e imobilização de células (BANKAR et al., 2014; DE VRIJE et al., 2013; SURVASE; HEININGEN; GRANSTRÖM, 2012; YOUN et al., 2016), enquanto que a exploração dos métodos de aperfeiçoamento genético e de recuperação de produtos *in situ* ainda é bastante tímida. De fato, o número de artigos científicos relacionados com fermentação ABE é superior aos com fermentação IBE como apresentado na **Figura 2-3**, embora haja a mitigação de riscos de mercado.

Sendo assim, nos itens abaixo são detalhados aspectos relativos à apresentação e avaliação de algumas das estratégias disponíveis.

**Figura 2-3.** Ilustração gráfica a respeito do número de artigos científicos publicados contendo fermentação ABE ou BE no título, resumo ou palavra-chave no período de 1982 a 2017 (dados do site scopus.com).



Fonte: Autor.

### 2.3.1 Modificação da Linhagem

No campo do aperfeiçoamento da performance solventogênica da linhagem *Clostridium*, a modificação genética, seja ela por engenharia mutagênica ou metabólica, vem sendo aplicada. A engenharia metabólica fundamenta-se na supressão ou inserção de genes que, no caso das bactérias fermentativas, tem como finalidade, de modo geral, o aumento do rendimento de um determinado produto. Estudos que utilizaram tal metodologia reportam que a etapa de formação da acetona é necessária, ao contrário do que a análise teórica do caminho estequiométrico e necessidade celular pareciam indicar; uma vez que a repressão do caminho metabólico responsável pela formação da acetona resulta no acúmulo de ácidos orgânicos e redução da produção do butanol (LEE et al., 2012). Conseqüentemente, uma forma de diminuir a produção indesejada da acetona é a redução desse componente a 2-propanol, químico com valor comercial superior, o que é feito naturalmente pela linhagem de *C. beijerinckii*. Com esse intuito, DUSSÉAUX et al. (2013) utilizaram engenharia metabólica para inserir o gene codificador de desidrogenase de álcool-secundário, que catalisa a formação de isopropanol, combinado com intensificação da formação de acetona na espécie *C. acetobutylicum*, bactéria usada em escala industrial para a produção ABE. Os resultados

indicaram um aumento expressivo da produção IBE na fermentação batelada e, principalmente, na concentração final de butanol, alcançando o valor de aproximadamente 21 g/L de IBE (14 g/L de n-butanol e 5 g/L de 2-propanol) para um consumo de glicose de 63 g/L. O estudo também sugere uma relação entre a limitação produtiva do 2-propanol e concentração de acetato.

Apesar das vantagens significativas da engenharia metabólica, a restrição oriunda da inibição das células na presença dos produtos, n-butanol e 2-propanol, persiste e reduzi-la requer uma abordagem mais complexa. Autores têm repetitivamente destacado a inibição dos produtos como um dos principais problemas da produção de n-butanol, tanto via fermentação ABE quanto IBE (BANKAR et al., 2015; DE VRIJE et al., 2013; EZEJI; QURESHI; BLASCHEK, 2004; GÉRANDO et al., 2016; MARIANO et al., 2008; QURESHI; MADDOX, 2005). Para obter linhagens com tolerância superiores, a engenharia mutagênica e o embaralhamento randômico do genoma vêm sendo implementados. Ao associar ambos os mecanismos para melhorar a tolerância da *C. beijerinckii* DSM 6423, GÉRANDO et al. (2016) conseguiram um aumento na produção de 2-propanol e butanol em torno de 23% e 21%, respectivamente. A otimização da produção IBE através de modificação genética é válida, mas é limitada pelo rendimento teórico que pode ser atingido. Conseqüentemente, a otimização do processo fermentativo requer o uso de outras técnicas a fim construir uma biorrefinaria competitiva.

### 2.3.2 Remoção de Produtos *In Situ*

A auto inibição das células ao produto afeta diretamente seu metabolismo e, conseqüentemente, restringe a produtividade e rendimento da fermentação. Tendo vista que as estratégias de engenharia mutagênica e metabólicas alcançam um sucesso limitado, espera-se das técnicas de recuperação dos produtos *in situ* (ISPR) resultados promissores para minimizar os efeitos de toxicidade dos produtos; uma vez que a remoção dos solventes presentes no fermentador ocorre assim que os mesmos são gerados. Na literatura, estudos da integração simultânea entre fermentação e recuperação de produtos indicaram que o limite de toxicidade suportado pelos microrganismos não é alcançado, enquanto que o crescimento e propriedades catalíticas das células não são afetados. Os métodos ISPR são definidos como tecnologias de recuperação seletiva que podem operar de modo contínuo ou intermitente. De fato, a implementação dessas técnicas contribuem na redução da produção de vinhaça e dos custos com separação dos produtos e tratamento de água (MAITI et al., 2016; MARIANO;

EZEJI; QURESHI, 2015). Além disso, valores de produtividade e demais índices de desempenho apresentam melhores resultados quando comparados ao processo em batelada. Os benefícios econômicos e operacionais advindos dessas formas de tecnologia reacendeu o interesse do mercado nos processos de fermentação IBE e ABE.

Essas técnicas de ISPR têm contribuído em melhorias no processo fermentativo, podendo ser implementadas em combinação também. No entanto, o uso exclusivo de cada método foi o enfoque nesta parte da revisão bibliográfica no intuito de apresentar pontos relevantes durante o procedimento de tomada de decisão, como demanda energética, eficiência de separação e análise econômica. As tecnologias avaliadas foram: “esgotamento”, extração líquido-líquido, pervaporação, extração por membrana, adsorção e separação a vácuo. Todas essas tecnologias foram aplicadas para a fermentação ABE, enquanto algumas delas ainda não foram exploradas para a fermentação IBE. Todavia, as técnicas que carecem de resultados de suas implementações para fermentação IBE foram comentadas na prerrogativa de que teriam um funcionamento similar ao obtido no processo ABE.

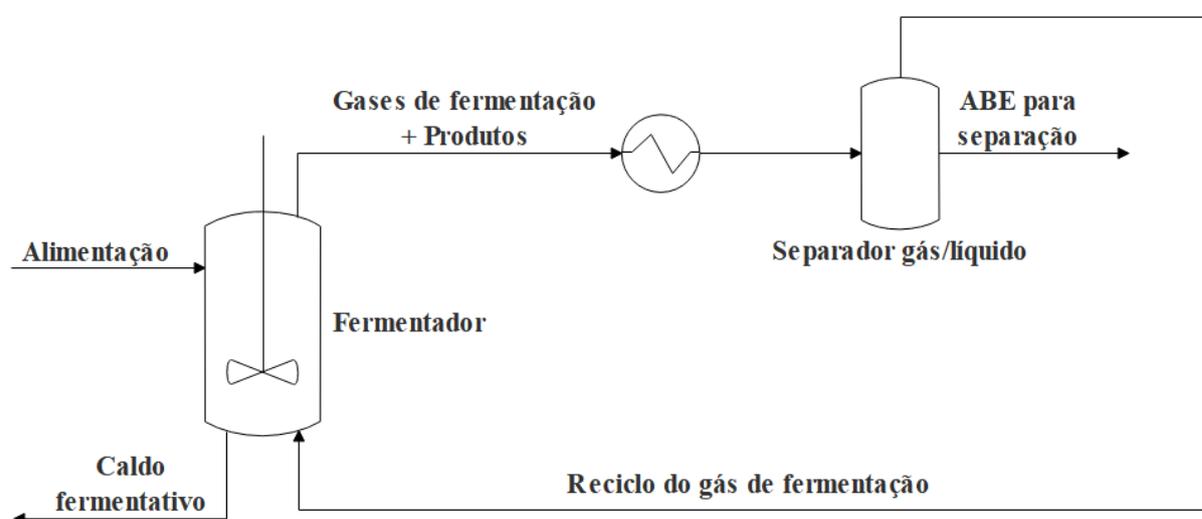
### 2.3.2.1 “Esgotamento”

A tecnologia de “esgotamento” é descrita como um simples processo no qual a cultura microbiana não sofre nenhum dano. Essa técnica de separação remove os produtos voláteis através da dissolução em gás que passa através do meio fermentativo. Após essa etapa, o gás contendo os produtos é levado ao condensador onde os produtos são recuperados para que, em seguida, eles possam ser separados. Diferentes formas de arranjos foram avaliadas para esse método, mas o mais usual é o uso de gases anaeróbicos ou o reciclo dos gases fermentativos como corrente pulverizante (OUDSHOORN; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2009). A planta de “esgotamento” não requer modificações para ser aplicada em um processo de fermentação, como demonstra o esquema da **Figura 2-4**.

É possível encontrar na literatura a aplicação dessa técnica para fermentação IBE, cujo funcionamento é similar ao observado no processo ABE graças às propriedades dos químicos envolvidos (DE VRIJE et al., 2013; GROOT; LANS; LUYBEN, 1989; LEE et al., 2012; PYRGAKIS et al., 2016). DE VRIJE e colaboradores (2013) implementaram o método de recuperação com “esgotamento” em modo contínuo durante fermentação IBE (taxa de diluição 0,06 e 0,12 h<sup>-1</sup>) e conseguiram manter a concentração de IB (isopropanol e butanol) no biorreator inferior a 10 g/L, o que corroborou para um aumento significativo na produtividade (0,93 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) e no consumo de substrato (82%) em relação à cultura de controle (0,56 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> e 53%). Ao dobrar a taxa de diluição, aparentemente a cultura atinge o

estado estacionário em metade do tempo, porém a recuperação dos álcoois e utilização dos açúcares são comprometidas. A técnica apresentou maior seletividade com o aumento da temperatura o que pode reduzir os custos de sua operação; todavia, isso resulta na morte das células e indução a germinação dos esporos. A fim de evitar a degeneração, sugere-se o uso de choque térmico na cultura, mas uma avaliação técnica e econômica é necessária para averiguar a viabilidade dessa forma de operação. A integração energética durante a aplicação do método de “esgotamento” demonstra-se imprescindível no intuito de tornar o processo IBE lucrativo (PYRGAKIS et al., 2016).

**Figura 2-4.** Fluxograma da produção de biobutanol com "esgotamento".



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

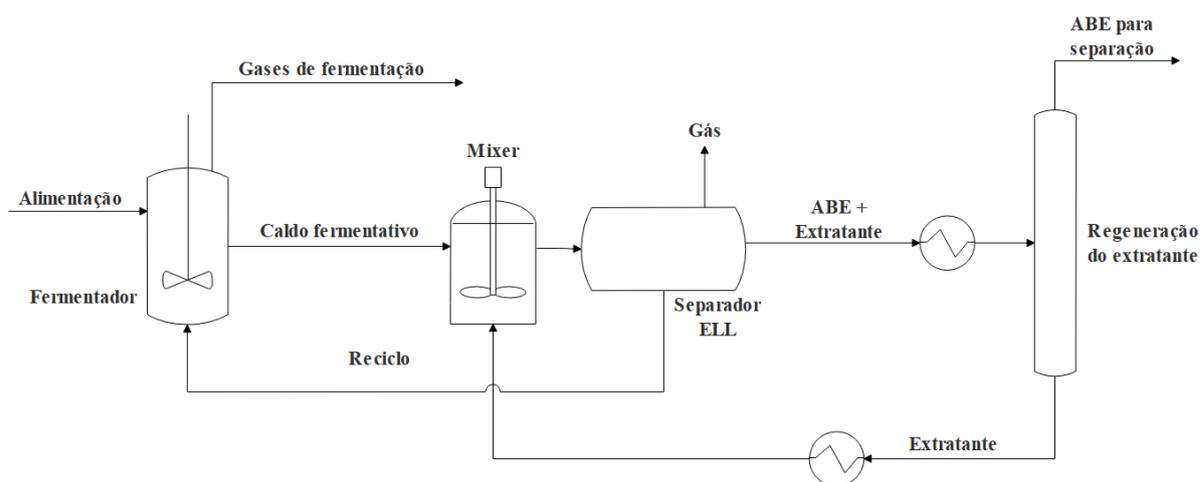
O uso de “esgotamento” tem como formidável vantagem o baixo risco de contaminação ou entupimento, cujos resultados de desempenho podem ser ainda mais expressivos durante associação com o uso de engenharia metabólica (LEE et al., 2012). Contudo, a tecnologia deve superar alguns obstáculos antes da ampliação de escala. Por exemplo, a produção excessiva de espuma durante a aplicação do gás no meio fermentativo que afeta negativamente o processo, resultando na utilização de agentes antiespumantes que são de natureza tóxica para as células em regra (KUJAWSKA et al., 2015; OUDSHOORN; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2009). A técnica também requer biorreatores de grande volume para ser implementada o que impacta diretamente no capital de investimento (68,4 milhões de dólares de capital de investimento para uma produção anual de 49,3 mil ton de ABE), sendo este um dos maiores entre as tecnologias de recuperação *in situ*. Por fim, um barreira crítica deste método é o gasto energético, possuindo a maior demanda (~300 MJ/kg de ABE) comparada as demais tecnologias (OUTRAM et al., 2016).

### 2.3.2.2 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica comum e amplamente utilizada na indústria. Como o próprio nome sugere, o processo caracteriza-se pela extração de uma ou mais substâncias dissolvidas em uma mistura líquida através do uso de um solvente. O princípio físico desse método baseia-se na diferença de solubilidade relativa no qual um componente encontra-se em dois componentes imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Em geral, solventes orgânicos funcionam como agente extratante na fermentação dada a preferência dos produtos pela fase orgânica a aquosa (OUTRAM et al., 2017). A **Figura 2-5** apresenta um esquema simples do processo.

Vale salientar que para esse método de recuperação ser bem-sucedido os atributos do solvente extratante requerem atenção. Para exemplificar, recomenda-se o uso de um extratante com alto coeficiente de partição (ECKERT; SCHÜGERL, 1987), também conhecido como coeficiente de distribuição, como o 1-heptanol (CAS# 111-70-6). Por outro lado, esse solvente usualmente causa a destruição das células durante a remoção direta, apesar da sua boa capacidade. Portanto, agentes extratantes não tóxicos são indicados, apesar da eficiência de separação ser reduzida. Outros aspectos a serem considerados são: o custo comercial do solvente, a estabilidade química, as propriedades físicas, a miscibilidade com água e a não formação de emulsão (KUJAWSKA et al., 2015).

**Figura 2-5.** Fluxograma da produção de biobutanol com extração líquido-líquido.



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

Esse método de recuperação *in situ* foi investigado somente para o caso da fermentação ABE, em que autores afirmaram a possibilidade de obter-se o menor consumo energético dentre as tecnologias ISPR (menos de 4 MJ/kg) através do arranjo de dupla extração (KURKIJÄRVI; LEHTONEN; LINNEKOSKI, 2014). Por sua vez, EVANS e

WANG (1988) observaram que a mistura de 30% de 1-decanol (CAS# 112-30-1) (solvente tóxico, porém eficiente) em octadecanol (CAS# 143-28-2) consegue mitigar o efeito inibitório do extratante ao crescimento celular e contribui para o aumento na produção de butanol (de 90mM para 150mM) ao aliviar a toxicidade causada pelo produto, destacando-se no estudo o incremento na formação de produtos intermediários em pH alto. No entanto, não se avaliou o efeito de mais de um ciclo nesse cenário, fator importante de se avaliar tratando-se dessa forma de recuperação.

Apesar da alta seletividade e capacidade desta técnica, baixos rendimentos são observados quando comparado às técnicas de evaporação. Além disso, sua implementação requer geralmente um grande volume de extratante. Devido ao uso direto do extratante no caldo fermentativo, a geração de emulsão e contaminação podem ocorrer, o que resulta em problemas com a separação das fases e contaminação da corrente aquosa. A alta eficiência de separação dessa técnica não demonstra ser suficiente para torná-la lucrativa (para uma produção anual de 49,3 mil ton de ABE, tem-se: custo de investimento - ~54 milhões de dólares e custo de operação - ~40 milhões de dólares/ano), ainda que a real decisão sobre a viabilidade econômica desse processo esteja comprometida pelo número insuficiente de estudos sobre o sistema de regeneração do solvente extratante quando utilizado nessa situação em específico (KUJAWSKA et al., 2015; OUTRAM et al., 2017).

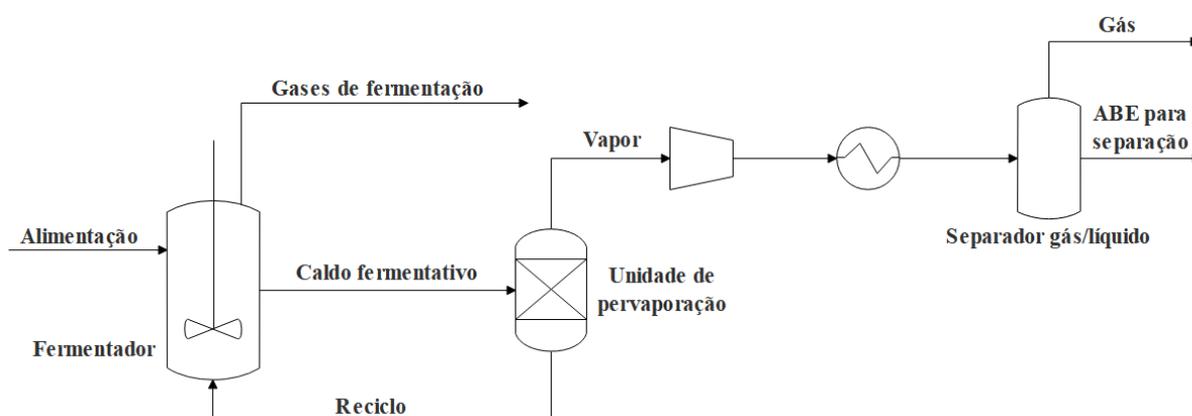
### 2.3.2.3 Pervaporação

A técnica de pervaporação é baseada na tecnologia de membrana na qual a membrana divide a fase gasosa e o caldo fermentativo. A diferença de potencial químico é a força motriz por trás do transporte de massa que ocorre na presença da membrana. O esquema desse método (**Figura 2-6**) faz uso de uma unidade externa para realizar a separação usando uma combinação de evaporação e membrana permeável, mas isso também pode ser desempenhado dentro do biorreator.

Dentre as demais tecnologias de recuperação *in situ* para o processo ABE, esse método de remoção foi o mais investigado e, conseqüentemente, é a tecnologia mais estabelecida para esse propósito. A maioria dos estudos tem averiguado a performance da membrana em detrimento do desempenho da integração com a fermentação. Visto que, similar ao extratante na extração líquido-líquido, a escolha da membrana é uma decisão crucial que afeta a taxa de difusão e a seletividade de recuperação dos produtos, indicadores responsáveis pela concentração dos produtos no permeado (KUJAWSKA et al., 2015; OUTRAM et al., 2017; QURESHI; MADDOX, 2005; SHARIF ROHANI; MEHANI;

THIBAULT, 2015). A membrana ideal deve evitar a ocorrência do entupimento dos poros a fim de que as células possam aderir no interior e na superfície da membrana. Além disso, espera-se uma alta estabilidade e seletividade, contribuindo para a transferência dos produtos e retenção da água, precursores solventogénico e nutrientes. Entretanto, maior eficiência de separação implica em um baixo fluxo de produtos. Como resultado, um equilíbrio entre esses aspectos é recomendado. Membranas de silicone foram por muito tempo uma alternativa com grande potencial devido a sua fácil manipulação e baixo custo, porém membranas compostas recentemente têm-se destacado por alcançar um melhor desempenho de fluxo de produtos e seletividade.

**Figura 2-6.** Fluxograma da produção de biobutanol com pervaporação.



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

O uso de pervaporação na fermentação IBE remete a década de 90, com apenas um estudo desenvolvido. MATSUMORA e coautores (1992) investigaram a performance dessa técnica de remoção *in situ* no reator contínuo com taxa de diluição de  $0.13 \text{ h}^{-1}$ , observando um consumo de  $\sim 55\%$  do substrato e concentração de IB inferior a  $10 \text{ g/L}$  no fermentador. A manutenção da estabilidade da membrana líquida foi verificada mesmo depois de 370 h de fermentação; entretanto, ao final da fermentação as células apresentaram um fenômeno similar: a degeneração em associação com o aumento da concentração de ácidos orgânicos. O trabalho também evidenciou a redução do efeito inibitório do butanol e isopropanol com o uso de pervaporação, atingindo uma taxa de produção de butanol duas vezes maior ao obtido na fermentação sem a remoção dos produtos.

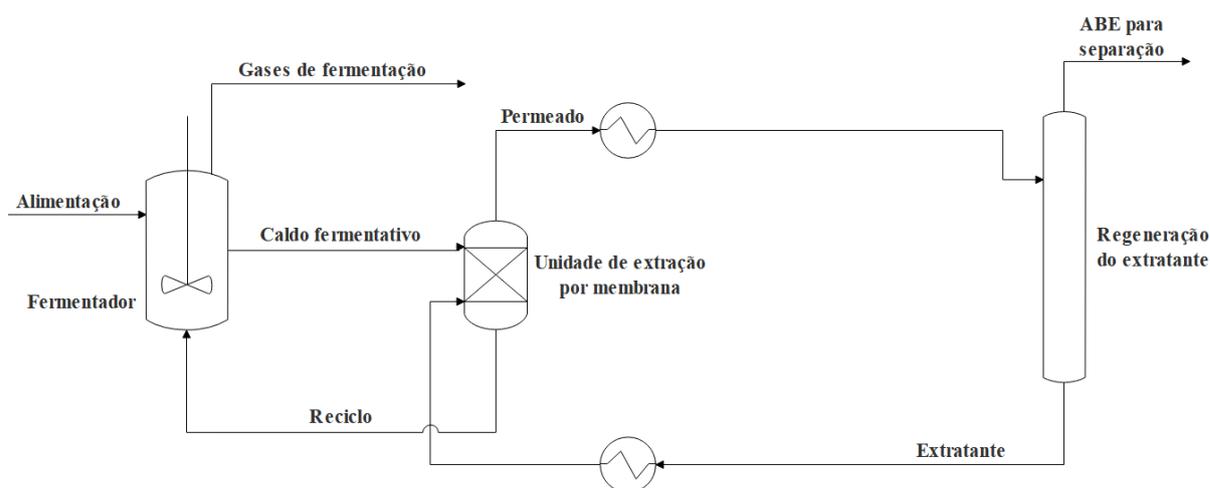
Embora essa técnica de evaporação não seja indicada como a separação mais eficiente, ela pode promover uma melhor recuperação de produtos do que os outros métodos sob o escopo da geração de uma corrente mais concentrada. A baixa demanda energética dessa tecnologia ( $\sim 125 \text{ MJ/kg}$  de ABE tomando uma produção de 49,3 mil ton de ABE/ano), por sua vez, deveria torná-la uma ótima opção. Contudo, o processo de captura dos produtos por

condensação foi verificado como uma etapa de provável perda de produtos, resultando em um gasto adicional para eliminar ou minimizar essa perda o que pode ser mais dispendioso do que os ganhos energéticos oriundos do uso da pervaporação. Somado a isso, o uso de membranas impõe obstáculos à operação, como por exemplo: o entupimento dos poros que pode ser minimizado, mas não extinguido. Uma ação para reduzir o envenenamento da membrana é a remoção de macromoléculas antes da pervaporação ou limpeza da membrana, o que traz mais complexidade ao processo (KUJAWSKA et al., 2015; OUTRAM et al., 2017).

#### 2.3.2.4 Extração por Membrana

A extração por membrana emergiu de uma variação da extração líquido-líquido. O esquema de operação desse método combina a tecnologia de membrana com a extração líquido-líquido (**Figura 2-7**). A membrana é alocada entre o solvente orgânico e o caldo fermentativo na unidade de extração por membrana, onde os produtos podem ser transferidos da fase aquosa para o solvente. O princípio é similar a pervaporação; todavia, o solvente orgânico promove uma diferença de potencial químico maior que os gases. De fato, dificuldades advindas da escolha do solvente na extração líquido-líquido são superadas devido à separação em duas fases oferecida pela membrana (OUTRAM et al., 2017; QURESHI; MADDOX, 2005). A aplicação da membrana age como barreira a minimizar o contato do solvente extratante com o caldo fermentativo o que, conseqüentemente, reduz o efeito tóxico sobre as células.

**Figura 2-7.** Fluxograma da produção de biobutanol com extração por membrana.



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

Não se tem conhecimento da aplicação dessa técnica para fermentação IBE, mas o uso de extração por membrana teve seu desempenho avaliado na produção ABE. GROBBEN e

colaboradores (1993) observaram que a integração do método com a fermentação ABE resultava em uma performance superior ao processo convencional, atingindo uma produtividade de ABE igual a  $1 \text{ g L}^{-1}\text{h}^{-1}$  e rendimento de 0,35 g de ABE/g de substrato. Somado a isso, uma corrente final ABE concentrada (33 g/L) foi obtida através do consumo de 92 g/L de substrato. A seletividade da membrana de silicone combinada com octadecenol como agente extratante mostrou ótima performance para recuperação do butanol, mas insuficiente para acetona (QURESHI; MADDOX; FRIEDL, 1992).

Ao combinar a capacidade do extratante com a propriedade seletiva da membrana, a extração por membrana pode alcançar um ótimo desempenho e evitar os problemas de toxicidade do extratante. Essa técnica apresenta-se como uma das mais promissoras tecnologias de recuperação *in situ* (para uma produção anual de 49,3 mil ton de ABE, tem-se: demanda energética -  $\sim 100\text{MJ/kg}$  de ABE, custo de investimento -  $\sim 54$  milhões de dólares e custo de operação -  $\sim 40$  milhões de dólares/ano) e não precisa de mecanismos de dispersão do solvente orgânico (OUTRAM et al., 2016). Entretanto, dificuldades persistem, como o baixo coeficiente de transferência de massa e a instabilidade dos módulos de fibra oca. Do ponto de vista de aumento de escala, as principais desvantagens da extração por membrana são a perda de carga e a limitação da transferência de massa, que trazem dificuldades durante a recuperação (KUJAWSKA et al., 2015).

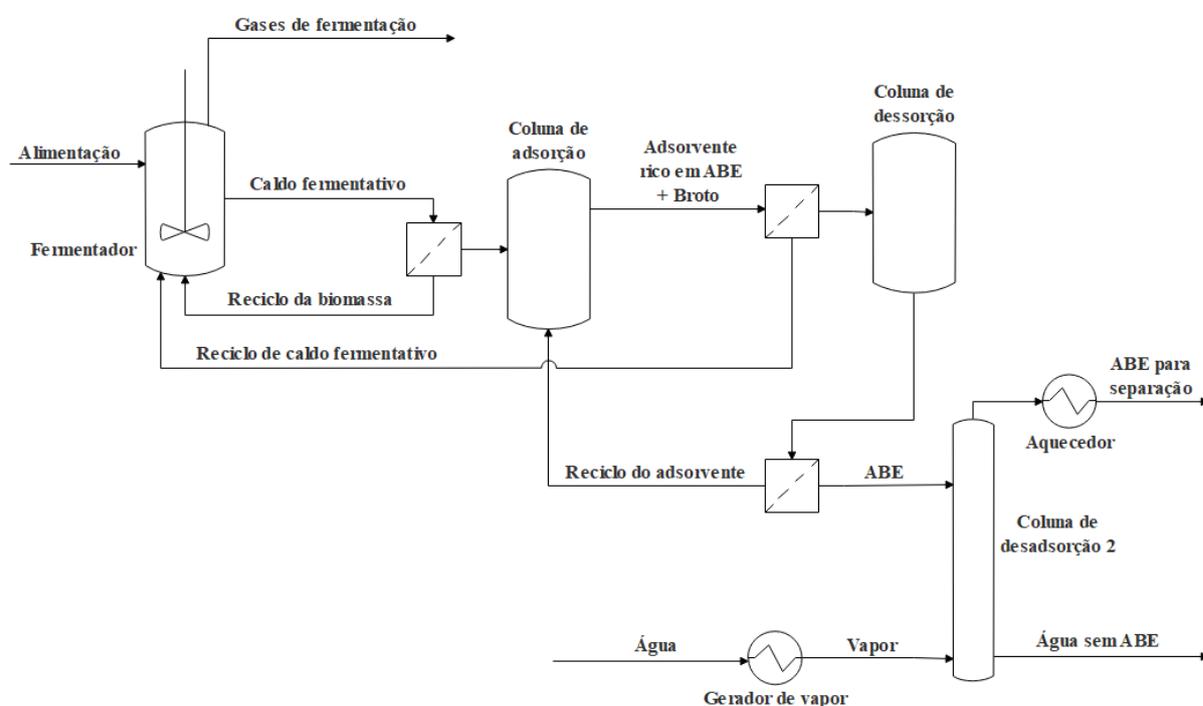
### 2.3.2.5 Adsorção

Adsorção é conhecida por ser um processo de separação no qual a superfície sólida preferencialmente interage com partículas de uma mistura gasosa ou líquida. Materiais hidrofóbicos são indicados como adsorventes em processos fermentativos, visto que existe uma alta concentração de água no caldo fermentativo. Sabe-se que essa tecnologia requer um sistema de reciclo do adsorvente, contribuindo para um esquema de distribuição de equipamentos complexo (**Figura 2-8**). Apesar do número de equipamentos utilizados, a demanda energética para a operação da adsorção é baixa (OUDSHOORN; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2009; QURESHI et al., 2005).

Além de ser a técnica mais antiga de ISPR investigada, a adsorção foi o primeiro método de remoção *in situ* aplicado na fermentação ABE do qual se tem conhecimento. GROOT e LUYBEN (1986) desenvolveram o primeiro trabalho com essa tecnologia; eles observaram uma seletividade de separação baixa e afirmam que uma capacidade de adsorção baixa requer um equipamento de volume superior. Como esperado, a escolha do adsorvente influi diretamente no processo e a resina polimérica XAD 8 demonstrou a melhor

performance ao atingir uma corrente final com 8,6 g/L de butanol e 4,0 g/L de isopropanol, mesmo depois de seu uso em três ciclos em batelada. A literatura indica que afinidade do adsorvente pelo ácido butílico pode ser maior que pelo butanol, como no caso de resinas poliméricas, o que deve ser evitado, pois afeta diretamente a produtividade da fermentação. Somado a isso, o envenenamento do adsorvente é uma questão a ser destacada, mas esse aspecto não foi avaliado profundamente para fermentação IBE. Esse cenário contribuiu para o desenvolvimento de novos materiais a fim de potencializar a capacidade do adsorvente e a taxa de remoção dos produtos para o caso da adsorção do n-butanol (KUJAWSKA et al., 2015).

**Figura 2-8.** Fluxograma da produção de biobutanol com adsorção.



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

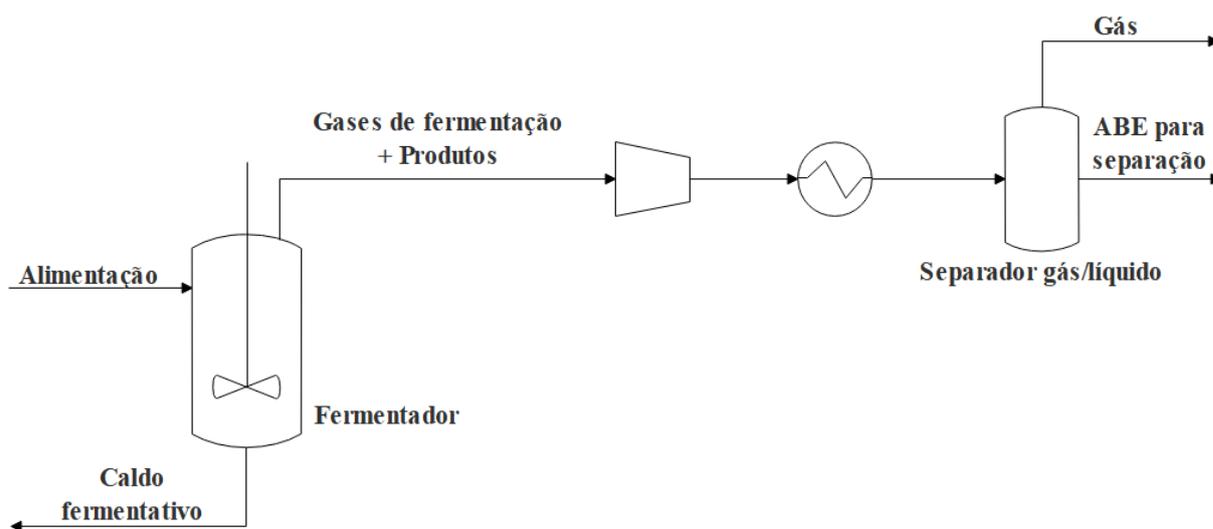
Ao avaliar o processo de adsorção como tecnologia de recuperação *in situ*, a etapa de dessorção torna-se importante e a literatura possui conhecimento limitado a respeito disso. A adsorção de componentes orgânicos e nutrientes, como os presentes no caldo fermentativo, podem requisitar vários métodos de separação para que a dessorção possa ser realizada e aumentar os gastos com a fermentação, gerando um impacto negativo sob a perspectiva econômica. Somado a isso, o envenenamento do adsorvente causado pela aderência das células prejudica a eficiência da recuperação e da reciclagem do adsorvente. Portanto, a alta seletividade e capacidade associadas com a baixa demanda energética (~ 110 MJ/kg de ABE para planta com produção anual de 49,3 mil ton de ABE) ainda não são suficientes para

estabelecer essa tecnologia com desempenho industrial competitivo (OUTRAM et al., 2016, 2017).

### 2.3.2.6 Separação a Vácuo

Essa técnica foi implementada, primeiramente, na indústria de bioetanol devido à aplicabilidade da separação a vácuo para a recuperação de substâncias mais voláteis ( $PE_{\text{Etanol}}$ :  $78^{\circ}\text{C}$  e  $PE_{\text{Água}}$ :  $100^{\circ}\text{C}$ ). Esse mesmo argumento poderia ser usado a fim de ignorar a aplicação dessa tecnologia na produção de butanol ( $PE_{\text{Butanol}}$ :  $118^{\circ}\text{C}$ , esse componente puro é menos volátil que a água); a fase vapor originada com o vácuo seria rica em água, visto que o ponto de ebulição (PE) do n-butanol é maior que o da água. Entretanto, a mistura heteroazeotrópica de butanol-água quando sob baixa concentração de butanol ( $<70\text{g/L}$ ) permite que esse álcool evapore a uma temperatura menor do que a definida pelo componente puro. De fato, a separação a vácuo desse azeótropo com baixa concentração do álcool demonstrou que a fase vapor formada será predominantemente mais rica em butanol que a fase líquida (BARAL; SHAH, 2016; NGUYEN et al., 2011; PEREIRA et al., 2017). O uso de vácuo em processos fermentativos foi recentemente introduzido para fermentação ABE. A operação do processo é caracterizada por manter o fermentador em baixa pressão, no qual os produtos são vaporizados pelo vácuo. Na **Figura 2-9**, a esquematização do processo é demonstrado:

**Figura 2-9.** Fluxograma da produção de biobutanol com separação a vácuo.



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

Essa tecnologia carece de representatividade quanto a sua implementação em fermentação IBE, mas os estudos acerca de seu desempenho no processo ABE vêm sendo explorado na última década. Dentre os estudos desenvolvidos na área, tem-se a análise de

performance do método para produção n-butanol via fermentação ABE realizada por MARIANO et al. (2012). Os autores usam separação a vácuo de modo intermitente e observaram que a presença dos produtos intermediários não afeta a eficiência de recuperação do butanol. Na verdade, a tecnologia permite que os ácidos orgânicos sejam re-assimilados e a conversão de solventes seja mais eficiente. A concentração do nível tóxico no biorreator foi reduzida em torno de 60-78% com uma recuperação de solventes de 33 g de A:B:E/L (na razão de 8:36:1, respectivamente), alcançando valores superiores de produtividade e consumo de substrato comparados à fermentação batelada. Outros trabalhos vão além e demonstram que a otimização operacional desse método de recuperação pode alcançar valores de produtividade dez vezes maior que a fermentação em batelada, reduzindo o consumo de energia durante a separação da corrente final em torno de 50% (MARIANO et al., 2010, 2011a).

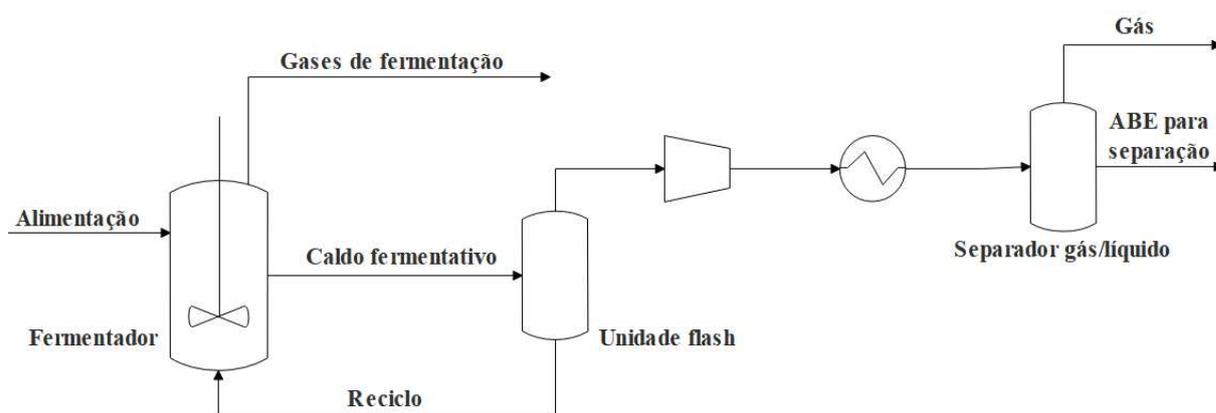
O sistema de recuperação a vácuo é recomendado geralmente para a fermentação batelada, podendo operar de modo contínuo ou intermitente. Nesse último modo de operação, verifica-se a redução da demanda energética sem que a eficiência da separação seja comprometida. Infelizmente, os estudos sobre a performance dessa tecnologia na fermentação ABE não possuem dados suficientes que suportem uma conclusão incisiva sobre a técnica em questão, em especial sobre a forma de condensação dos vapores gerados pelo vácuo. Melhorias durante a captura dos produtos são necessárias, pois essa etapa apresenta uma perda de produtos significativa. Ademais, a ineficiência dessa condensação pode diminuir o rendimento e, conseqüentemente, impactar ainda mais na avaliação econômica desse método (OUTRAM et al., 2017).

A fermentação convencional alcoólica é tipicamente um processo inibitório dado a presença dos álcoois produzidos. Tal situação desfavorece a fermentação batelada, alcançando baixa produtividade e rendimento (DA SILVA; RODRIGUES; MAUGERI, 1999). Como forma de superar tais limitações, a aplicação de processos contínuos, apesar de maior complexidade, oferece vantagens, tais quais: redução de tempo de esterilização e de efeito inibitório (KUMAR; GAYEN, 2011). Dentre arranjos para operação da separação a vácuo foram propostos, porém a “fermentação flash” é a mais popular, permitindo a fermentação contínua (DA SILVA; RODRIGUES; MAUGERI, 1999; GRADY et al., 2013; SHARIF ROHANI; MEHANI; THIBAUT, 2015). Ao contrário da separação a vácuo na qual o fermentador é submetido a condição de baixa pressão e, portanto, requer um biorreator de alto volume, na fermentação flash a recuperação ocorre em uma unidade externa. O caldo fermentativo ainda na fase líquida vai para um vaso sob vácuo, conhecida como unidade

flash, enquanto o fermentador permanece sob pressão atmosférica. O princípio de funcionamento é o mesmo que na esquemática convencional e os produtos são continuamente evaporados (MARIANO et al., 2008; ROFFLER; BLANCH; WILKE, 1987). Como representado na **Figura 2-10**, a configuração dos equipamentos é similar ao estabelecido para a separação a vácuo.

As vantagens oferecidas pela separação a vácuo estão presentes neste arranjo; por outro lado, as dificuldades também persistem. Como dito acima, um ponto importante na avaliação energética é a escolha do sistema de condensação dos vapores de produtos retirados pelo tanque flash. Em estudos anteriores (MARIANO et al., 2011a; PEREIRA et al., 2018), a condensação desses vapores foi efetuada via compressão, mas essa metodologia requer uma alta demanda de energia elétrica. Diferentemente, o estudo efetuado por ABDI et al. (2016) avaliou a performance econômica do método de “fermentação flash” associada com uma condensação de vapores via resfriamento seguido por separador bifásico com o objetivo de reduzir a demanda energética do compressor. Desse modo, os autores conseguiram atingir lucratividade com a integração tecnológica da separação a vácuo a fermentação ABE (valor presente líquido foi de 36,7 milhões de dólares - produção de 79,8 mil ton de butanol/ano ao preço de venda de 2 \$USD/kg de butanol), apresentando uma taxa de produtividade de butanol superior a 30% da taxa nominal. Destacou-se que o uso da tecnologia flash é vantajoso e competitivo em comparação ao método de fermentação convencional em batelada.

**Figura 2-10.** Fluxograma da produção de biobutanol com "fermentação flash".



**Fonte:** Adaptado de OUTRAM et al. (2016).

Devido à separação da unidade flash e fermentador, verifica-se que os gases fermentativos não são mais desnecessariamente comprimidos com o arranjo de fermentação flash, o que reduz os custos com compressor. Ademais, os gases produzidos pelo vácuo não afetam a fermentação através da formação de espuma, como no método de “estagnação” ou na

separação a vácuo aplicada diretamente no biorreator. A técnica de “fermentação flash”, assim como na separação a vácuo, requer um número reduzido de reatores; todavia, há dificuldade em relação à condensação dos vapores produzidos e manutenção da temperatura da unidade flash. Comparada à configuração da separação a vácuo, o gasto com a implementação da “fermentação flash” é favorecida pelo uso de biorreatores de volume regular (OUTRAM et al., 2016; PEREIRA et al., 2018).

### 2.3.3 Processo de Separação dos Álcoois

A forma de separação da corrente aquosa com álcoois diluídos torna-se também um ponto crucial para avaliação, visto que a viabilidade econômica do processo pode ser comprometida por essa etapa, apesar dos ganhos energéticos obtidos nos níveis anteriores das etapas de produção. A separação eficiente dos produtos é fundamental para a construção de uma biorrefinaria competitiva e, usualmente, a indústria de biocombustíveis confia na maturidade da tecnologia de destilação. Sob a perspectiva de uma biorrefinaria, as vantagens oriundas do uso dessa tão conhecida técnica de separação incluem: eficiência de recuperação superior a 99% dos álcoois; fator de concentração elevado devido o equilíbrio líquido-vapor favorável; aumento de escala simples; e simulações robustas suportadas por softwares de processos químicos. Entretanto, existem aspectos problemáticos a respeito de sua implementação nesse tipo de indústria, como: o aumento de complexidade ao trabalhar com misturas azeotrópicas; demanda energética alta quando a alimentação possui baixas concentrações de álcoois; e difícil integração de calor e massa para escalas menores (VANE, 2008).

Destaca-se que uma planta produtora de butanol pode gastar três vezes mais em utilidades do que uma planta de etanol para a mesma escala de produção (MARIANO; FILHO, 2011). No caso da produção de n-butanol, além de desafiadora, a separação por destilação nem sempre será a opção mais viável dada a baixa concentração dos solventes na corrente a ser refinada e a mistura azeotrópica entre butanol-água. A separação dos álcoois da mistura IBE supera em complexidade a da mistura ABE, um vez que existe a mistura azeotrópica entre o isopropanol-água e a proximidade entre o ponto de ebulição do etanol e isopropanol (79°C e 83°C, respectivamente) (GRISALES DÍAZ; OLIVAR TOST, 2017). PYRGAKIS et al. (2016) avaliaram economicamente o desempenho do processo de destilação para a recuperação da mistura IBE presente no vinho de fermentação. Nesse estudo, observou-se que uma integração energética intensa é necessária para tornar o processo IBE viável.

Em contraponto, a separação por membrana, adsorção e extração líquido-líquido são conhecidas como tecnologias alternativas para a separação desses álcoois com redução significativa da demanda energética, porém com questões técnicas a serem superadas antes que se tornem mais usuais em biorrefinaria. Na **Tabela 2-4** apresenta-se algumas dessas tecnologias e seus principais resultados.

**Tabela 2-4.** Demanda energética e eficiência para os diferentes sistemas de separação do vinho.

Microrganismos	Sistema de Recuperação	Demanda Energética (MJ de combustível/kg de produto)	Produção de hidrogênio (MJ/kg de produtos)	LHV de solventes (MJ/kg-produtos)	Rendimento teórico dos produtos (g/g)	IES
<i>C. acetobutylicum</i> <i>SolRH</i> (A/B/E de 4/8.4/1)	Destilação	12,8	5,0	32,4	0,39	0,59
<i>C. beijerinckii</i> <i>P260</i> (A/B/E de 5.6/ 10/1)	Destilação	16,7	5,6	32,3	0,39	0,5
<i>C. beijerinckii</i> <i>BA101</i> (ABE de 6/24.6/1)	Destilação	15,2	3,2	33,3	0,4	0,51
	Destilação a vapor	21	3,2	33,3	0,4	0,37
	Gás de arraste	18,9	3,2	33,3	0,4	0,42
	Adsorção	7,1	3,2	33,3	0,4	0,71
	Pervaporação	11,9	3,2	33,3	0,4	0,59
	Extração líquido-líquido	7,7	3,2	33,3	0,4	0,69
<i>C. saccharoperbutyla</i> <i>cetonicum</i> N1-4	Evaporação a vácuo	21,8	3,2	33,3	0,4	0,35
	Destilação efeito duplo	8,0	4,6	32,6	0,39	0,70
	Pervaporação	9,6	4,7	32,6	0,39	0,66
<i>C. acetobutylicum</i> (A/B/E de 3/6/ 1)	Evaporação a vácuo	10,8	5,1	32,5	0,39	0,64
	Adsorção	36,7	5,0	32,2	0,39	0,01
	Gás de arraste	23,3	5,0	32,2	0,39	0,33
	Extração líquido-líquido	15,6	5,0	32,2	0,39	0,52
	Pervaporação	10	5,0	32,2	0,39	0,65
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Apenas etanol)	MAVS	3,2	5,0	32,2	0,39	0,82
	Destilação	5,2	-	27,0	0,51	0,68
	Destilação efeito duplo	3,4	-	27,0	0,51	0,73
	Destilação com compressão de vapores	2,5	-	27,0	0,51	0,76
<i>E. coli</i> (Apenas isobutanol)	Destilação azeotrópica	21,8	-	34,0	0,41	0,31
	Destilação com	3,7	-	34,0	0,41	0,77
	Compressão de vapores	-	-	-	-	-
	Destilação efeito duplo	5,7	-	34,0	0,41	0,72

LHV: Valor Calorífico Inferior; IES: Eficiência da Energia Ideal.

**Fonte:** Adaptado de GRISALES DÍAZ; OLIVAR TOST (2017).

Quando a diferença de volatilidade relativa dos componentes não pode ser explorada pela destilação, propõe-se o uso de processos modificados de destilação, conhecidos por técnicas não-convencionais. São elas: destilação por variação da pressão, destilação azeotrópica e destilação extrativa (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010; ZHAO et al., 2017).

Na destilação por variação da pressão, separa-se a mistura azeotrópica por pressão através do arranjo de duas colunas de destilação em sequência sob pressões diferentes. No entanto, torna-se economicamente inviável quando a composição do azeótropo não é sensível à pressão (AN et al., 2015). Por conseguinte, a destilação azeotrópica trata-se de uma técnica utilizada para separar tanto azeótropos homogêneos quanto heterogêneos. Essa forma de destilação faz uso de um componente de arraste para formar um novo azeótropo e, posteriormente, este novo azeótropo pode ser removido na coluna ou separado por diferença de fases. Contudo, nessa técnica há o acréscimo de complexibilidade da esquematização e controle do processo ao lidar com múltiplos estados estacionários e sensibilidade dos parâmetros de operação, por exemplo; além disso, possui um maior consumo energético para recuperação desse agente de arraste (GAO et al., 2017). Por fim, a tecnologia de destilação extrativa em comparação com outras técnicas é a mais aplicada devido à baixa demanda energética, variadas opções de solventes e esquema de reciclo simples. Nesse sistema de separação, o solvente interage com a mistura azeotrópica alterando a volatilidade relativa dos componentes da mistura e, conseqüentemente, efetuando a “quebra” do azeótropo (AN et al., 2015; ZHAO et al., 2018). Essas formas alternativas de destilação possuem um potencial de uso nos processos fermentativos e vêm sendo exploradas (GRISALES DÍAZ; OLIVAR TOST, 2017; MARIANO et al., 2011a; VANE, 2008). Apesar dessa etapa do processo de produção ter grande impacto na construção de um processo IBE competitivo, foi verificado que a literatura carece de estudos a respeito do sistema de separação dos álcoois e formação de correntes de produtos com alta pureza (> 98%), limitando-se ao estudo de PYRGAKIS e colaboradores (2016) cujo foco nem era esse sistema e, portanto, faz uso de modelos ideais para simulação de colunas de destilação.

## 2.4 Perfil de Negócio

A integração da cadeia produtiva torna a biorrefinaria um ecossistema industrial no qual os produtos intermediários e energia produzida corroboram na sua viabilidade econômica. Uma biorrefinaria economicamente otimizada está associada a uma otimização ambiental com a mitigação de resíduos e consumo energético, por exemplo (SCHIEB et al., 2015). A integração alcançada nas biorrefinarias atuais encontra-se nos diferentes níveis da produção (**Tabela 2-5**) e tem tornado esse modelo de negócio mais interessante.

**Tabela 2-5.** Níveis da cadeia produtiva e a integração alcançada pelas biorrefinarias atuais.

Nível	Recurso integrado ou multifuncional
Matéria-prima	O uso de todos os componentes da biomassa.  Processamento de diferentes componentes da matéria-prima de modo paralelo.  Uso otimizado e flexível da matéria-prima com refinamento primário.
Processo	Conexão entre o refinamento primário e secundário.  Etapas sucessivas para o processo ao longo da cadeia de valor.  Variedade de produtos.
Produtos	Produção simultânea de produtos químicos, energia e coprodutos para setor alimentício e/ou alimentação animal, quando possível.  Produção simultânea de diferentes materiais e/ou diferentes formas de energia.  Conexão entre os processos de conversão e refinamento.
Indústria	Incorporação dentro da cadeia de valor.  Seleção considerando a produção e disponibilidade da biomassa.

**Fonte:** Adaptado de SCHIEB et al. (2015).

No entanto, a integração eficiente de modo isolado não necessariamente elimina os riscos oriundos do mercado dinamicamente competitivo, o que requer a associação desse fator com uma estratégia administrativa bem definida.

**Figura 2-11.** Graus de diversificação e seus tipos.

**Fonte:** HITT; IRELAND; HOSKISSON, 2008.

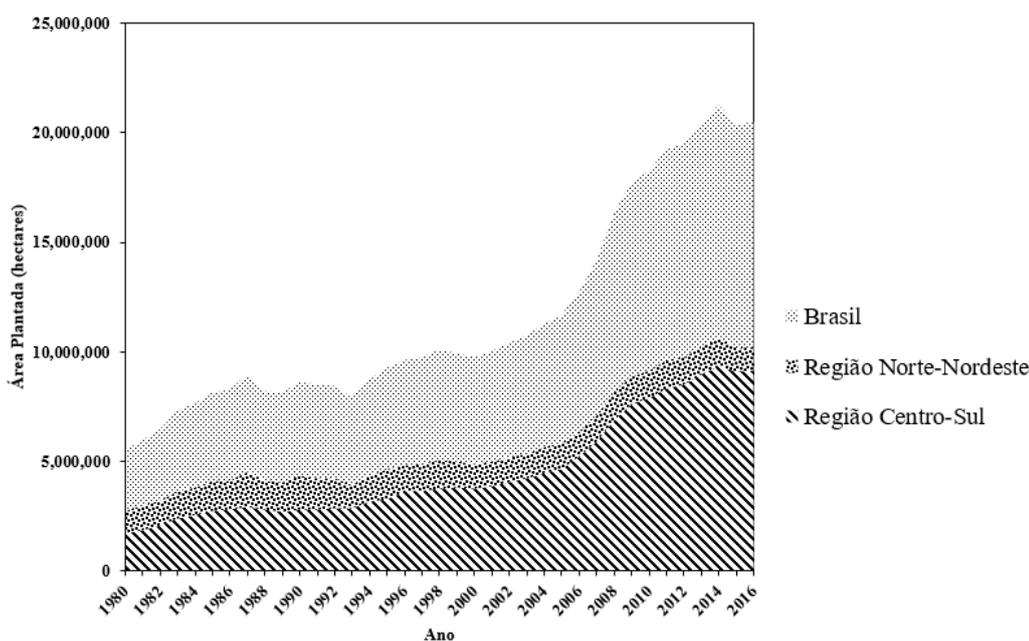
A diversificação de produtos é uma forma básica de abordagem nesse sentido, podendo promover a redução da variabilidade lucrativa do negócio dados os ganhos oriundos de diferentes segmentos. Além disso, essa estratégia contribui para a melhoria do desempenho

geral. A motivação por trás dessa variabilidade da produção pode ser o aumento ou neutralidade do valor da empresa através do aumento da receita ou redução do risco gerencial, respectivamente (HITT; IRELAND; HOSKISSON, 2008). Essa diversidade pode ser classificada de acordo com o grau de variedade e ligação entre os processos produtivos (**Figura 2-11**).

### 2.4.1 Indústria Sucroenergética

A indústria de cana de açúcar no Brasil, desde o ano de lançamento do programa pró álcool em 1975, tem como estratégia corporativa a manutenção de seu portfólio variado com um grau de moderado a alto. Em 2017/2018 o *mix* da produção foi representado por 48% de açúcar e 52% etanol (FIESP, 2017). Dessa forma, as biorrefinarias sucroenergéticas têm alcançado sucesso e expandido a cada ano sua produção e área de plantio (**Figura 2-12**).

**Figura 2-12.** Área Plantada com cana de açúcar entre o período de 1980 a 2016, dados da UNICA.



**Fonte:** Autor.

A matéria prima utilizada nessa indústria tem um abrangente potencial de uso devido a sua composição com 15% de açúcares, 14% bagaço, 3% de impurezas e 68% água (EFE; STRAATHOF; VAN DER WIELEN, 2005). Os açúcares são utilizados na produção alimentícia e no etanol de primeira geração, este último quando economicamente atrativo. O bagaço de cana de açúcar, resíduo lignocelulósico, é usado atualmente para queima e/ou produção do etanol de segunda geração. Apesar de ser um setor industrial consolidado no mercado nacional e internacional, encontra-se aberto a melhorias e possibilidade de expandir

seu portfólio. Portanto, a produção de n-butanol via fermentação IBE apresenta a esse segmento uma oportunidade dada a diversidade de produtos que ainda não foi explorada devidamente.

O biobutanol pode ser usado não apenas como combustível substituto ou aditivo, mas também como precursor na indústria química de diferentes substâncias, como: éteres glicóis, ésteres acrílicos, etanoatos de butila, aminas de butila e resinas (KUMAR; GAYEN, 2011). O 2-propanol, de forma semelhante, é um precursor químico, cuja utilização é amplamente aplicada na indústria de tintas e cosméticos, por exemplo. Conseqüentemente, a verificação do perfil comercial que traz mais benefícios à biorrefinaria de n-butanol via fermentação IBE (seja a produção da mistura IBE ou a separação dos álcoois) é de suma importância para incrementar a competitividade desse modelo de negócio em associação com a disponibilidade do bagaço como fonte de matéria-prima no Brasil.

## 2.5 Justificativa de Trabalho

Os biocombustíveis de segunda geração apresentam uma rota de produção atraente; pois convertem xilose (C5) e glucose (C6) de fontes lignocelulósicas, cuja origem, em geral, advém de resíduos agrários com baixo valor agregado. Dentre as variedades de combustíveis presentes nessa classe, o n-butanol de origem verde demonstra um alto potencial energético. O método convencional para produção do biobutanol ocorre via fermentação ABE. Contudo, essa fermentação mostra-se ineficiente para uma produção em grande escala no estado atual da tecnologia, além de promover riscos do ponto de vista de mercado. Alternativamente, tem-se a produção de n-butanol via fermentação IBE. Os avanços tecnológicos com o processo IBE têm se concentrado principalmente na avaliação da fermentabilidade de diferentes substratos lignocelulósicos e imobilização celular. Entretanto, outras tecnologias na etapa de fermentação carecem na literatura de uma perspectiva que objetive as suas aplicabilidades para o processo IBE. Em vista disso, esta dissertação se propôs a avaliar duas técnicas pouco exploradas: a técnica de remoção de produtos *in situ* (ISPR) e as implicações no processo quando em caso de modificação genética do microrganismo (GMO).

O uso de recuperação *in situ* dos produtos permite um desempenho fermentativo mais expressivo através da mitigação do efeito inibitório e, conseqüentemente, o aumento da produtividade. Dentre as tecnologias de ISPR, estudos anteriores aplicaram à fermentação

IBE as tecnologias de “esgotamento”, pervaporação e adsorção, avaliando majoritariamente a performance da fermentação quando sob influência dessas técnicas. No entanto, os aspectos desafiantes desses métodos requerem soluções, como a necessidade de reatores de grande volume, alto custos de operação, baixa eficácia na recuperação e entupimento de membrana. Esses problemas ainda não foram solucionados para a fermentação ABE, cujos estudos estão mais consolidados. Enquanto isso, a tecnologia de separação a vácuo possui uma eficiência de separação alta, menor apenas que o método via extração líquido-líquido. No esquema de “fermentação flash” mantém-se, assim como na separação a vácuo, um custo de investimento reduzido devido ao número de equipamentos envolvidos e de reatores necessários, mas esse sistema supera seu predecessor ao operar com biorreatores de volume menor. Somado a isso, a “fermentação flash” permite que o sistema opere de modo contínuo. Logo, a escolha de avaliar a implementação desta técnica na fermentação IBE, além de caráter inovador, apresentou-se como um passo direcionado ao desenvolvimento de um processo competitivo. Todavia, esta tecnologia possui como obstáculo questões associadas à condensação dos vapores gerados na etapa de evaporação dos produtos sob vácuo na unidade flash. Para superá-las, ao invés do uso inviável de compressores que demandam um capital de investimento e de operação alto, este trabalho propõe a condensação dessa corrente de vapor através do resfriamento da corrente, seguido por separação em tanque bifásico no intuito de reduzir o consumo de energia elétrica e demais gastos.

Como dito anteriormente, a análise da associação das técnicas avançadas de melhoria do processo fermentativo é uma das propostas desta dissertação. Por conseguinte, a modificação genética do microrganismo em conjunto com a remoção de produtos *in situ* teve seu desempenho econômico avaliado, observando as consequências que isso promove não apenas no processo, mas também na viabilidade da técnica de recuperação dos produtos *in situ* escolhida. Outro ponto importante desse trabalho foi a proposta de um processo de separação dos álcoois, considerando a maturidade da tecnologia de destilação e a dificuldades previstas com os azeótropos existentes no processo IBE. Na etapa de separação, esta dissertação buscou correntes de produtos com purezas altas (superior a 98%), preferivelmente, sob esquematização de tecnologias mais usual.

As avaliações econômicas da fermentação IBE sob a ótica de perfil de negócio são inexistentes na literatura. Essa forma de análise, como visto na seção anterior, convém para a construção de uma estratégia de negócio competitiva. Portanto, a análise técnico-econômica dos cenários originados pelas combinações de tecnologias, verificando os custos de investimentos, operação e outros indicadores econômicos. Por fim, todas escolhas visaram a

obtenção de um processo IBE economicamente competitivo com estratégia de mercado favorável.

# Capítulo 3

## MATERIAL E MÉTODOS

---

*Neste capítulo apresenta-se ao leitor os procedimentos e premissas com as quais este trabalho foi desenvolvido. Para tal, este se subdivide entre: Material, Modelos Cinéticos de Fermentação, Tecnologia de “Fermentação Flash”, Simulação Computacional e Análise Econômica.*

### 3.1 Material

O uso de softwares de simulação na indústria tem se tornado uma ferramenta valiosa ao permitir o estudo de parâmetros operacionais ou implementação de novas tecnologias ao processo com um custo reduzido e bom índice de previsibilidade. Esta dissertação faz uso de modelagem matemática e simulação computacional de processos para conduzir as distintas avaliações propostas.

Para tal, o material utilizado foi:

- Computador com processador Core i7, 1TB de hardware e 16GB de memória RAM.
- Software SIMBIOBUT<sup>®</sup> (INPI 08895-4) - simulador de “fermentação flash” para processo ABE.
- Software Visual Studio Community<sup>®</sup> 2015 - plataforma para desenvolvimento de código em linguagens FORTRAN, C++, JavaScript, entre outras.
- Software AspenPlus<sup>®</sup> v. 8.6 - simulador computacional de processos químicos.
- Software Statistica<sup>®</sup> v.7 - plataforma com conjunto de métodos estatísticos e análises estadísticas.
- Software Microsoft Office Excel<sup>®</sup> 2018.

### 3.2 Modelos Cinéticos de Fermentação

Os microrganismos da espécie *C. beijerinckii DSM6423* produzem naturalmente a mistura IBE. Estudos anteriores indicam que essa linhagem apresenta estabilidade durante fermentação contínua, característica importante para aplicação no processo de “fermentação flash” (SURVASE et al., 2011). Além disso, seu comportamento metabólico possui modelo cinético descrito na literatura, tornando-a candidata ideal para o desenvolvido dessa dissertação.

Baseado nos parâmetros cinéticos e equações obtidos por ROCHÓN e colaboradores (2016), a modelagem matemática do metabolismo foi definida em versão adaptada do modelo de Monod:

**Equação 3-1.** Taxa de crescimento celular da *C. beijerinckii* DSM6423.

$$\frac{dX}{dt} = \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) - (K_d \cdot X)$$

**Equação 3-2.** Taxa de consumo do substrato da *C. beijerinckii* DSM6423.

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) \cdot \frac{1}{Y_{X/S}}$$

**Equação 3-3.** Taxa de formação dos produtos da *C. beijerinckii* DSM6423.

$$\frac{dP}{dt} = \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) \cdot \frac{Y_{X/S}}{Y_{P/S}}$$

No qual P descreve os diferentes produtos (2-propanol (I), butanol (B), etanol (E), acetona (A), ácido acético (AA) e ácido butírico (AB)), enquanto que X e S representam, respectivamente, a concentração celular e de substrato, cujas unidade é g/L. Por sua vez, os coeficientes de rendimento ( $Y_{X/S}$  e  $Y_{P/S}$ , em g/g) foram calculados a partir de dados experimentais (ROCHÓN et al., 2014). A taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_{\max}$ , em  $h^{-1}$ ), taxa de morte celular ( $K_d$ , em  $h^{-1}$ ) e a constante de inibição do produto ( $K_s$ , em g/L) foram obtidos na literatura (**Tabela 3-1**).

A função inibitória (FI) possui modelo proposto na literatura; contudo, este trabalho definiu-se nova função a fim de obter melhor ajuste para descrição do comportamento metabólico da espécie estudada. A estrutura da função inibitória seguiu o arranjo proposto por MULCHANDANI e VOLESKY (1986), variando sua estrutura de acordo com a concentração das substâncias inibitórias (SI):

**Equação 3-4.** Estrutura da função inibitória quando as concentrações de substâncias tóxicas estão abaixo do nível suportado pelo microrganismo.

$$FI = a \cdot \exp(-b \cdot SI)$$

**Equação 3-5.** Estrutura da função inibitória quando as concentrações de substâncias tóxicas estão acima do nível suportado pelo microrganismo.

$$FI = -c \cdot SI + d$$

Como discutido no capítulo anterior, o melhoramento genético pode promover benefícios na etapa de fermentação e, espera-se, ganhos mais expressivos quando associado à recuperação in situ dos produtos. O rendimento da linhagem selvagem escolhida é de 0,28 g de IBE/g de substrato. Esse valor encontra-se distante do limite teórico de 0,42 g de ABE/g de substrato que pode ser alcançado na fermentação ABE (MARIANO et al., 2008). A título de estudo, portanto, foi construído um caso hipotético de modificação genética do

microrganismo. Para essa “cepa modificada” foi previsto o alcance de um rendimento de 0,40 g de IBE/g de substrato (aumento de 43% em relação a linhagem selvagem), mantendo a mesma curva de crescimento celular que a *C. beijerinckii DSM6423* selvagem ( $dX/dt$ ). Conseqüentemente, os valores de rendimento e função inibitória foram redefinidos para representar esse cenário. Na **Tabela 3-1** observa-se o desempenho em batelada do caso hipotético criado em comparação ao da cepa selvagem.

**Tabela 3-1.** Performance em batelada de linhagem selvagem e linhagem modificada.

	<i>C. beijerinckii DSM 6423 - selvagem</i>	<i>C. beijerinckii DSM 6423 - modificada</i>
<b>2-Propanol (g/L)</b>	3,8	6,5
<b>n-Butanol (g/L)</b>	6,4	11,3
<b>Etanol (g/L)</b>	0,9	1,5
<b>Consumo de substrato</b>	59%	79%
<b><math>Y_{X/S}</math> (g/g)</b>	0,140	0,081
<b><math>Y_{I/S}</math> (g/g)</b>	0,098	0,135
<b><math>Y_{B/S}</math> (g/g)</b>	0,165	0,234
<b><math>Y_{E/S}</math> (g/g)</b>	0,023	0,032
<b><math>Y_{A/S}</math> (g/g)</b>	0,008	0,011
<b><math>Y_{AA/S}</math> (g/g)</b>	0,018	0,025
<b><math>Y_{AB/S}</math> (g/g)</b>	0,015	0,021
<b><math>\mu_{m\acute{a}x}</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	0,160	0,160
<b><math>K_d</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	0,012	0,012
<b><math>K_s</math> (g/L)</b>	0,130	0,130
<b>Reference</b>	ROCHÓN; FERRARI; LAREO (2016)	—

Fonte: Autor.

A função inibitória reflete na acurácia da modelagem matemática que irá prever o comportamento metabólico durante a etapa fermentativa. Ou seja, o potencial do modelo matemático desenvolvido depende de uma boa previsibilidade do comportamento metabólico do microrganismo quando sob efeito inibitório. Particularmente, a estrutura da função inibitória que foi aplicada neste trabalho demonstrou bom desempenho, comprovado através de validação experimental, na previsão da etapa de fermentação ABE (MARIANO et al., 2008; MULCHANDANI; VOLESKY, 1986). Portanto, esperou-se um resultado semelhante para a fermentação IBE. No caso da fermentação IBE, a auto inibição ocorre devido ao efeito tóxico das concentrações de n-butanol e 2-propanol (GÉRANDO et al., 2016) e eles devem ser considerados durante a definição de tais funções.

Para estabelecer os valores das constantes (*a*, *b*, *c* e *d*) presentes nas funções inibitórias dos casos estudados (linhagem selvagem e linhagem modificada), os modelos cinéticos desenvolvidos para a espécie *C. beijerinckii DSM6423* foram implementados em linguagem

FORTRAN em associação com o método numérico de resolução, Runge-Kutta de quarta ordem. Isso permitiu a avaliação dos efeitos das constantes no comportamento da fermentação convencional batelada e, posteriormente, a comparação dos pontos experimentais adquiridos na literatura com os calculados pelo modelo matemático. A estrutura da função inibitória desta dissertação considera a concentração de n-butanol e 2-propanol (BI) como substâncias reguladoras do nível tóxico (substâncias inibitórias - SI), cujo o valor máximo suportado pela *C. beijerinckii DSM6423* é de aproximadamente 10 g de BI/L.

Durante o estudo dessas funções, o valor de BI, no qual a estrutura para a função inibitória é trocada de exponencial para primeira ordem, foi estudado. Desse modo, um planejamento fatorial  $2^k$  com dois níveis foi efetuado com caráter exploratório (**Tabela 3-2**) para o caso de linhagem selvagem, no qual o parâmetro de resposta avaliada foi o erro de ajuste. O intervalo escolhido para as constantes (*a*, *b*, *c* e *BI*) foi definido de modo que contivesse os valores estabelecidos por estudos anteriores para essa estrutura de função FI (MARIANO et al., 2008; MULCHANDANI; VOLESKY, 1986) na expectativa de que a função inibitória para fermentação IBE pudesse ser definida de modo semelhante. Com base nas influências das constantes observadas via planejamento, fez-se manualmente seus ajustes das variáveis a fim de obter-se funções inibitórias para ambos os cenários (linhagem selvagem e modificada) com erro inferior a 10%.

**Tabela 3-2.** Planejamento fatorial  $2^4$  para função inibitória de linhagem selvagem.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>BI</i>
Nível (+1)	1	0,05	0,5	7,0
Nível (-1)	0,8	0,02	0,2	6,5

**Fonte:** Autor.

A partir das demais variáveis, a constante *d* foi calculada (**Equação 3-6**). Por isso, ela não foi avaliada no planejamento fatorial.

**Equação 3-6.** Cálculo de constate *d* da função inibitória.

$$d = a \cdot \exp(-b \cdot BI) + c \cdot BI$$

Com o trabalho de ROCHÓN; FERRARI e LAREO (2016), foi possível obter pontos experimentais da concentração celular, de substrato e de butanol durante a fermentação batelada da linhagem selvagem de *C. beijerinckii DSM6423* por um período de 110 horas. Para o caso da linhagem modificada, esses pontos foram aumentados e reduzidos em 43%, valor que representa o alcance do rendimento teórico, para concentração de butanol e substrato, respectivamente; enquanto os pontos referentes à concentração celular foram mantidos, conforme previsto na metodologia. Desse modo, o erro de ajuste (**Equação 3-7**) foi

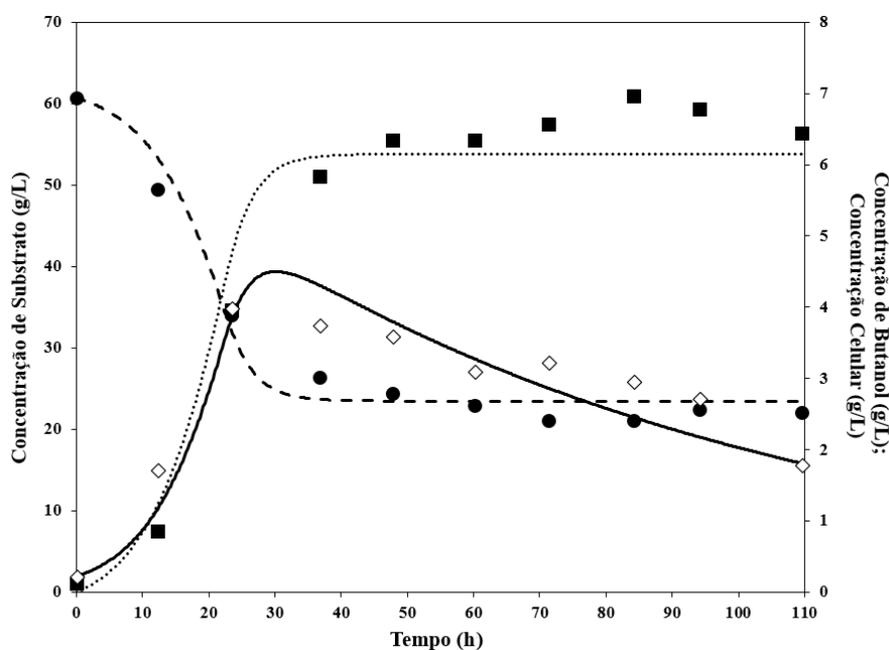
verificado nas diferentes combinações determinadas pelo planejamento fatorial e pelos testes manuais (Anexo A).

**Equação 3-7.** Cálculo do erro de ajuste da função inibitória com base em pontos experimentais

$$Error = \sum_{n=1}^{np} \left[ \frac{(X_n - Xe_n)^2}{Xe_{max}^2} + \frac{(S_n - Se_n)^2}{Se_{max}^2} + \frac{(B_n - Be_n)^2}{Be_{max}^2} \right]$$

Onde  $np$  é o número de pontos amostrais.  $Xe_n$ ,  $Se_n$  e  $Be_n$  correspondem, respectivamente, às medidas experimentais da concentração celular, de substrato e de butanol no tempo da amostra  $n$ . Por sua vez,  $X_n$ ,  $S_n$  e  $B_n$  são as concentrações calculadas pelo modelo matemático para o mesmo tempo amostral  $n$ . As variáveis,  $Xe_{max}$ ,  $Se_{max}$  e  $Be_{max}$  referem-se às concentrações máximas atingidas dentre os pontos experimentais. Nas **Figura 3-1** e **Figura 3-2**, tem-se a visualização gráfica dos melhores ajustes encontrados. Para o caso da linhagem selvagem, o erro de ajuste de 8% obtido foi satisfatório (sendo 3% referente ao ajuste dos perfis de concentração de substrato e butanol, enquanto que 5% refere-se ao perfil de concentração celular).

**Figura 3-1.** Perfil de concentração celular (losango), de substrato (circulo) e butanol (quadrado) durante fermentação batelada da linhagem selvagem com pontos experimentais (símbolos) e pontos simulados com a FI satisfatória (linha).



**Fonte:** Autor.

A função inibitória satisfatória para o caso da linhagem selvagem foi:

**Equação 3-8.** Função inibitória da linhagem selvagem para BI inferior a 6,7 g/L.

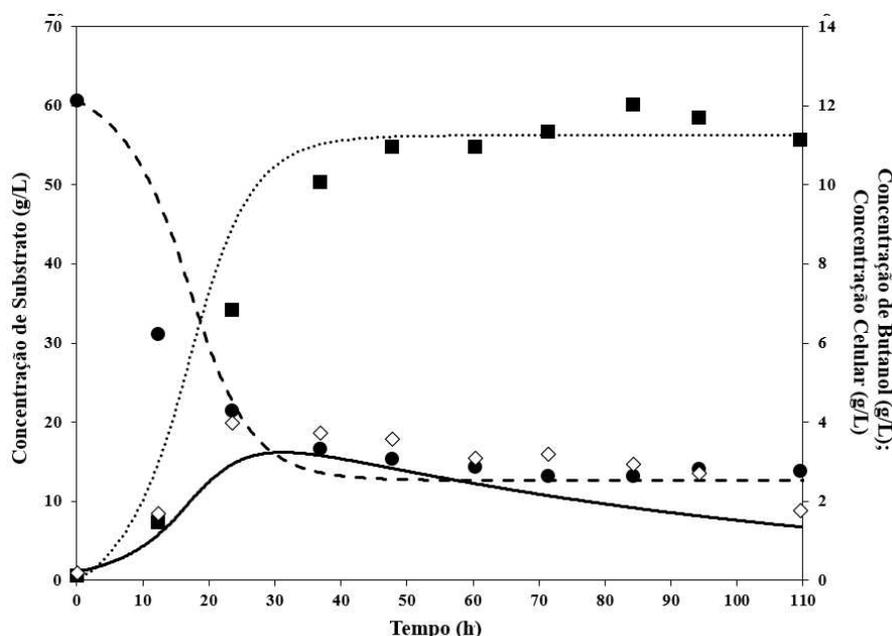
$$FI = 0,970 \cdot \exp(-0,060 \cdot BI)$$

**Equação 3-9.** Função inibitória da linhagem selvagem para BI igual ou superior a 6,7 g/L.

$$FI = -0,215 \cdot BI + 2,089$$

No caso da cepa modificada, o erro inferior a 10% não foi alcançado, pois a função inibitória demonstrou que o ajuste para descrever satisfatoriamente o perfil de concentração celular ocorria em detrimento dos demais perfis. Por fim, optou-se pela melhor descrição dos perfis de concentração de substrato e butanol (erro de ajuste de 14%) que conduziu ao menor erro de ajuste para o perfil de concentração celular (erro de ajuste de 25%). Essa escolha foi fundamentada no fato de que o caso hipotético alcançou o rendimento alvo; além disso, as concentrações de equilíbrio do substrato e butanol, que são importantes para as simulações da “fermentação flash”, foi determinada com êxito no intervalo de 40 e 110 horas, como apresentado na **Figura 3-2**. O comportamento do perfil de crescimento celular se manteve, apesar da redução da taxa de crescimento. Essa observação também foi outro motivo para a manutenção dessas funções inibitórias para o caso hipotético de linhagem modificada (**Equação 3-10** e **Equação 3-11**), uma vez que a literatura reporta tal redução na taxas de crescimento celular por parte de cepas modificadas (YU et al., 2011).

**Figura 3-2.** Perfil de concentração celular (losango), de substrato (circulo) e butanol (quadrado) durante fermentação batelada da linhagem modificada com pontos experimentais (símbolos) e pontos simulados (linha).



**Fonte:** Autor.

A função inibitória no caso da linhagem modificada foi:

**Equação 3-10.** Função inibitória da linhagem modificada para BI inferior a 7,5 g/L.

$$FI = 0,970 \cdot \exp(-0,031 \cdot BI)$$

**Equação 3-11.** Função inibitória da linhagem modificada para BI igual ou superior a 7,5 g/L.

$$FI = -0,075 \cdot BI + 1,331$$

Ao estabelecer as funções inibitórias em ambos os cenários, as fermentações em batelada são descritas e seus comportamentos observados. Quando o efeito inibitório encontra o nível mais alto de inibição, este torna-se um fator controlador com impacto severo no crescimento celular. Em torno de 48 horas, os casos alcançam a concentração de estado estacionário. Esse intervalo foi uma região de interesse para esse trabalho; visto que isso permitiu delimitar o tempo de ciclo de 54 horas para a fermentação convencional batelada, sendo 2 horas para “*setup*” do fermentador, 48 horas de fermentação e 4 horas de esterilização. As linhagens selvagem e modificada possuem a mesma disponibilidade de açúcares; no entanto, seus consumos são diferentes, conforme esperado (~40 g/L e ~50 g/L, respectivamente). Essas informações foram captadas e usadas na simulação computacional dos demais processos.

### 3.3 Tecnologia de “Fermentação Flash”

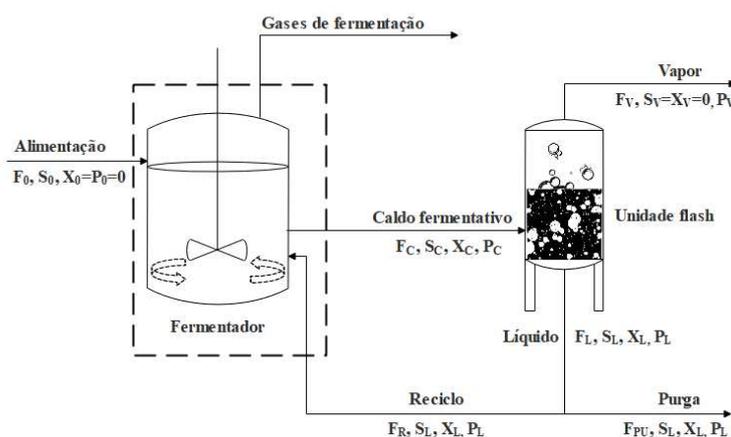
A metodologia adotada nesta etapa do trabalho permitiu a investigação do desempenho dessa técnica de remoção *in situ* dos produtos durante o processo fermentativo da linhagem selvagem e da linhagem modificada. Somado a isso, a otimização dos parâmetros de operação foi verificada para duas situações: maximização da produtividade dos álcoois (IBE) e minimização da corrente de vapor gerada na unidade flash ( $F_V$ ).

#### 3.3.1 Descrição do Processo

A **Figura 3-3** descreve o funcionamento do processo de fermentação que ocorre no reator tanque agitado contínuo (CSTR), operando a 1 atm. Nessa esquematização, a vazão de alimentação do sistema ( $F_0$ , em  $m^3/h$ ) é contínua. A unidade flash recebe a corrente de caldo fermentativo ( $F_C$ , em  $m^3/h$ ) e evapora os produtos sob condições de vácuo, dando origem à corrente de vapor ( $F_V$ , em  $m^3/h$ ). Todavia, o tanque flash nos primeiros ciclos encontra-se inoperante até que o fermentador atinja metade da concentração máxima dos produtos inibidores (~3 g/L de butanol e ~2 g/L de isopropanol). Isso resulta na contínua recirculação do caldo fermentativo ao fermentador. Durante esse período, a purga é responsável pelo

controle do crescimento celular e manutenção do balanço de massa. Quando a recuperação a vácuo é acionada (em ~20 horas após o início do processo), a corrente líquida ( $F_L$ , em  $m^3/h$ ) é dividida entre reciclo ( $F_R$ , em  $m^3/h$ ) e purga ( $F_{PU}$ , em  $m^3/h$ ). A corrente de reciclo retorna ao fermentador, enquanto a purga é enviada para o processo de separação dos álcoois e o processo de condensação de vapores recebe a corrente de vapor.

**Figura 3-3.** Configuração do sistema de "fermentação flash" adotado neste trabalho.



**Fonte:** Autor.

Onde  $S_i$ ,  $X_i$  e  $P_i$  representam, respectivamente, as concentrações de substrato, células e produtos em g/L na corrente  $i$ , índice que corresponde à corrente (0 - alimentação, C - caldo fermentativo, V - vapor e L - líquido).

Ao conduzir a avaliação da recuperação na unidade flash em AspenPlus® (Anexo B), verificou-se que a presença do isopropanol não afeta a seletividade da recuperação a vácuo do butanol. De fato, a seletividade do butanol e do isopropanol durante o estudo permaneceram relativamente constantes (3,6 e 7, respectivamente). Como no caso da mistura ABE, acetona (seletividade de ~8) e isopropanol possuem recuperação mais favorável que a do butanol. Assim como na mistura ABE (MARIANO et al., 2010), a mistura IBE possui um curto intervalo para pressão de operação da unidade flash (ponto de bolha e ponto de orvalho são 5,8 e 5,6 kPa, para temperatura de 35°C). Esse fenômeno é justificado pela equilíbrio líquido-vapor da mistura butanol-água, cuja região delimitada para a alta diluição de butanol no diagrama P-xy permite apenas um pequeno intervalo de vaporização parcial (MARIANO et al., 2011a).

### 3.3.2 Modelagem Matemática da Tecnologia

Para que fossem conduzidas as investigações do uso da tecnologia de “fermentação flash” para ambos os metabolismos (linhagem selvagem e linhagem modificada), foi necessária a modelagem matemática do processo fermentativo IBE quando sob influência da tecnologia de recuperação dos produtos *in situ*. O software SIMBIOBUT® (INPI 08895-4) prevê em linguagem FORTRAN a “fermentação flash” do processo ABE com esquema de funcionamento similar ao proposto neste trabalho (MARIANO et al. 2008). Esse software encontra-se disponível em nosso grupo de pesquisa e, portanto, foi reformulado para representar o processo IBE, utilizando a plataforma disponível no Microsoft Visual Studio Community 2015®. Os modelos têm como fundamento as seguintes premissas:

- A fermentação ocorre a 35°C e sob o pH ótimo de 6 a fim de assegurar a performance dos microrganismos.
- Os produtos intermediários da fase acidogénica são produzidos.
- Não existem limitações de nitrogênio ou nutrientes, mas existe a limitação do substrato (S).
- Os microrganismos desse gênero mostram capacidade de metabolizar misturas de glicose e xilose (DE VRIJE et al., 2013). Para efeito de simulação, portanto, assumiu-se que o consumo dos açúcares C5 e C6 ocorrem na mesma taxa de conversão.
- A formação dos gases fermentativos não foi avaliada, assumindo a saída de todos esses gases pelo soprador no qual o efeito de arraste dos produtos causado pelos mesmos não é considerado.

Duas simulações bases foram geradas, uma para o perfil de linhagem selvagem e outra para a linhagem modificada. Assumindo reator CSTR com volume constante (*Vol*, em m<sup>3</sup>), obtém-se as equações abaixo:

**Equação 3-12.** Taxa de crescimento celular considerando dinâmica do reator.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(F_0 \cdot X_0)}{Vol} + \frac{(F_R \cdot X_R)}{Vol} + \frac{(F_C \cdot X_C)}{Vol} + \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) - (K_d \cdot X)$$

**Equação 3-13.** Taxa de consumo do substrato considerando dinâmica do reator.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(F_0 \cdot S_0)}{Vol} + \frac{(F_R \cdot S_R)}{Vol} + \frac{(F_C \cdot S_C)}{Vol} + \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) \cdot \frac{1}{Y_{X/S}}$$

**Equação 3-14.** Taxa de formação dos produtos considerando dinâmica do reator.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(F_0 \cdot P_0)}{Vol} + \frac{(F_R \cdot P_R)}{Vol} + \frac{(F_C \cdot P_C)}{Vol} + \left( \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \cdot X \cdot FI \right) \cdot \frac{Y_{X/S}}{Y_{P/S}}$$

As equações acima foram solucionadas através do método matemático de Runge-Kutta de quarta ordem. Note que  $F_C$  relaciona-se diretamente com a corrente de alimentação ( $F_0$ ) através de um fator adimensional de aumento ( $Fator_{F_C}$ , cujo valor definido deve ser um número real e positivo):

**Equação 3-15.** Relação entre corrente de caldo fermentativo e alimentação.

$$F_C = Fator_{F_C} \cdot F_0$$

O modelo termodinâmico adotado para a modelagem da unidade flash foi o *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAQ), considerando um processo de vaporização parcial sob temperatura e pressão constantes para um sistema multicomponente. O UNIQUAC baseia-se na soma da contribuição combinatória e residual dos componentes da mistura. Ele permite a verificação de desvios positivos e negativos da idealidade ( $\gamma_i$  - coeficiente de atividade) (HEMPTINNE; LEDANOIS, 2012). A implementação desse modelo termodinâmico requer parâmetros de área e volume molecular das substâncias, bem como parâmetros binários de interação. A captação desses valores foi efetuada através do *Database Manager - Aspen Properties* presente no AspenPlus® com exceção dos parâmetros binários de interação entre butanol (1) - água (2), (1-2): 128,5 e (2-1): 506,3 (MARIANO et al., 2011a) que permitem um melhor ajuste ao comportamento desse sistema na região de interesse da fase líquida (corrente diluída em n-butanol). Através da equação de Antoine, a pressão de saturação ( $P_{sat_i}$ ) foi obtida com base nas constantes de cada substância presente na mistura (**Tabela 3-3**).

**Tabela 3-3.** Constantes de Antoine aplicáveis no intervalo de temperatura entre 25°C a 40°C.

Constantes de Antoine*						
	A	B	C	D	E	F
Água	6,59	-7,23	0	-7,18	$4,03 \cdot 10^{-6}$	2,00
2-Propanol	8,36	-8,25	0	-9,54	$2,00 \cdot 10^{-6}$	2,00
n-Butanol	1,09	-1,01	0	-1,33	$4,38 \cdot 10^{-6}$	2,00
Etanol	8,65	-7,93	0	-1,02	$6,39 \cdot 10^{-6}$	2,00
Acetona	7,13	-5,95	0	-8,53	$7,82 \cdot 10^{-6}$	2,00
Ác. Acético	6,13	-6,77	0	-6,73	$4,84 \cdot 10^{-6}$	2,00
Ác. Butírico	1,30	-1,15	0	-1,65	$9,34 \cdot 10^{-6}$	2,00

\*Database Manager - Aspen Properties

$$\ln(P_{sat_i} \text{ (kPa)}) = A + \left( \frac{B}{T(K) - C} \right) + D \cdot \ln(T(K)) + E \cdot T(K)^F$$

Fonte: Autor.

Para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão, a mistura foi considerada não ideal em fase líquida (SANDLER, 2006):

**Equação 3-16.** Equilíbrio líquido-vapor a baixa pressão para misturas não ideais.

$$K_i \cdot P = \gamma_i \cdot P_{sat,i}$$

No qual  $K_i$  é definido como a razão entre a fração molar no vapor pela fração molar no líquido do componente  $i$ . Vale salientar a criação de sub-rotinas dentro da modelagem matemática para que a pressão do sistema ( $P$ , em kPa) fosse estimada através da fração de vapor estabelecida pelo usuário.

Os modelos matemáticos foram construídos de modo que as variáveis de entrada fossem: a corrente de alimentação ( $F_0$ ), a concentração de substrato na alimentação ( $S_0$ ), o fator de aumento da corrente de caldo fermentativo ( $Fator_{Fc}$ ) e a fração de vapor que se deseja obter na unidade flash ( $Frac$ , em um intervalo de 0 a 1). Essas variáveis possuem implicações diretas no processo de fermentação e recuperação dos produtos, por exemplo: demanda energética (manutenção da temperatura da unidade flash em 35°C e utilidade de resfriamento do sistema de condensação de vapores), conversão de açúcares e tamanho de equipamentos. Além disso, os modelos foram estruturados para avaliação de 300 horas de funcionamento do sistema de “fermentação flash” com o objetivo de visualizar o comportamento da etapa fermentativa até o alcance do estado estacionário do sistema, além de averiguar o período no qual a unidade flash encontra-se inoperante. Portanto, têm-se como variáveis de saída: a pressão na unidade flash, a conversão de substrato, a produtividade dos álcoois (**Equação 3-17**), rendimento dos álcoois (**Equação 3-18**), e as concentrações dos componentes (produtos, células e substrato) no fermentador ao longo do tempo.

**Equação 3-17.** Cálculo de produtividade dos álcoois no modelo matemático.

$$IBE_{Prod} (g/L \cdot h) = \frac{(F_V \cdot B_V + F_{PU} \cdot B_L) + (F_V \cdot I_V + F_{PU} \cdot I_L) + (F_V \cdot E_V + F_{PU} \cdot E_L)}{Vol}$$

**Equação 3-18.** Cálculo de rendimento dos álcoois no modelo matemático.

$$Y_{IBE} (\%) = \left( \frac{F_0 \cdot [IBE]_{final}}{(S_0 \cdot F_0) - (S_L \cdot F_{PU})} \right) \cdot 100$$

Em que:

**Equação 3-19.** Cálculo da concentração dos álcoois no vinho fermentativo considerando ambas correntes de saída.

$$[IBE]_{final} (g/L) = \frac{(F_V \cdot B_V + F_{PU} \cdot B_L) + (F_V \cdot I_V + F_{PU} \cdot I_L) + (F_V \cdot E_V + F_{PU} \cdot E_L)}{F_0}$$

Onde  $B_i$ ,  $I_i$  e  $E_i$  correspondem a concentração do butanol, isopropanol e etanol em g/L na corrente  $i$ , índice que corresponde à corrente (V - vapor e L - líquido).

### 3.3.3 Otimização dos Parâmetros de Operação

Uma vez que a modelagem matemática da “fermentação flash” foi estabelecida para os cenários estudados, verificou-se a otimização das condições de operação (variáveis de entrada) com duas finalidades, maximização da produtividade dos álcoois (IBE) e minimização da corrente de vapor formada no tanque flash ( $F_v$ ). Esses pontos de ótimo são justificáveis; pois a maximização da produtividade afeta diretamente no número de biorreatores e aumenta a viabilidade industrial do processo (PEREIRA et al., 2017), enquanto que a minimização da corrente de vapor conduz à diminuição de gastos operacionais e de investimento (MARIANO et al., 2011a), cuja redução advém do uso de equipamentos menores.

As restrições aplicadas durante as otimizações foram:

- Conversão de substrato superior a 0,99.
- Produtividade mínima de álcoois de 2 g de IBE/L·h, visto que valores abaixo disso inviabilizam a comercialização dos químicos produzidos devido ao alto capital de investimento requerido (PEREIRA et al., 2017).
- A concentração de IBE na corrente final (**Equação 3-19**) deve ser superior a 30 g de IBE/L para assegurar a competitividade da técnica. Com a finalidade de manter uma base de comparação, esse valor foi estabelecido em 43 g de IBE/L no caso da linhagem modificada (aumento de 43%).
- A concentração celular no fermentador ( $X_C$ ) deve ser mantida abaixo de 30 g/L para evitar a formação excessiva de espuma, a qual pode afetar a seletividade da tecnologia de recuperação (MARIANO et al., 2010).

Essas restrições delinearão os parâmetros de respostas como sendo: o consumo de substrato ( $S_{Conversão}$ ), a corrente de vapor ( $F_v$ ), a produtividade dos álcoois ( $IBE_{Prod}$ ) e a concentração de IBE no vinho fermentativo ( $[IBE]_{final}$ ).

Para possibilitar os cálculos de otimização, modelos estatísticos que relacionem essas respostas com as variáveis de operação são necessários e eles foram definidos via planejamento fatorial. O método de delineamento composto central rotacional (DCCR) foi adotado devido à significância da curvatura e ao número de fatores independentes ( $F_0$ ,  $S_0$ , Fator $_{F_c}$  e Frac). De fato, esse tipo de planejamento fatorial permite a determinação de modelos

preditivos de boa qualidade através da estratégia  $2^4$  + ponto central + 8 pontos axiais. As diferentes combinações dos fatores foram determinadas e avaliadas no software Statistica<sup>®</sup>, utilizando um nível de significância de 90% ( $\alpha = 0,10$ ) durante a seleção de variáveis no modelo estatístico (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

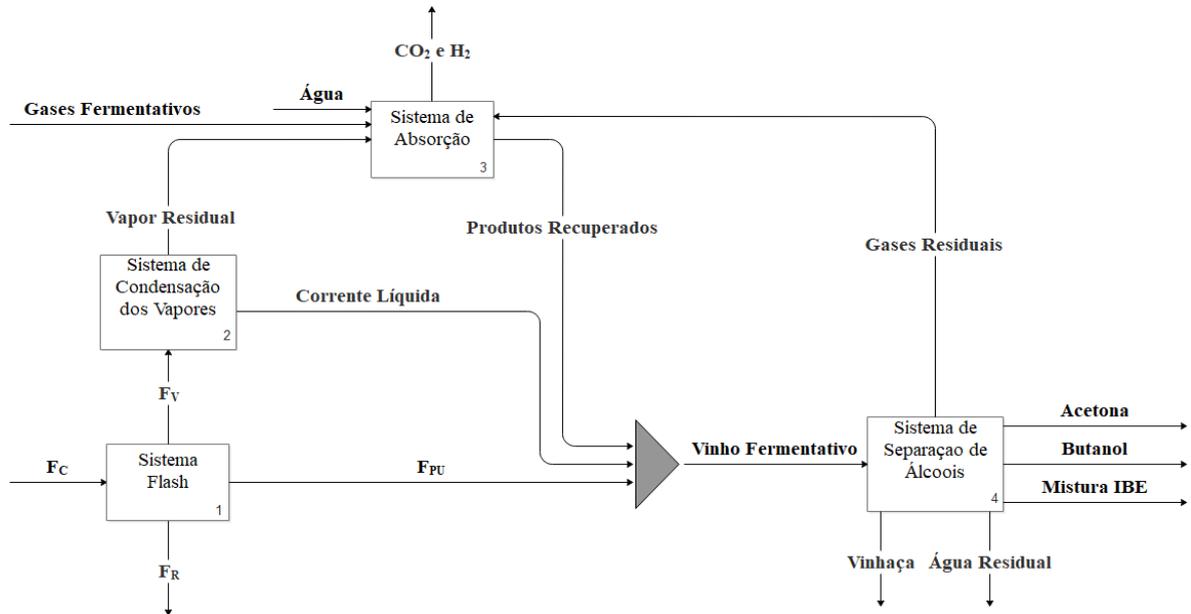
Com os modelos estatísticos, as otimizações foram conduzidas através do método de solução de gradientes reduzidos generalizados não linear, disponibilizado no Microsoft Office Excel Solver<sup>®</sup> 2018. Os resultados dessas otimizações são de grande valia para determinar qual condição de ótimo (maximização da produtividade e minimização da corrente de vapor) alimenta a simulação computacional do processo de “fermentação flash”.

### 3.4 Simulação Computacional das Etapas de Produção

Dentre os softwares disponíveis no mercado, o AspenPlus<sup>®</sup> encontra-se entre os melhores simuladores de processos químicos. Para observar a performance do sistema de “fermentação flash” integrado com as demais etapas produtivas (sistema de condensação dos vapores, sistema de absorção e sistema de separação dos álcoois), essa ferramenta foi aplicada com base nos resultados da modelagem matemática (condições de operação e concentrações em estado estacionário). Por fim, foram obtidas simulações bases dos quatro cenários para a comparação da performance da linhagem selvagem e da linhagem modificada sob a perspectiva dos distintos métodos fermentativos (“fermentação flash” e fermentação batelada). Desse modo, diferentes quesitos (demanda energética, equipamentos, utilidades, produção de vinhaça) foram avaliados em função de condições operacionais e de projeto.

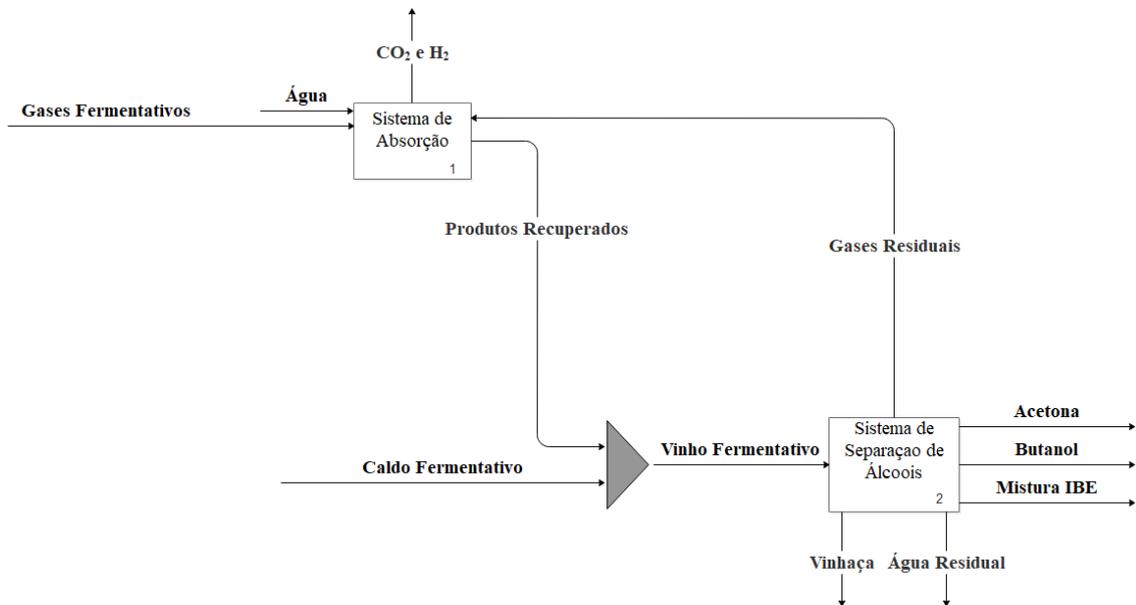
Os casos simulados geraram dados que alimentaram a análise econômica. Nas figuras abaixo, têm-se as estruturas das simulações desenvolvidas, nas quais cada sistema que as compõem encontra-se descrito nos itens desta seção. Vale salientar que a pureza das correntes de produto, acetona, butanol e mistura IBE, foram respectivamente 99%, 99% e 98% em massa (sendo na mistura: 77% de isopropanol, 18% etanol e 3% butanol).

**Figura 3-4.** Esquema de simulações computacionais de cenários com tecnologia “fermentação flash”.



Fonte: Autor.

**Figura 3-5.** Esquema de simulações computacionais de cenários fermentação convencional batelada.



Fonte: Autor.

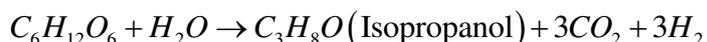
### 3.4.1 Gases Fermentativos

A modelagem matemática da tecnologia de “fermentação flash” não prevê a formação dos gases fermentativos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ). Todavia, esses gases encontram-se diluídos no caldo fermentativo causando implicações nos demais sistemas, como indicado nas **Figura 3-4** e

**Figura 3-5.** Além disso, os gases fermentativos que saem no suspiro do biorreator arrastam consigo um pouco dos produtos durante a etapa de fermentação (HUMBIRD et al., 2011).

Tendo como premissa que o microrganismo possui a mesma taxa de conversão para a glicose e xilose, as simulações em AspenPlus<sup>®</sup> tiveram seus estudos desenvolvidos utilizando a glicose como representante dessas formas de substrato. O modelo do reator estequiométrico presente no simulador foi utilizado a fim de estimar a produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (MARIANO et al., 2011a), levando em consideração as reações abaixo:

**Equação 3-20.** Reação de formação do isopropanol.



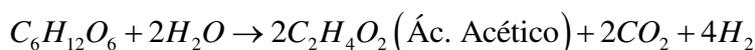
**Equação 3-21.** Reação de formação do butanol.



**Equação 3-22.** Reação de formação do etanol.



**Equação 3-23.** Reação de formação do ácido acético.



**Equação 3-24.** Reação de formação do ácido butírico.

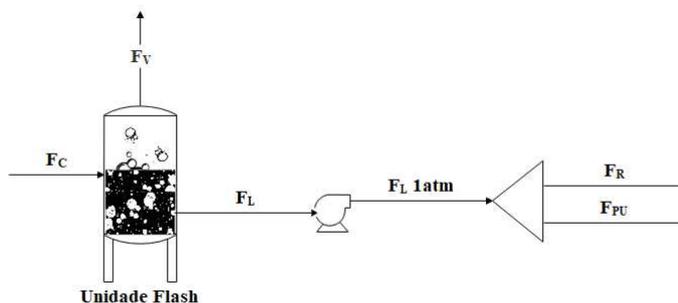


As frações de conversão da glicose alimentadas no reator estequiométrico foram estabelecidas de modo que a produção dos químicos reproduzisse as concentrações em estado estacionário obtidas na modelagem matemática.

### 3.4.2 Sistema Flash

O sistema flash busca representar o funcionamento da unidade flash quando em estado estacionário (**Figura 3-6**), no qual os dados de entrada e de operação advêm da modelagem matemática. A simulação computacional desta etapa determinou a demanda energética exigida pelo tanque flash para que a temperatura de 35°C fosse mantida. O bombeamento tem a função de restabelecer a perda de carga para que a corrente de reciclo volte ao fermentador sob as condições apropriadas.

**Figura 3-6.** Representação de sistema flash aplicado na simulação computacional.

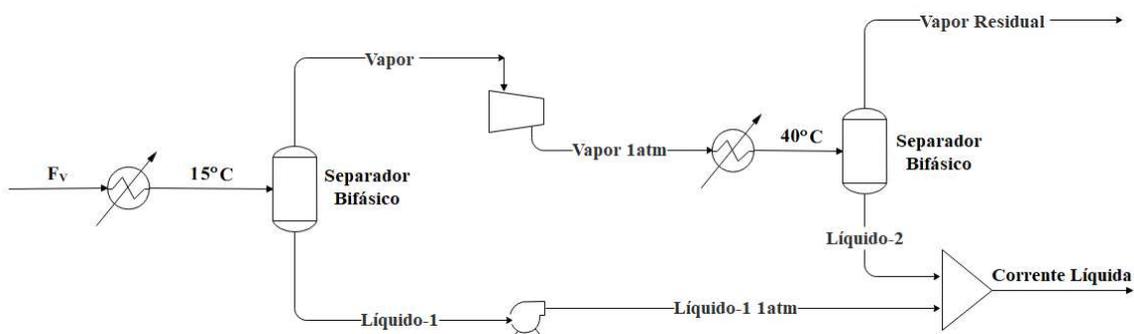


Fonte: Autor.

### 3.4.3 Sistema de Condensação dos Vapores

A condensação dos vapores tem sido um gargalo da tecnologia flash, com alto custo de operação. No entanto, buscou-se superá-lo através da adaptação do sistema aplicado por ABDI et al. (2016) para o processo ABE (**Figura 3-7**). Nesse sistema de condensação, a corrente de vapor ( $F_v$ ) é resfriada com utilidade a  $10^\circ\text{C}$ , resultando em uma corrente bifásica. Após o equipamento de separação bifásica, a pressão de 1atm é alcançada via compressão e via bomba. Depois disso, o vapor a 1atm é resfriado com utilidade a  $25^\circ\text{C}$  com o objetivo de aumentar ainda mais a eficiência de condensação dos vapores.

**Figura 3-7.** Representação de sistema de condensação de vapores aplicado na simulação computacional.



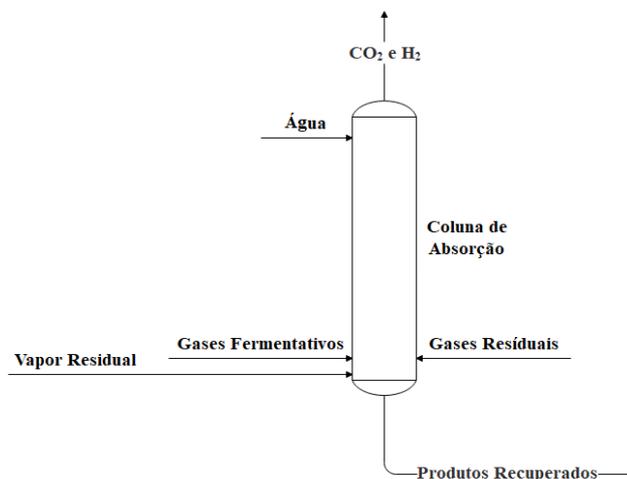
Fonte: Autor.

### 3.4.4 Sistema de Absorção

O sistema de absorção permite a recuperação dos produtos presentes na corrente de gases fermentativos, vapor residual e gases residuais. Com o objetivo de reduzir os resíduos líquidos, a vinhaça foi utilizada como líquido absorvente, representado pela corrente “Água” na **Figura 3-8**, e sua carga foi estimada de modo que a perda de produtos pela corrente de topo fosse mitigada. O número de estágios da coluna foi fixado em 10 com alimentação nos

estágios 1 e 10, operando a pressão atmosférica em todos os cenários simulados (MARIANO et al., 2011a).

**Figura 3-8.** Representação de sistema de absorção aplicado na simulação computacional.



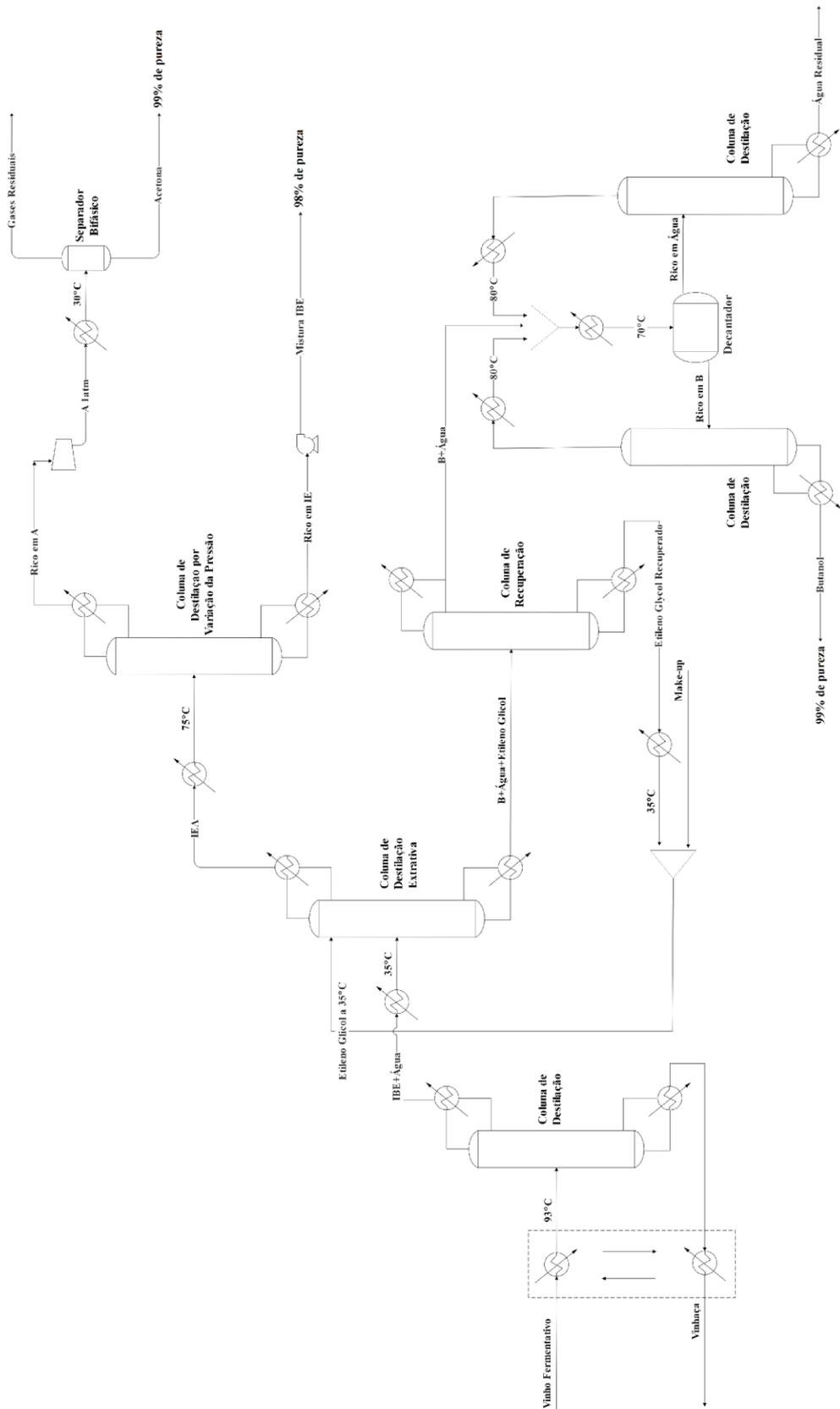
Fonte: Autor.

### 3.4.5 Sistema de Separação dos Álcoois

O sistema de separação dos álcoois é formado por seis colunas. O vinho fermentativo é aquecido antes de ser enviado à primeira coluna de destilação, conhecida como coluna de esgotamento. Essa coluna desempenha uma função importante nesse sistema, sendo responsável pela separação entre corrente rica em produtos (no topo) e vinhaça (no fundo) em todos os cenários (**Figura 3-9** e **Figura 3-10**).

No entanto, as problemáticas advindas com a formação de misturas azeotrópicas entre os álcoois e água persistem na corrente de topo. Para superá-las, a técnica de destilação extrativa foi aplicada, tendo como solvente o etileno glicol (CAS# 107-21-1). Uma vez que se visa a implementação desse processo na indústria sucroenergética, a escolha desse solvente permite a mitigação dos riscos de mau manuseio sob a premissa de que o etileno glicol é utilizado na produção de etanol. Na coluna de destilação extrativa tem-se como produto de topo uma corrente rica em isopropanol-etanol-acetona e como corrente de fundo butanol-água-etileno glicol. Após a recuperação do solvente, a corrente de butanol-água é enviada a um sistema de separação que possibilita ganhos energéticos, como demonstrado na literatura (ABDI et al., 2016; MARIANO et al., 2011a). A corrente de isopropanol-etanol-acetona é enviada para destilação por variação da pressão que opera a 0,7 atm. As correntes de saída dessa coluna sofrem incremento na pressão até que alcancem 1 atm.

**Figura 3-9.** Representação de sistema de separação dos álcoois aplicado na simulação dos casos com tecnologia flash.



Fonte: Autor.



No caso da corrente rica em acetona, ela ainda sofre resfriamento para que uma corrente líquida de acetona seja formada. Os gases residuais têm como principais componentes os gases fermentativos que se encontravam diluídos no vinho fermentativo e trazem um caráter de impureza a corrente. Destaca-se que a corrente isopropanol-etanol não foi separada uma vez que acarretaria na elevação do grau de complexidade do sistema. Uma forma de separá-los seria via coluna de destilação sob a pressão 0,05 atm (PYRGAKIS et al., 2016); contudo, isso resultaria no aumento dos custos de investimento e nos riscos de operação.

A fermentação convencional batelada possui uma corrente de alimentação bastante diluída em açúcares (40 e 50 g de substrato/L); conseqüentemente, a vazão dessa alimentação precisa ser superior quando comparada à vazão de alimentação do processo “fermentação flash” para atingir a mesma base de produção de butanol. Sendo assim, a quantidade de gases fermentativos solubilizados no vinho é maior. Para evitar que esses gases afetassem o sistema de separação dos álcoois, foi adicionado um separador bifásico antes da coluna de destilação extrativa. Desse modo, parte desses gases pode ser removido. E, essa corrente de gases residuais foi enviada ao sistema de absorção para recuperação de produtos presentes nela.

As especificações das colunas foram as mesmas em todos os cenários para que uma base de comparação fosse mantida, aplicando o modelo de destilação mais robusto do simulador (RadFrac). Essas especificações são baseadas em dados da literatura ou em dados gerados em modelo aproximado de destilação (DSTWU) no simulador, cujo a volatilidade relativa é considerada constante.

- Coluna destilação (entrada: vinho fermentativo): 33 estágios com alimentação no estágio 7 (dados a partir de DSTWU), funcionando a 1atm; 99,90% em massa de etanol é recuperado e a presença de 3170 kg/h de água na corrente de topo, cujo valor é definido para a mínima perda de álcoois (IBE) no vinho.
- Coluna de destilação extrativa (entrada: etileno glicol e IBE+água): 40 estágios com alimentação de solvente no estágio 3 e corrente a ser tratada no estágio 25 (ZHAO et al., 2017), funcionando a 1atm; 30 toneladas de solvente para “*start-up*”, 0,05% em massa de solvente é perdido de solvente e 0,8% em massa de 2-propanol na corrente de fundo.
- Coluna de recuperação (entrada: B+água+etileno glicol): 19 estágios com alimentação no estágio 7 (dados a partir de DSTWU), funcionando a 1atm; 99,99% em massa de solvente é recuperado e presença em massa de 4,3% da água que entra na coluna sai pela corrente de fundo.

- Coluna de destilação por variação da pressão (entrada: IEA): 30 estágios com alimentação no estágio 15 (MARIANO et al., 2011a), funcionando a 0,7atm; 99,90% em massa de acetona é recuperada na saída de topo e 99,99% em massa de etanol é recuperado na saída de fundo.
- Coluna de destilação (entrada: rico em B): 10 estágios com alimentação no estágio 1 (MARIANO et al., 2011a), funcionando a 1atm; vazão de destilado ajustado para geração de uma corrente de fundo com 0,1% mássica de água.
- Coluna de destilação (entrada: rico em água): 10 estágios com alimentação no estágio 1 (MARIANO et al., 2011a), funcionando a 1atm; vazão de destilado ajustado para geração de um corrente de fundo sem a presença de butanol.

### 3.5 Análise Econômica

Por fim, o trabalho conduziu a avaliação econômica com a análise dos custos operacionais (OPEX) e de investimentos (CAPEX) para os diferentes cenários, considerando as combinações de avanços tecnológicos e estratégias de negócio (**Figura 3-11**). Os cenários previram a avaliação de biorrefinarias constituídas por: pré-tratamento (explosão a vapor e hidrólise), sistema de fermentação (com condensação de vapores, quando necessário), sistema de absorção e sistema de separação dos álcoois.

O bagaço de cana de açúcar foi submetido ao pré-tratamento de explosão a vapor devido ao seu caráter de alta eficiência energética e baixo capital de investimento (HAGHIGHI MOOD et al., 2013). A carga de sólidos na etapa de explosão a vapor e hidrólise foram, respectivamente, de 30% e 12%, valores alcançáveis no estado atual dessas tecnologias e que reduzem a quantidade de água adicionada à corrente hidrolisada. Com base no relatório de EFE; STRAATHOF e VAN DER WIELEN (2005), assumiu-se na etapa de pré-tratamento uma perda de 0,5% de açúcares no filtro, uma razão de 0,02 g de enzima/g de celulose e ajustou-se os consumos de utilidades de acordo com o consumo de base seca de bagaço (Anexo E).

**Figura 3-11.** Os diferentes cenários avaliados com suas respectivas características tecnológicas e de mercado.

		Cenários	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Tecnologia	Fermentação Flash		○	○			○	○			○	○		
	Fermentação Batelada				○	○			○	○			○	○
	Linhagem selvagem		○		○		○		○		○		○	
	Linhagem modificada			○		○		○		○		○		○
Perfil de venda	Químicos (Acetona e Butanol) + Combustível (Mistura IBE)		○	○	○	○								
	Químico (Acetona) + Combustível (Mistura IBE)						○	○	○	○				
	Químicos (Acetona, Butanol, Isopropanol e Etanol)										○	○	○	○

**Fonte:** Autor.

As simulações dos processos alimentaram os cálculos de CAPEX e OPEX dos demais sistemas que compõem as etapas de produção. Por conseguinte, as avaliações econômicas foram desenvolvidas em planilhas de Microsoft Excel<sup>®</sup> 2018. A estimativa por analogia, conhecida como *top-down*, foi aplicada durante a estimativa de custos de investimento através da regra dos seis décimos (**Equação 3-25**), baseando-se em dados de plantas e equipamentos encontrados na literatura (Anexo E). A atualização da estimativa de custos para o ano de implementação do projeto (2017) foi conduzida com base no “*Chemical Engineering Plant Cost Index*” (CEPCI) apresentado na **Tabela 3-4**.

**Tabela 3-4.** Valores de CEPCI no período de 2005 a 2017.

Ano	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11	'12	'13	'14	'15	'16	'17
CEPCI*	468,2	499,6	499,6	575,4	521,9	550,8	585,7	584,6	567,3	576,1	556,8	541,7	567,5

\*VAZZOLER, 2017.

**Fonte:** Autor.

O custo total de investimento (CTI) considerou um fator de Lang de 3, no qual 5% do CTI foi acrescido para capital de giro. Dentre os investimentos operacionais, os gastos de mão-de-obra e manutenção foram considerados com valores anuais de 1% e 2% do CTI, respectivamente (PEREIRA et al., 2018).

Por questões de segurança e controle do processo, estabeleceu-se um volume vazio de 20% nos biorreatores. Cada um dos fermentadores no caso de “fermentação flash” possui um tanque flash, cujo volume é 10% do volume total do biorreator. O tempo de operação anual da biorrefinaria foi fixado em 174 dias (4176 horas) o que caracteriza o período de colheita, objetivando uma produção anual de 30000 toneladas de butanol em todos os cenários. Os perfis de venda tiveram os seguintes indicadores econômicos avaliados: receita (R), valor

líquido presente (VPL) (**Equação 3-26**), taxa interna de retorno (TIR) e tempo de retorno de investimento (PBT). Com base no fluxo de caixa anual ( $FC_i$ ), os cálculos foram desenvolvidos para um tempo de projeto de 25 anos, assumindo um modelo de depreciação linear com o custo médio ponderado de capital de 8% ao ano e taxa de juros (*taxa*) de 34% ao ano.

**Equação 3-25.** Cálculo da regra dos seis décimos.

$$Custo_{Nova} = Custo_{Conhecida} \cdot \left( \frac{\text{Capacidade da Planta Nova}}{\text{Capacidade da Planta Conhecida}} \right)^{0,6}$$

**Equação 3-26.** Cálculo de valor líquido atual do investimento estudado.

$$VPL = \left( \sum_{i=1}^{25} \frac{FC_i}{(1+taxa)^i} \right) - CTI$$

Destaca-se que os preços dos produtos foram estabelecidos em valores médios do período de 2007 a 2017 (Anexo C). A análise econômica não inclui a infraestrutura que forneceria as utilidades; portanto, assumiu-se que as utilidades se encontram disponíveis a determinados custos:

**Tabela 3-5.** Custos de utilidades.

	\$USD/1000kg	\$USD/GJ
<b>Eletricidade (\$USD/kW-h)</b>	0,060	16,800
<b>Vapor a média pressão (13 bar e 205°C)</b>	28,31	1,011*
<b>Vapor a baixa pressão (5,3 bar e 160°C)</b>	27,70	0,989*
<b>Água a 25°C (\$USD/m<sup>3</sup>)</b>	0,001	0,350
<b>Água a 10°C</b>	0,185	4,430
<b>Solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	108,00 <sup>2</sup>	-
<b>Cal hidratado (Ca(OH)<sub>2</sub>)</b>	93,00 <sup>2</sup>	-
<b>Água de lavagem (\$USD/m<sup>3</sup>)</b>	0,048 <sup>2</sup>	-
<b>Etileno glicol</b>	836,00 <sup>2</sup>	-
<b>Enzima</b>	4900,00 <sup>3</sup>	-
<b>Bagaço (base seca)</b>	44,00 <sup>1</sup>	-

\*Calculados com dados de entalpia

<sup>1</sup>GUBICZA et al. (2016)

<sup>2</sup>Anexo C

<sup>3</sup>PEREIRA et al. (2018)

Dados de TURTON et al. (2009).

**Fonte:** Autor.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

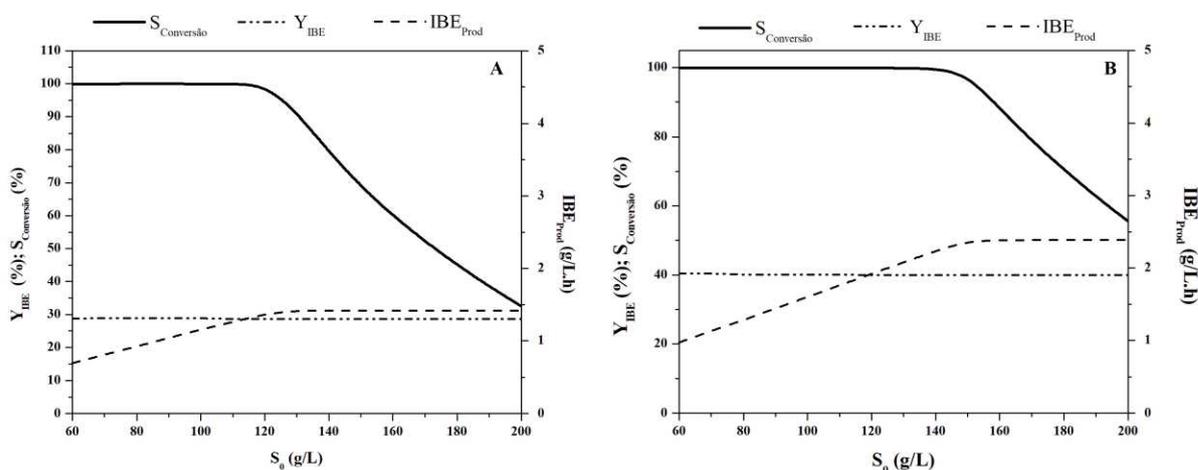
---

*O leitor irá encontrar neste capítulo os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho e aplicação da metodologia estabelecida. Além disso, buscou-se discutir aqui as implicações desses resultados em relação ao desempenho do processo IBE para os diferentes cenários.*

## 4.1 Otimização das Condições Operacionais

Os efeitos da “fermentação flash” na conversão de substrato e na produtividade dos álcoois foram investigados. Os processos de recuperação *in situ* têm como característica o processamento de correntes de alimentação mais concentradas em substrato. Essa avaliação foi efetuada através da simulação com aumento gradual da concentração de substrato na corrente de alimentação ( $S_0$ ) de 60 até 200 g/L (**Figura 4-1**).

**Figura 4-1.** Efeito da concentração de substrato na corrente de alimentação no desempenho da tecnologia flash, verificando conversão de açúcares, rendimento e produtividade dos álcoois para condições de operação fixada ( $F_0 = 20 \text{ m}^3/\text{h}$ ; Fator $_{Fc} = 5$ ; Frac = 10% e Vol =  $500\text{m}^3$ ) - linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B).



Fonte: Autor.

Nota-se que uma concentração de substrato de 60 g de açúcares/L no meio de cultura é comum durante fermentação batelada em laboratório (BANKAR et al., 2014; DE VRIJE et al., 2013; SURVASE et al., 2011). Em contrapartida, a tecnologia de “fermentação flash” demonstra a capacidade de converter correntes mais concentradas o que promove um aumento da produtividade (MARIANO et al., 2010), como observa-se em ambos os cenários. Com base nesses resultados, o range de concentração de substrato na alimentação aplicado durante o planejamento fatorial foi de 90 a 140 g/L, valores superiores ao aplicado em fermentação batelada. Primeiramente, buscou-se estabelecer modelos estatísticos que permitissem a previsão do comportamento da “fermentação flash” IBE para os dois pontos de otimização (maximização da produtividade e minimização da corrente de vapor), mas isso não foi possível sem que houvesse perda da precisão relativa à predição. Além disso, essa tentativa trouxe uma melhor orientação para desenvolver a metodologia aplicada. Cada cenário possui duas regiões de planejamento fatorial (**Tabela 4-1** e **Tabela 4-2**).

**Tabela 4-1.** Código de níveis e valores aplicados em DCCR da linhagem selvagem.

<b>Para minimização da corrente de vapor</b>				
	<b>S<sub>0</sub> (g/L)</b>	<b>F<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac (%)</b>
<b>Nível (-2)</b>	90,00	30	4,0	3,00
<b>Nível (-1)</b>	97,50	35	4,5	4,00
<b>Central (0)</b>	105,00	40	5,0	5,00
<b>Nível (+1)</b>	112,50	45	5,5	6,00
<b>Nível (+2)</b>	120,00	50	6,0	7,00
<b>Para a maximização da produtividade de IBE</b>				
	<b>S<sub>0</sub> (g/L)</b>	<b>F<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac (%)</b>
<b>Nível (-2)</b>	105,00	30	4,0	5,00
<b>Nível (-1)</b>	113,75	35	4,5	6,25
<b>Central (0)</b>	122,50	40	5,0	7,50
<b>Nível (+1)</b>	131,25	45	5,5	8,75
<b>Nível (+2)</b>	140,00	50	6,0	10,00

Fonte: Autor.

Na literatura verificou-se que a taxa de diluição influencia o consumo de substrato e a produtividade dos álcoois (SURVASE et al., 2011). De fato, o estudo observou que a produtividade aumenta, mas a conversão de açúcares diminui quando a taxa de diluição aumenta de 0,05 para 0,09 h<sup>-1</sup> no reator contínuo. Em vista disso, o volume de reator foi fixado em 500m<sup>3</sup> durante as simulações e a região de avaliação da variável F<sub>0</sub> foi estabelecida.

**Tabela 4-2.** Código de níveis e valores aplicados em DCCR da linhagem modificada.

<b>Para minimização da corrente de vapor</b>				
	<b>S<sub>0</sub> (g/L)</b>	<b>F<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac (%)</b>
<b>Nível (-2)</b>	90,00	30	4,0	1,00
<b>Nível (-1)</b>	97,50	35	4,5	2,50
<b>Central (0)</b>	105,00	40	5,0	4,00
<b>Nível (+1)</b>	112,50	45	5,5	5,50
<b>Nível (+2)</b>	120,00	50	6,0	7,00
<b>Para a maximização da produtividade de IBE</b>				
	<b>S<sub>0</sub> (g/L)</b>	<b>F<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac (%)</b>
<b>Nível (-2)</b>	105,00	30	4,0	5,00
<b>Nível (-1)</b>	116,25	35	4,5	6,25
<b>Central (0)</b>	127,50	40	5,0	7,50
<b>Nível (+1)</b>	138,75	45	5,5	8,75
<b>Nível (+2)</b>	150,00	50	6,0	10,00

Fonte: Autor.

Para o caso com linhagem modificada, a região de fração de vapor (Frac) e concentração de substrato na alimentação ( $S_0$ ) foram modificadas, uma vez que a modificação genética desse microrganismo possibilita esse desempenho. Cada DCCR resultou em 25 combinações das variáveis, cujos resultados (Anexo D) foram computados e analisados no Statistica<sup>®</sup>. Os modelos para linhagem selvagem foram:

**Tabela 4-3.** Modelos estatísticos ( $\sim R^2$  ajustado: 0,99) para parâmetros de resposta no caso da linhagem selvagem.

<b>Para minimização da corrente de vapor</b>	
$IBE_{Prod}$	$\left( \begin{array}{l} 1,9898 + 0,0116 \cdot S_0 + 0,1933 \cdot F_0 - 0,0074 \cdot F_0 \cdot F_0 + 0,1696 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,1528 \cdot Frac - 0,0121 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0147 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,0145 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,0250 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0245 \cdot F_0 \cdot Frac \\ + 0,0086 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$S_{Conversão}$	$\left( \begin{array}{l} 0,7848 - 0,0682 \cdot S_0 + 0,0034 \cdot S_0 \cdot S_0 - 0,0282 \cdot F_0 + 0,0820 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,0659 \cdot Frac - 0,0038 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0082 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$[IBE]_{Final}$	$\left( \begin{array}{l} 24,8660 + 0,1523 \cdot S_0 - 0,6797 \cdot F_0 + 2,1159 \cdot Fator_{Fc} + 1,9034 \cdot Frac \\ - 0,1522 \cdot Frac \cdot Frac - 0,0880 \cdot S_0 \cdot F_0 + 0,1948 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,1917 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,0962 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$F_V$	$\left( \begin{array}{l} 9,7792 + 1,2280 \cdot F_0 + 0,9770 \cdot Fator_{Fc} + 1,9773 \cdot Frac + 0,1218 \cdot F \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,2467 \cdot F_0 \cdot Frac + 0,1988 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
<b>Para a maximização da produtividade de IBE</b>	
$IBE_{Prod}$	$\left( \begin{array}{l} 2,3369 + 0,0120 \cdot S_0 + 0,2378 \cdot F_0 - 0,0071 \cdot F_0 \cdot F_0 + 0,2203 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,1432 \cdot Frac - 0,0089 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0160 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,0154 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,0322 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0256 \cdot F_0 \cdot Frac \\ + 0,0083 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$S_{Conversão}$	$\left( \begin{array}{l} 0,7504 - 0,0811 \cdot S_0 + 0,0044 \cdot S_0 \cdot S_0 - 0,0274 \cdot F_0 + 0,1013 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,0040 \cdot Fator_{Fc} \cdot Fator_{Fc} + 0,0537 \cdot Frac + 0,0118 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$[IBE]_{Final}$	$\left( \begin{array}{l} 29,2078 + 0,1573 \cdot S_0 - 0,6689 \cdot F_0 + 2,7485 \cdot Fator_{Fc} + 1,7814 \cdot Frac \\ - 0,1125 \cdot Frac \cdot Frac + 0,2099 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,2020 \cdot S_0 \cdot Frac \\ + 0,1063 \cdot F_0 \cdot Frac + 0,0923 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$F_V$	$\left( \begin{array}{l} 14,7309 + 1,8473 \cdot F_0 + 1,4712 \cdot Fator_{Fc} + 2,4812 \cdot Frac + 0,1834 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,3093 \cdot F_0 \cdot Frac + 0,2491 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$

**Fonte:** Autor.

Para a linhagem modificada:

**Tabela 4-4.** Modelos estatísticos ( $\sim R^2$  ajustado: 0,99) para parâmetros de resposta no caso da linhagem modificada.

<b>Para minimização da corrente de vapor</b>	
$IBE_{Prod}$	$\left( \begin{array}{l} 2,6870 + 0,0261 \cdot S_0 + 0,1888 \cdot F_0 - 0,0211 \cdot F_0 \cdot F_0 + 0,2128 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,4430 \cdot Frac - 0,0675 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0332 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0354 \cdot S_0 \cdot Frac \\ + 0,0400 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0673 \cdot F_0 \cdot Frac + 0,0297 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$S_{Conversão}$	$\left( \begin{array}{l} 0,7654 - 0,0575 \cdot S_0 - 0,0498 \cdot F_0 + 0,0703 \cdot Fator_{Fc} + 0,1332 \cdot Frac \\ - 0,0160 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0071 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0140 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$[IBE]_{Final}$	$\left( \begin{array}{l} 33,5462 + 0,3440 \cdot S_0 - 1,7614 \cdot F_0 + 2,6444 \cdot Fator_{Fc} + 5,5231 \cdot Frac \\ - 0,8425 \cdot Frac \cdot Frac - 0,2218 \cdot S_0 \cdot F_0 + 0,4405 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,4701 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,3351 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$F_V$	$\left( \begin{array}{l} 7,7131 + 0,9792 \cdot F_0 + 0,7715 \cdot Fator_{Fc} + 2,9330 \cdot Frac + 0,0110 \cdot Frac \cdot Frac \\ + 0,0952 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,3665 \cdot F_0 \cdot Frac + 0,2956 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
<b>Para a maximização da produtividade de IBE</b>	
$IBE_{Prod}$	$\left( \begin{array}{l} 3,6225 + 0,0763 \cdot S_0 - 0,0309 \cdot S_0 \cdot S_0 + 0,3063 \cdot F_0 - 0,0222 \cdot F_0 \cdot F_0 \\ + 0,3039 \cdot Fator_{Fc} - 0,0347 \cdot Fator_{Fc} \cdot Fator_{Fc} + 0,2314 \cdot Frac \\ - 0,0256 \cdot Frac \cdot Frac + 0,0778 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0659 \cdot S_0 \cdot Frac \\ + 0,0652 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0521 \cdot F_0 \cdot Frac - 0,0262 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$S_{Conversão}$	$\left( \begin{array}{l} 0,8156 - 0,0824 \cdot S_0 - 0,0482 \cdot F_0 + 0,0955 \cdot Fator_{Fc} + 0,0710 \cdot Frac \\ + 0,0174 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,0121 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,0090 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} \end{array} \right)$
$[IBE]_{Final}$	$\left( \begin{array}{l} 45,2052 + 0,9737 \cdot S_0 - 0,3800 \cdot S_0 \cdot S_0 - 1,7237 \cdot F_0 + 3,7706 \cdot Fator_{Fc} \\ - 0,4273 \cdot Fator_{Fc} \cdot Fator_{Fc} + 2,8674 \cdot Frac - 0,3133 \cdot Frac \cdot Frac \\ + 1,0030 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,8367 \cdot S_0 \cdot Frac + 0,3491 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} \\ + 0,3174 \cdot F_0 \cdot Frac - 0,3609 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$
$F_V$	$\left( \begin{array}{l} 14,5953 - 0,0088 \cdot S_0 + 1,8394 \cdot F_0 + 1,4602 \cdot Fator_{Fc} + 2,4693 \cdot Frac \\ - 0,0090 \cdot S_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,1796 \cdot F_0 \cdot Fator_{Fc} + 0,3062 \cdot F_0 \cdot Frac \\ + 0,2530 \cdot Fator_{Fc} \cdot Frac \end{array} \right)$

**Fonte:** Autor.

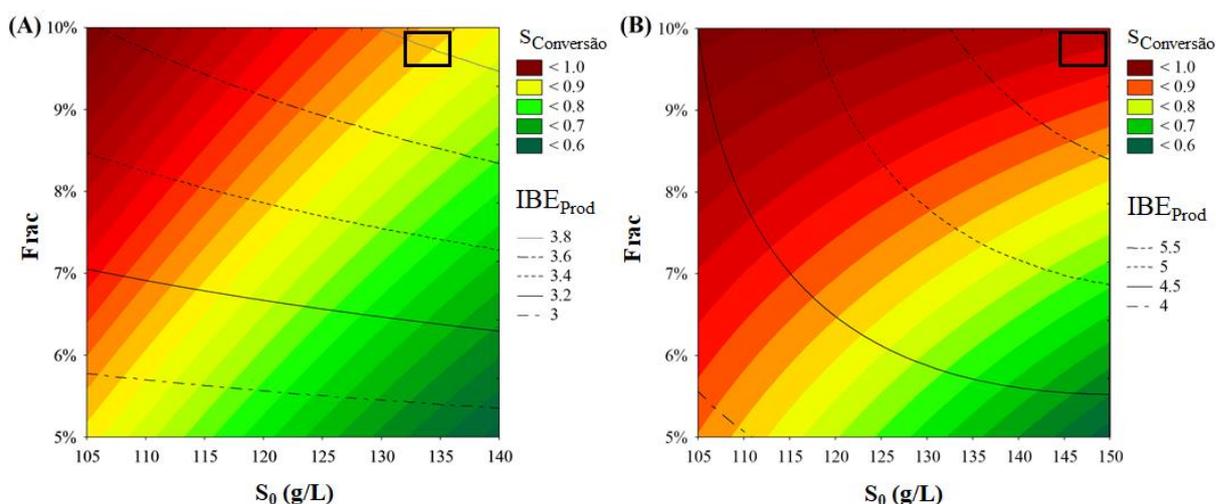
A maioria dos parâmetros de respostas demonstra-se influenciado por todas as variáveis avaliadas em diferentes magnitudes, como pode-se observar através dos coeficientes nos modelos estatísticos acima. Destaca-se que essas equações devem receber os fatores em sua forma codificada. Ou seja, calculam-se os parâmetros de resposta através dos valores codificados das variáveis ( $S_0$ ,  $F_0$ ,  $Frac$  e  $Fator_{Fc}$ ) que variam entre -2,0 e 2,0. Além disso, os modelos estatísticos referentes à conversão de substrato preveem valores superiores a 1,0. Isso

ocorre, uma vez que não é possível definir um valor de máximo para esse parâmetro no software; conseqüentemente, os valores superiores devem ser interpretados como  $0,99 \pm 0,01$ .

Os modelos quadráticos revelam que as variáveis  $S_0$ ,  $F_0$ ,  $Frac$  e  $Fator_{Fc}$  influenciam a conversão de substrato; enquanto a corrente de vapor, produtividade e concentração final dos álcoois sofrem um efeito mais significativo por parte  $F_0$ ,  $Frac$  e  $Fator_{Fc}$ . De fato, os resultados indicam que o aumento de  $IBE_{Prod}$  é diretamente proporcional ao aumento dos valores de  $Fator_{Fc}$  e  $F_0$ . Essas duas variáveis correspondem à quantidade de material processado no tanque flash e no reator contínuo, respectivamente; todavia, aumentá-los indiscriminadamente a fim de maximizar a produtividade negligencia a restrição estabelecida para a conversão de substrato, resultando em valores inferiores a 0,99. A ação oposta sob essas mesmas variáveis resulta na minimização da corrente de vapor, mas os valores de restrição para produtividade e concentração final dos álcoois são comprometidas.

As curvas de nível são uma ferramenta útil para investigar as condições ótimas operacionais de modo preliminar. Apesar do efeito causado pelas demais variáveis, verificou-se em ambas as linhagens que a restrição da concentração de álcoois no vinho fermentativo requer um valor mínimo  $S_0$  de  $\sim 107$  g/L para ser respeitada. Isso foi constatado através do rendimento dos microrganismos. Conseqüentemente, as curvas de níveis apresentadas abaixo priorizaram a observação das concentrações de substrato acima desse valor.

**Figura 4-2.** Curvas de nível para conversão de substrato e produtividade dos álcoois em função de  $S_0$  e  $Frac$  para linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B) com demais variáveis fixadas ( $F_0 = 50$  m<sup>3</sup>/h e  $Fator_{Fc} = 6$ ), cujas região de ótimo encontra-se delimitada.

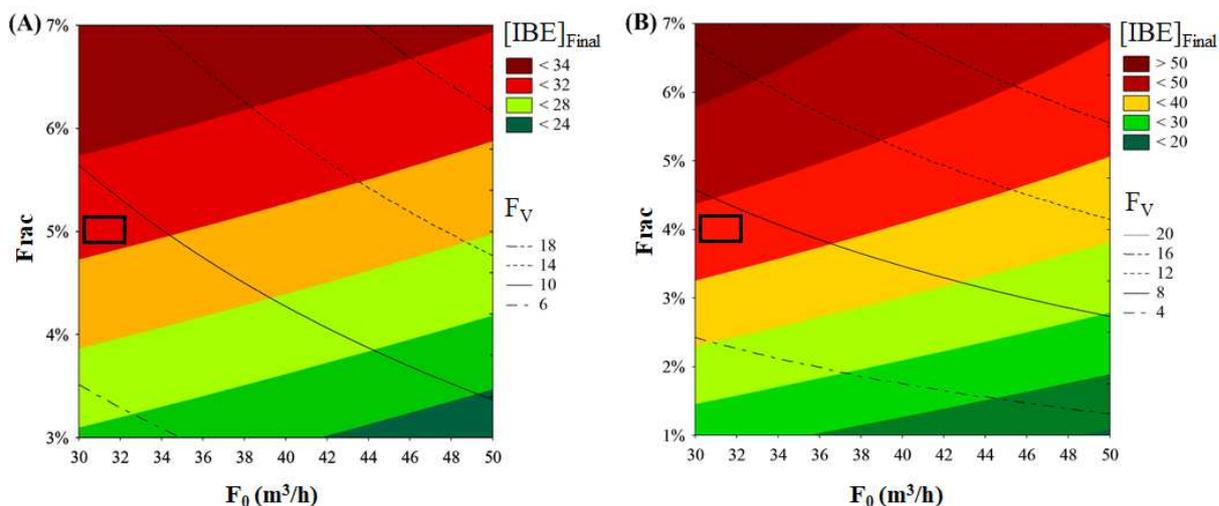


Fonte: Autor.

Para a maximização da produtividade dos álcoois com altas correntes de alimentação e caldo fermentativo (**Figura 4-2**), observa-se que a fração de vapor escolhida para o tanque flash relaciona-se intrinsecamente com a concentração de substrato para assim construir uma

condição máxima sem desrespeitar as restrições. Desse modo, tem-se indicativo de que seu máximo de  $IBE_{Prod}$  estaria em um Frac de 10% com  $S_0$  entre 130 e 135 para a linhagem selvagem. No caso da linhagem modificada, os máximos  $S_0$  e Frac apresentam-se como as condições de operação ótima para maior valor de produtividade dos álcoois.

**Figura 4-3.** Curvas de nível para concentração de álcoois no vinho fermentativo e corrente de vapor do tanque flash em função de  $F_0$  e Frac para linhagem selvagem (A) e linhagem modificada (B) com demais variáveis fixadas ( $S_0 = 110$  g/L e  $Fator_{Fc} = 6$ ), cujas região de ótimo encontra-se delimitada.



Fonte: Autor.

Enquanto isso, a minimização da corrente de vapor conduz a valores menores dos demais parâmetros de respostas; conseqüentemente, as restrições de mínima produtividade e concentração dos álcoois são limitantes dessa condição ótima. Embora a concentração de substrato não tenha influência na corrente de vapor, baixos valores demonstram-se favoráveis para a manutenção de uma conversão de substrato superior a 0,99 uma vez que a recuperação de produtos é menor no caso de mínimo  $F_v$ . Portanto, esperou-se que a  $S_0$  ótimo da minimização do vapor estaria próxima do mínimo requerido para que a restrição da concentração de álcoois no vinho fermentativo seja respeitada. Em ambos os casos (**Figura 4-3**), nota-se que a redução de  $F_0$  favorece a minimização da corrente de vapor; visto que essa variável encontra-se relacionada diretamente à carga de corrente de caldo fermentativo enviada à unidade flash.

As curvas de nível permitem aferir indicativos; todavia, carecem de assertividade o que evidencia a necessidade do algoritmo de otimização para determinar a melhor combinação que alcançará os ótimos desejados. Para tal, o algoritmo de solução de gradientes reduzidos generalizados (GRG) não linear foi aplicado. Além das restrições estabelecidas na metodologia, definiu-se na ferramenta de otimização os valores codificados das variáveis e tolerância de convergência de  $1 \cdot 10^{-4}$ . As condições ótimas encontradas foram alimentadas aos

modelos matemáticos da “fermentação flash” da linhagem selvagem e da modificada para validação.

**Tabela 4-5.** Condições operacionais e variáveis de resposta para maximização da produtividade dos álcoois e minimização da corrente de vapor para “fermentação flash” dos cenários, linhagem selvagem e linhagem modificada, comparadas às fermentações convencionais batelada.

	Batelada		Minimização da corrente de vapor		Maximização da produtividade dos álcoois	
	L. Selvagem*	L. Modificada	L. Selvagem	L. Modificada	L. Selvagem	L. Modificada
<b>S<sub>0</sub> (g/L)</b>	60,7	60,7	106,0	108,2	133,0	149,0
<b>F<sub>0</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	-	-	33,5	30,0	50,0	50,0
<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	-	-	6	6	6	6
<b>Frac (%)</b>	-	-	5,15	4,10	10,00	10,00
<b>IBE<sub>Prod</sub> (g/L·h)</b>	0,23	0,40	2,02	2,58	3,79	5,93
<b>S<sub>Conversion</sub> (%)</b>	59,00	79,00	99,07	99,01	99,10	99,13
<b>[IBE]<sub>Final</sub> (g/L)</b>	11,10	19,30	30,22	43,01	37,88	59,34
<b>F<sub>V</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	-	-	10,12	7,09	29,55	29,30

\*ROCHÓN et al. (2014)

Fonte: Autor.

A tecnologia de “fermentação flash” apresenta um efeito positivo sob a fermentação IBE. Em comparação direta com a fermentação convencional batelada, observa-se que a produtividade dos álcoois pode aumentar em até 20 vezes com a tecnologia flash (**Tabela 4-5**). Além disso, a concentração de álcoois na corrente de vinho torna-se maior o que contribui para uma diminuição na demanda energética requerida na etapa de separação dos álcoois (MARIANO et al., 2011a). De fato, nas condições operacionais dos pontos de ótimo tem-se um desempenho superior na etapa fermentativa por parte da tecnologia flash até mesmo quando comparado a outros métodos de recuperação *in situ* aplicados à fermentação IBE, como pervaporação (produção de 3,27 kg BI/m<sup>3</sup> gel·h e consumo de substrato 55%) e “esgotamento” (produtividade 0,93 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> e consumo de substrato 82%) (DE VRIJE et al., 2013; MATSUMURA; TAKEHARA; KATAOKA, 1992). No entanto, a performance do processo ABE com “fermentação flash” (*Clostridium acetobutylicum* com rendimento de solventes de 0,33) alcança resultados superiores aos obtidos para o processo de “fermentação flash” IBE, tendo produtividade dos solventes igual a 11,7 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, conversão de substrato de 96% e concentração de solventes no vinho de 49,9 g/L para uma fração de vaporizado de ~15% (MARIANO et al., 2008). Esse desempenho da “fermentação flash” ABE pode ser

melhorado sob condições de operação otimizadas (MARIANO et al., 2010). Ao estabelecer o alcance do rendimento teórico pela linhagem modificada, observa-se que essa diferença entre o processo ABE e IBE reduz, incentivando a utilização de modificação genética do microrganismo (GMO) a fim de trazer mais competitividade na produção de butanol via fermentação IBE.

Destaca-se que as distinções entre os processos de “fermentação flash” ABE e IBE não se encontram apenas em quesitos de desempenho, mas em suas condições de operação e projeto. A “fermentação flash” ABE comparada anteriormente ocorre sob a temperatura de 37°C, resultando em uma pressão de ponto de bolha e ponto de orvalho de 6,60 e 6,35 kPa, respectivamente (MARIANO et al., 2010). Esse intervalo de operação da pressão na unidade flash é maior do que o obtido para “fermentação flash” IBE (5,80 e 5,6 kPa, respectivamente), cuja etapa fermentativa ocorre a 35°C. Por operar sob uma pressão inferior, a “fermentação flash” IBE exigirá ligeiramente mais esforço do compressor responsável pela manutenção do vácuo no tanque flash. Na literatura também se verifica que o processo ABE consegue operar sob taxa de diluição superior a 0,1 h<sup>-1</sup> (MARIANO et al., 2010), cuja consequência em associação com a alta produtividade é o uso de cargas maiores de alimentação em reatores de volume menor com um número menor de reatores exigidos pelo processo. Contudo, a “fermentação flash” ABE processa correntes de alimentação mais concentradas em substrato (110 – 160 g/L) (MARIANO et al., 2010), gerando a necessidade de processos de hidrólises com cargas alta de sólidos (20%) e/ou o uso de evaporadores de múltiplo efeito (PEREIRA et al., 2018). Essa situação implica na necessidade do desenvolvimento da tecnologia de hidrólise e aumento nos custos de operação e implementação devido aos evaporadores. Por sua vez, a “fermentação flash” IBE opera com correntes de alimentação menos concentradas em substrato o que pode inferir na viabilidade, considerando o estado atual da tecnologia de hidrólise; entretanto, viabilidade sem competitividade econômica não torna a fermentação IBE atrativa e, assim sendo, a avaliação econômica do processo é importante.

## 4.2 Análise Energética

As duas condições de ótimo estudadas, maximização da produtividade e minimização da corrente de vapor formada no tanque flash, podem acarretar implicações positivas ao processo IBE. Como discutido no capítulo anterior, a maximização da produtividade promove

maior viabilidade da produção industrial e comercialização dos químicos (PEREIRA et al., 2017), além da redução do número de reatores e da demanda energética requerida na etapa de separação dos álcoois; enquanto que a minimização da corrente de vapor permite a redução de gastos operacionais e de investimento (MARIANO et al., 2011a).

Contudo, observa-se através das condições de operação que, apesar da alta concentração dos álcoois no vinho fermentativo, a máxima produtividade traz algumas dificuldades de implementação. Uma delas é o uso de uma corrente de alimentação mais concentrada em substrato (133 e 149 g de açúcares/L) que necessita de tecnologias avançadas de hidrólise e/ou o uso de evaporadores de múltiplo-efeito. Somado a isso, tem-se nesse cenário a vaporização no tanque flash de cerca de 58% da carga de alimentação ( $F_0$ ) o que causaria a intensificação do uso de utilidades no sistema de condensação de vapores. Por outro lado, esse valor cai para menos de 30% com concentrações de substrato menores (106 e 108,2 g de açúcares/L) nos casos de mínima corrente de vapor. Esses casos possuem uma produtividade dos álcoois acima do requerido a um processo industrial minimamente viável (PEREIRA et al., 2017) e, além disso, um vinho fermentativo com até 3 vezes a concentração de álcoois obtida na fermentação convencional batelada. Consequentemente, os cenários de minimização da corrente de vapor (com linhagem selvagem e linhagem modificada) apresentam-se mais alinhados com os objetivos dessa dissertação; visto que eles permitem o desenvolvimento de um processo IBE avançado de acordo com o estado de tecnologia atual e podem contribuir positivamente na competitividade da “fermentação flash” via redução da demanda energética do sistema de condensação de vapores, principal gargalo da tecnologia. Portanto, construíram-se duas simulações das etapas de produção que correspondessem aos processos de “fermentação flash” com minimização da corrente de vapor para linhagem selvagem e para linhagem modificada, cujas abreviaturas adotadas foram respectivamente FV\_min e FV\_min GMO. Para fins de comparação, os cenários de fermentação convencional batelada também tiveram as demais etapas de produção simuladas, linhagem selvagem (Batelada) e linhagem modificada (Batelada GMO).

Com base nessas simulações, foi possível averiguar a demanda energética de cada sistema que compõe a produção IBE (sistema flash, sistema de condensação de vapores, sistema de absorção e sistema de separação dos álcoois). Os casos estudados tiveram como alvo a produtividade anual de 30 mil toneladas de butanol, considerando 174 dias como tempo de operação anual, o que gera uma produção total de álcoois de 52 mil toneladas por ano para o caso de linhagem selvagem e 51,41 mil toneladas por ano para o caso de linhagem

modificada. Essa variação da produção deve-se aos distintos rendimentos dos álcoois por parte dos microrganismos.

A **Tabela 4-6** ilustra o desempenho de cada caso estudado para a produção anual de 30 mil toneladas de butanol (Anexo E). Nota-se que os casos de “fermentação flash” possuem consumos energéticos maiores que os casos de fermentação convencional batelada. Nos casos de fermentação convencional batelada, as correntes de vinho fermentativo encontram-se mais diluídas em produtos (Batelada: 11,1 g de IBE/L; Batelada GMO: 19,3 g de IBE/L). Por conseguinte, os condensadores e evaporadores de suas colunas de esgotamento consomem utilidades com mais intensidade do que os casos de “fermentação flash” (FV\_min: 30,2 g de IBE/L; FV\_min GMO: 43 g de IBE/L) para manter as especificações estabelecidas. De fato, estudos anteriores preveem a correlação entre a concentração final de solventes e o consumo de energia (BANKAR et al., 2013).

**Tabela 4-6.** Demanda energética de cada sistema da produção para planta com capacidade produtiva de 30000 ton de butanol/ano.

	Batelada (GJ/ton de IBE)		“Fermentação flash” (GJ/ton de IBE)	
	L. Selvagem	L. Modificada	L. Selvagem	L. Modificada
<b>Sistema Flash</b>	-	-	23,4	12,9
<b>Sistema de Condensação de Vapores</b>	-	-	24,2	13,5
<b>Sistema de Absorção</b>	-	-	-	-
<b>Sistema de Separação dos Álcoois</b>	52,9	35,1	26,1	21,5
<b>Total</b>	52,9	35,1	73,7	47,9

**Fonte:** Autor.

Vale salientar que o uso da técnica de destilação extrativa na etapa de separação demonstrou bom desempenho frente a separação mistura IBE+água, sem grandes penalidades energéticas (Anexo E), cujo maior contribuição ao consumo se deve ao vapor de média pressão utilizado na coluna de recuperação do solvente (~30 GJ/h em todos os cenários). A coluna de destilação do vinho tem maior impacto sob a demanda energética do sistema que compõe a purificação. Apesar de eficaz, o sistema de separação dos álcoois IBE requer ganho de eficiência energética para adquirir competitividade, por exemplo, em relação ao trem de destilação aplicado a vinho fermentativo em caso ABE (13 GJ/ton de produtos) (GRISALES DÍAZ; OLIVAR TOST, 2017). De fato, integração energética e/ou avaliação de sistemas de separação alternativos podem ser uma abordagem a fim de aumentar essa eficiência. No entanto, esse não era o viés desse trabalho.

Apesar dos gastos de utilidades no sistema de separação dos álcoois do caso fermentação batelada quase dobrar, isso é insuficiente para torná-lo mais dispendioso que o caso de “fermentação flash”. Este resultado era previsto, uma vez que há o acréscimo de dois sistemas ao processo de produção (sistema flash e sistema de condensação de vapores). No entanto, almejava-se uma desigualdade de desempenho menor ou nula através do sistema de condensação de vapores adotado e da minimização da corrente de vapor.

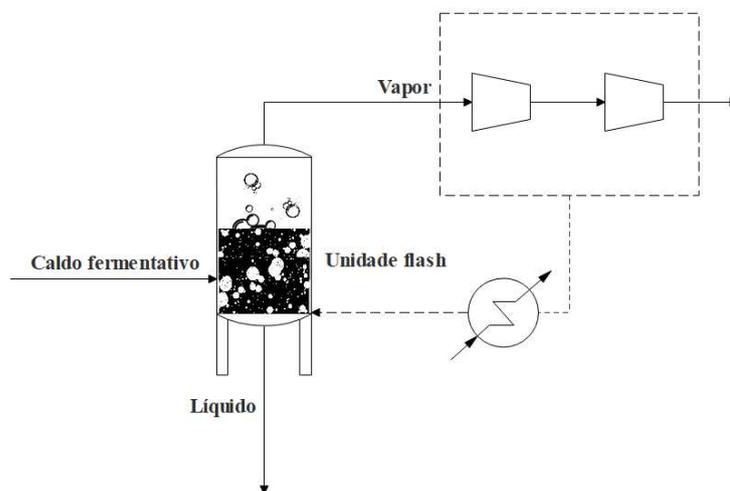
O consumo de energia da “fermentação flash” tem como fonte a unidade flash, responsável pela remoção dos produtos e conservação do baixo nível de toxicidade, que deve manter a temperatura fermentativa de 35°C embora esteja em condição de vácuo. Para tal, utiliza-se vapor a baixa pressão (5,3 bar e 160°C). Esse gasto energético representa cerca de 99% do total requerido pelo sistema Flash e pode aumentar proporcionalmente com a vazão da corrente de caldo fermentativo que alimenta a unidade. Esse fato também suporta a escolha de não prosseguir com os cenários de máxima produtividade.

O caso de “fermentação flash” com linhagem modificada é beneficiada por uma fração de vaporizado menor, cuja diferença de 1,05%, em comparação a linhagem selvagem, resulta na diminuição do consumo de utilidades em quase a metade quando comparamos os sistemas Flash. De fato, o mesmo efeito é verificado na condensação de vapores, cuja água de resfriamento (a 10°C) é a utilidade com maior fator de impacto (representando 99% da demanda energética nessa etapa). Como desejado, o consumo de energia elétrica na etapa de condensação dos vapores foi drasticamente reduzido com o sistema utilizado (FV\_min: 0,08 GJ/ton de IBE; FV\_min GMO: 0,06 GJ/ton de IBE) em comparação ao sistema de compressores avaliado por PEREIRA et al. (2018) (3,3 GJ/ ton de ABE). Todavia, a demanda energética exigida pelo sistema de condensação aplicado é alta (FV\_min: 24,1 GJ/ton de IBE; FV\_min GMO: 13,4 GJ/ton de IBE). Ainda que o custo do agente refrigerante escolhido (água à 10°C: 4,43 \$USD/GJ) seja 3 vezes menor do que o custo de eletricidade (energia elétrica: 16,80 \$USD/GJ), o sistema de condensação de vapores pode prejudicar a viabilidade econômica do processo devido ao alto fluxo em massa da água de resfriamento. De fato, o calor latente do agente refrigerante escolhido apresenta-se como baixo em vista da troca térmica exigida pela corrente de vapor (F<sub>v</sub>) que foi condensada até 15°C. No estudo de ABDI et al. (2016), no qual aplica-se estrutura semelhante ao sistema de condensação dos vapores estudado, foi verificado a condensação até 5°C de uma corrente de vapor 6 vezes maior que a obtida nos casos estudados (FV\_min e FV\_min GMO); no entanto, o consumo anual de agente refrigerante é de 380,7 toneladas. Os autores não especificam o tipo de fluido

refrigerante utilizado, mas pode se inferir que este possui um calor latente bem maior do que a água de resfriamento a 10°C, favorecendo um fluxo em massa baixo.

Por fim, verifica-se através da análise energética que o sistema de condensação de vapores sugerido nesse trabalho não trouxe ao processo de “fermentação flash” a eficiência energética desejada a despeito das medidas tomadas (minimização da corrente de vapor e redução do uso de compressores). O sistema de compressores definido em PEREIRA et al. (2018) encontra-se integrado com tanque flash para manutenção da temperatura (**Figura 4-4**), reduzindo o impacto desse sistema na demanda energética. No melhor cenário dentre os casos de “fermentação flash” IBE estudados (FV\_min GMO: 48 GJ/ton de IBE), o consumo de energia total (sistema de “fermentação flash” + sistema de condensação dos vapores + sistema de destilação) ainda é 2,5 vezes maior que o consumido na “fermentação flash” ABE com compressores (15,8 GJ/ton de ABE). Entretanto, é necessária avaliação econômica no intuito de consolidar uma opinião a respeito do sistema de condensação de vapores e do processo IBE como um todo.

**Figura 4-4.** Representação de sistema de condensação de vapores aplicado por PEREIRA et al. (2018).



**Fonte:** Adaptado de PEREIRA et al. (2018).

### 4.3 Avaliação Econômica

Os processos simulados acima (FV\_min, FV\_min GMO, Batelada e Batelada GMO) alimentaram as análises econômicas. Como descrito no capítulo anterior, o tempo de projeto foi fixado em 25 anos no qual as biorrefinarias operam anualmente por 174 dias (4176 horas). Nessas avaliações, as plantas construídas possuem capacidade produtiva de 30 mil toneladas

de butanol por ano. Em todos os cenários avaliados foram consideradas as etapas de produção: pré-tratamento (explosão a vapor e hidrólise), sistema de fermentação (com condensação de vapores, quando necessário), sistema de absorção e sistema de separação dos álcoois. Destaca-se que a infraestrutura que proveria as utilidades não se encontra inclusa nas biorrefinarias IBE e, portanto, assumiu-se que a disponibilidade dessas utilidades exigiria um custo. Para que a produção de butanol fosse a mesma nos cenários construídos, era sabido que a quantidade de açúcares consumidos dependia do rendimento do microrganismo. Como resultado, a quantidade de açúcares consumido é semelhante para os cenários que possuem a mesma linhagem. A quantidade de açúcares requerido pela a linhagem selvagem é maior do que pela linhagem modificada (**Figura 4-5**), como esperado, devido a diferença metabólica. Essa mesma diferença acarreta a ligeira variação na produção de álcoois das plantas devido “facilidade” com a qual a linhagem modificada alcança a capacidade produtiva desejada de 30 mil toneladas de butanol por ano.

Nas condições da etapa de explosão a vapor e hidrólise estabelecidas na metodologia, a corrente de hidrolisado tem concentração de açúcares de 108,2 g de C5 e C6/L e temperatura de 57°C. Com o objetivo de ajustar essa corrente às condições requeridas de alimentação de cada cenário, foi necessário a adição de um trocador de calor (utilidade: água à 25°C) para alcance da temperatura de 35°C. Somado a isso, acrescentou-se também na etapa de pré-tratamento a diluição da corrente de hidrolisado com água de lavagem, uma vez que as correntes de alimentação (FV\_min: 106 g de C5 e C6/L; Batelada: 40 g de C5 e C6/L; Batelada GMO: 50 g de C5 e C6/L) são baixas. Essas adições foram consideradas durante os cálculos de CAPEX e OPEX em cada caso analisado.

Na etapa de fermentação, o volume máximo do fermentador foi de 3785m<sup>3</sup> (ou seja, 1 milhão de galões), onde o volume útil máximo (80% do volume total) era de 3028m<sup>3</sup>. O número e volume útil dos reatores para os casos de “fermentação flash” foram determinados com base na vazão da corrente de alimentação e na definição de um volume útil que mantivesse a taxa de diluição estabelecida nas otimizações. Enquanto isso, o volume útil dos reatores para os casos de fermentação convencional batelada foi definido com base nas 54 horas de ciclo de fermentação (2 horas para “*setup*” de fermentador, 48 horas de fermentação e 4 horas de esterilização). Por fim, as devidas conversões foram feitas para determinar o volume total dos reatores (mais detalhes encontram-se disponíveis no anexo E).

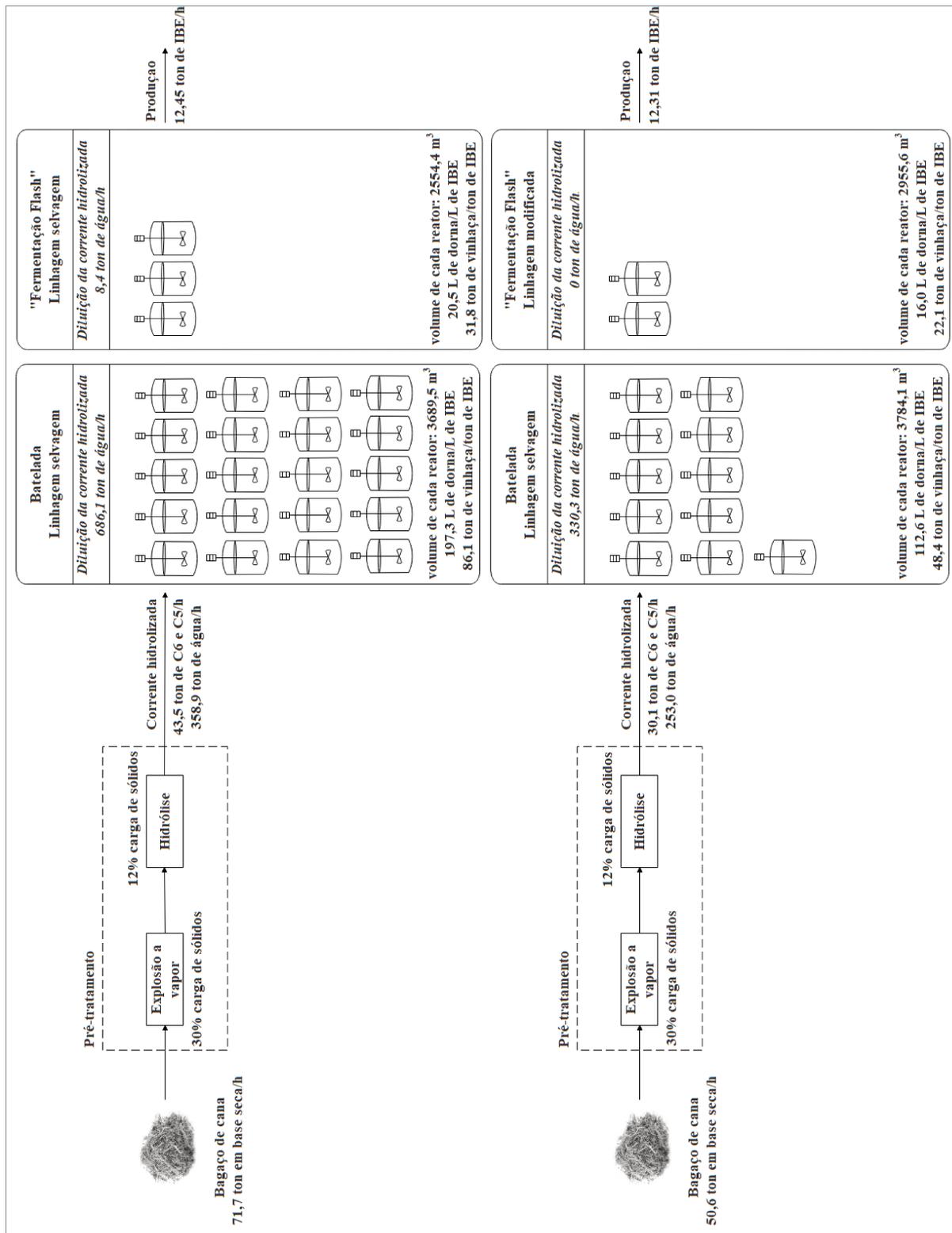
Na **Figura 4-5** é possível avaliar o impacto da tecnologia de “fermentação flash” na etapa fermentativa. Com um número de reatores ~6 vezes inferior ao necessário na fermentação convencional, os fermentadores para os casos de “fermentação flash” possuem

também volumes menores. Essa característica “compacta” é desejável a estrutura de biorrefinaria moderna. Visto que se espera a integração da biorrefinaria IBE a uma biorrefinaria sucroenergética, a disponibilidade de espaço no sítio pode estar incluso dentro da tomada de decisão do projeto. Conforme informado por Jaime Finguerut (comunicação pessoal)<sup>1</sup>, uma planta de etanol que consome 1 milhão de ton de cana-de-açúcar por ano utiliza cinco fermentadores de 500 m<sup>3</sup>, possuindo 7 L de dorna/L de etanol. Se esse volume de reator fosse aplicado aos casos IBE avaliados, o número de reatores nas fermentações convencionais aumentariam em ~7 vezes, enquanto que os cenários de “fermentação flash” teriam um incremento de ~5 vezes. Desse modo, destaca-se ainda mais o ganho oriundo da tecnologia de recuperação *in situ*. Por conseguinte, a redução na razão do volume de dorna por volume de produtos é uma característica do uso de alimentações fermentativas com alta concentração de substrato. Esse parâmetro permite inferir a eficiência com a qual a fermentação ocorre no volume disponibilizado no fermentado. Sob essa perspectiva, tem-se que a tecnologia de “fermentação flash” corrobora na melhoria do desempenho fermentativo quando comparado ao desempenho da fermentação convencional batelada. De fato, essa razão entre o volume de dorna e de produtos (16 L de dorna/L de IBE) aproxima-se do desempenho da indústria de etanol (7 L de dorna/L de etanol) quando há a associação entre a técnica de remoção *in situ* e o caso hipotético de linhagem modificada.

Os casos de fermentação convencional batelada exigem uma maior diluição da corrente de hidrolisado e, conseqüentemente, possuem uma maior demanda da utilidade com esse propósito. Essa característica também contribui para que os cenários com tecnologia batelada tenham uma produção de resíduo líquido maior em comparação a tecnologia flash, apesar do uso de parte dessa vinhaça no sistema de absorção. Sabe-se que uma alta produção de vinhaça aumenta os custos de operação e investimento da biorrefinaria, visto que o processamento desse resíduo requer a compra de equipamentos e uso de utilidades. Nas biorrefinarias de etanol do Brasil, aplica-se parte dessa vinhaça na área de plantação da cana-de-açúcar para fertirrigação no intuito de reduzir gastos e pegada ecológica (MARIANO; FILHO, 2011). Este trabalho não prevê tais gastos com tratamento e ganhos com a reutilização da vinhaça. No entanto, pode-se inferir que a área plantada para alimentar uma biorrefinaria do porte estudado (Linhagem selvagem: 2,14 milhões de ton de cana-de-açúcar/ano; Linhagem modificada: 1,51 milhões de ton de cana-de-açúcar/ano) limita a reutilização desse resíduo líquido. e, portanto, cenários com sua redução conferem mais competitividade ao processo IBE.

<sup>1</sup>Correspondência eletrônica do engenheiro bioquímico Jaime Finguerut, do Instituto de Tecnologia Canavieira, Piracicaba (SP) enviada a Ercília Regina Silva Dantas, bolsista FAPESP, em 2/7/2018.

**Figura 4-5.** Comparação entre as etapas de pré-tratamento e fermentação dos cenários com seus respectivos dados de dorna, volume de reatores e corrente de água utilizada na diluição - planta com capacidade produtiva de 30 mil de butanol por ano.



Fonte: Autor.

Nos itens a seguir, têm-se os valores de capital de investimento (CAPEX) e capital de operação (OPEX) de cada cenário que foram fundamentais para as avaliações dos perfis de

negócios fossem, posteriormente, conduzidas. Além disso, no intuito de ampliar os pontos de discussão e perspectiva em torno do potencial do processo IBE, testes de sensibilidade econômica também foram efetuados em pontos considerados estratégicos.

### 4.3.1 Capital de Investimento

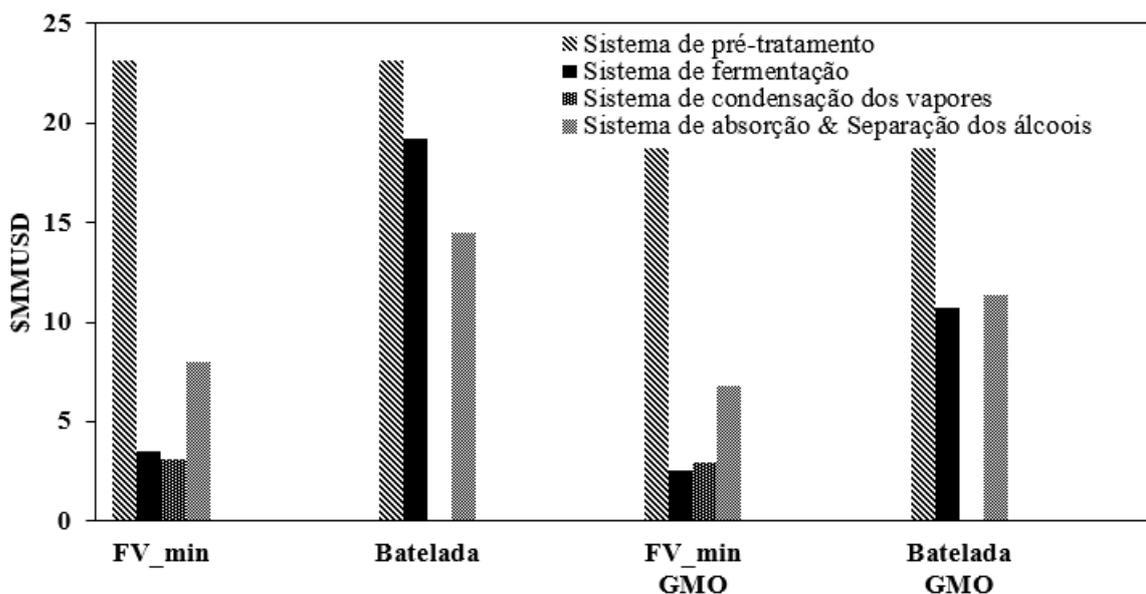
Na etapa de pré-tratamento, os custos dos equipamentos envolvidos nos processos de explosão a vapor e de hidrólise estavam descritos no relatório de EFE; STRAATHOF e VAN DER WIELEN (2005), totalizando 20,13 \$MMUSD no ano de 2005. Esse valor foi corrigido para 32,76 \$MMUSD considerando a variação na carga de sólidos da hidrólise encontrada nessa referência (20%) e a estipulada nessa dissertação (12%), cujo maior consequência é o aumento no número de tanques na unidade de hidrólise. Com base na necessidade das plantas em base seca de bagaço (linhagem selvagem: 71,7 ton de bagaço (base seca)/h; linhagem modificada: 50,6 ton de bagaço (base seca)/h), a regra dos seis décimos foi aplicada e, posteriormente, esse valor foi atualizado para o ano de implementação do projeto (2017). Os custos de investimento das demais etapas de produção (fermentação, sistema de absorção e separação dos álcoois) foram estimados e atualizados por equipamento (Anexo E).

Com base nos resultados demonstrados na **Figura 4-6**, observa-se que a carga de bagaço alimentado ao processo está intrinsecamente relacionada ao CAPEX da etapa de pré-tratamento (PEREIRA et al., 2018). Consequentemente, os cenários com a mesma demanda possuem custo de investimento semelhantes para essa etapa. No entanto, as demais etapas demonstram desigualdades significantes, quando comparados cenários com a mesma linhagem. Como visto anteriormente, o número de fermentadores nas instalações dos casos de fermentação convencional batelada é grande e os volumes deles também o que resulta em um custo de investimento superior ao requerido via tecnologia de “fermentação flash” ainda que o CAPEX do sistema de condensação fosse adicionado a etapa fermentativa. Parte dessa desigualdade vem da contribuição dos agitadores necessários aos fermentadores do processo batelada. Nesse sentido, a “fermentação flash” é beneficiada, uma vez que o reciclo, atuando em modo contínuo, contribui para circulação dentro do reator, eliminando a necessidade de agitadores na etapa fermentativa.

Por sua vez, o custo de investimento cai pela metade na etapa de separação dos álcoois nos casos com tecnologia flash. Isso ocorre devido à vazão da corrente de vinho fermentativo e diluição dos produtos nessa corrente. Os processos IBE com tecnologia batelada possuem maiores vazões das correntes de vinho fermentativo o que requer o aumento dos diâmetros

das colunas de esgotamento. Essas correntes de vinho fermentativo com maiores vazões também têm concentrações dos produtos mais diluídas, exigindo do condensador e evaporador da coluna de esgotamento uma área de troca maior para manter as especificações desejadas. Ainda assim, os custos de investimentos para implementação do sistema de separação proposto demonstram valores competitivos.

**Figura 4-6.** Gráfico dos custos de investimento de cada etapa da produção para os diversos cenários avaliados.



**Fonte:** Autor.

O custo total de investimento das biorrefinarias IBE considera a compra e instalação dos equipamentos, bem como o capital de giro. Para determinar o valor do CTI, um fator de Lang 3 e capital de giro de 5% foram aplicados. Na **Tabela 4-7**, observa-se que os cenários avaliados demandam alto investimento. As condições oferecidas pelos casos de “fermentação flash” IBE possibilitam um custo total de investimento competitivos em comparação ao obtido para “fermentação flash” ABE (~85 milhões de dólares) (PEREIRA et al., 2018). Isso se deve ao aumento na concentração de substrato e produtividade o que gera um vinho fermentativo mais concentrado em produtos em relação aos casos de fermentação batelada, contribuindo para a diminuição do tamanho e do número de equipamentos.

**Tabela 4-7.** Custo total de investimento para os cenários estudados.

	CTI (\$MMUSD)
<b>FV_min</b>	119,1
<b>Batelada</b>	179,2
<b>FV_min GMO</b>	98,0
<b>Batelada GMO</b>	128,6

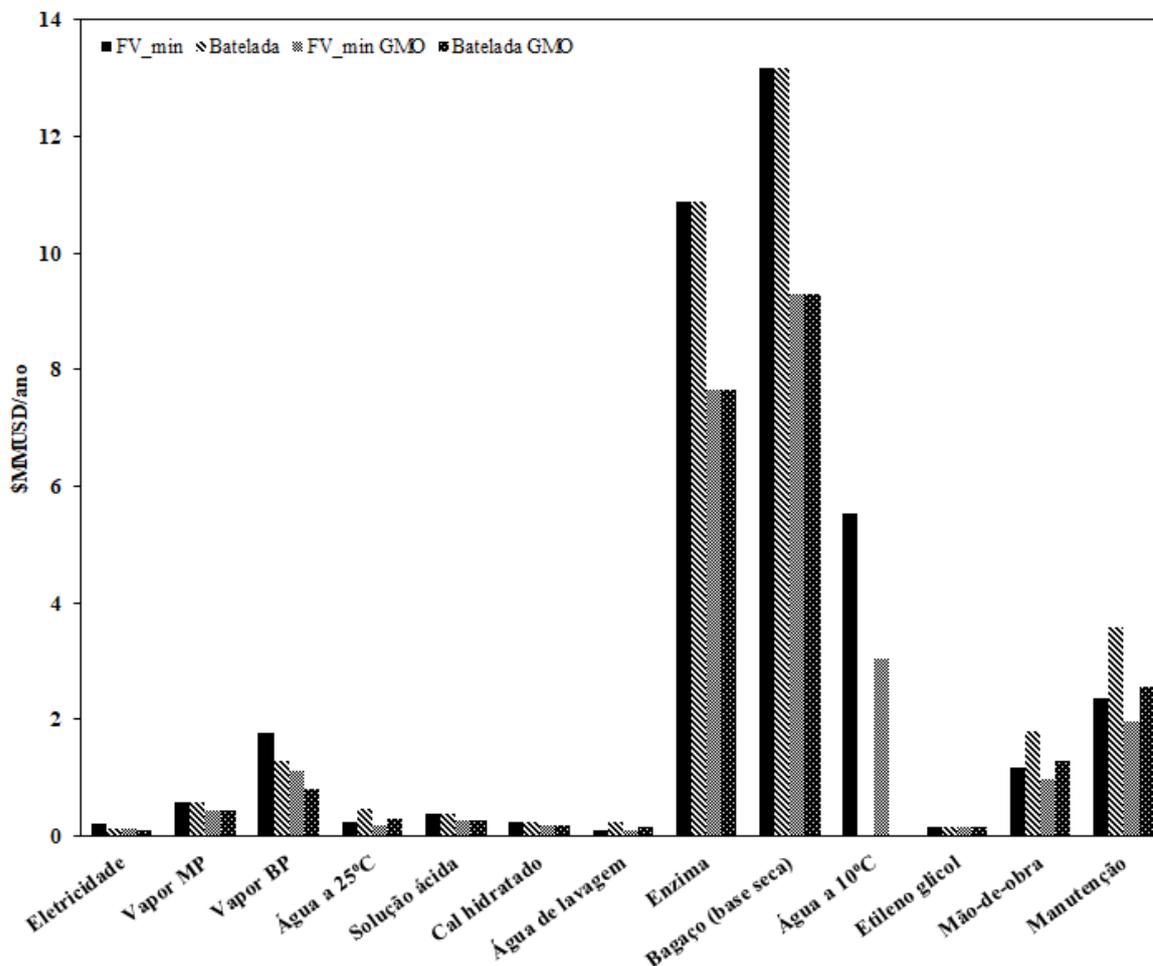
**Fonte:** Autor.

### 4.3.2 Capital de Operação

As simulações bases desenvolvidas para os quatro cenários definiram os consumos das utilidades na etapa de fermentação, absorção e separação dos álcoois. Enquanto isso, as demandas por utilidades dos sistemas de pré-tratamento foram determinadas com base no consumo de bagaço (em base seca) dos casos (anexo E).

Na **Figura 4-7**, verifica-se o OPEX de cada utilidade, além de gastos com mão-de-obra e manutenção. Como esperado, os custos com enzima e bagaço possuem maior impacto no OPEX. A melhoria genética do microrganismo (GMO) traz mais competitividade nesse sentido ao reduzir o consumo dessas utilidades dado seu rendimento dos álcoois. Entretanto, essas utilidades não demonstram qualquer influência da tecnologia quando comparamos a mesma linhagem. As desigualdades de desempenho que apresentam maior impacto no custo de operação são: água a 10°C, vapor a baixa pressão, mão-de-obra e manutenção. Os custos de mão-de-obra e manutenção estão relacionados ao tamanho da biorrefinaria. Uma biorrefinaria com maior número de equipamentos requer o envolvimento de mais funcionários e implica em maiores gastos com manutenção; por isso, a “fermentação flash” tem um desempenho melhor durante as avaliações desses pontos. Por outro lado, as diferenças nos consumos de água a 10°C e vapor a baixa pressão estão relacionadas ao uso do sistema de condensação e sistema de “fermentação flash”, respectivamente, e resultam em desvantagem para os casos que envolvem esses sistemas.

Nos casos de fermentação convencional batelada, o vapor de baixa pressão é utilizado pelos evaporadores no sistema de separação dos álcoois. De fato, esse gasto supre cerca de metade da demanda energética do processo batelada que é alta. Os processos com tecnologia flash gastam menos dessa utilidade no sistema de separação; no entanto, a consomem em maior quantidade (67,9%) durante a manutenção da temperatura na unidade flash. Essa necessidade do tanque flash é responsável por esse valor alto no OPEX do vapor a baixa pressão para os casos de “fermentação flash”. Embora essa diferença exista, o fator de impacto dela não é tão grande quanto o da utilidade de água a 10°C. Essa utilidade é consumida pelo sistema de condensação de vapores, sendo a maior responsável pela variação do custo total de operação da fermentação convencional batelada e da “fermentação flash” (**Tabela 4-8**). Ao contabilizar essa diferença nos 25 anos de projeto, verifica-se que a redução no custo total de investimento advinda com a implementação da tecnologia flash perde em competitividade devido à esse custo total de operação, demonstrando a necessidade da melhoria do sistema de condensação utilizado ou desenvolvimento de tecnologias alternativas.

**Figura 4-7.** Gráfico dos custos operacionais por ano de cada utilidade nos cenários avaliados.

**Fonte:** Autor.

Como levantado na seção de análise energética, a substituição do conjunto de compressores por condensação da corrente de vapor requereu uma demanda energética maior e, apesar do menor valor de custo da água a 10°C, o fluxo em massa do agente refrigerante foi maior também. Verifica-se que para a linhagem selvagem o custo operacional da “fermentação flash” IBE com condensação dos vapores assemelha-se ao obtido na fermentação flash ABE com compressores (35,4 \$MMUSD/ano) (PEREIRA et al., 2018); entretanto, a linhagem modificada, cujo o rendimento dos álcoois (0,40 g de IBE/g de substrato) é mais equiparável ao obtido pelos microrganismos fermentadores de ABE, demonstra um custo total de operação menor.

ABDI e colaboradores (2016) aplicaram à “fermentação flash” ABE um sistema de condensação dos vapores, cuja estrutura é semelhante à avaliada nessa dissertação, e obtiveram um OPEX anual do agente refrigerante de 4,99 \$MMUSD para uma planta com capacidade produtiva de 76,44 mil ton de butanol/ano. O consumo anual desse agente

refrigerante (380,7 toneladas) é baixo comparado aos alcançados nos cenários IBE estudados. Portanto, ainda que seu custo (13,11 \$USD/1000kg) seja maior do que o considerado na água a 10°C (0,185 \$USD/1000kg), o gasto anual do agente refrigerante aplicado ao sistema ABE equipara-se ao custo anual de operação com água a 10°C observado na “fermentação flash” IBE da linhagem selvagem, sendo sua capacidade produtiva de 30 mil ton de butanol/ano. Baseado nessas observações, acredita-se que a possível utilização de um agente refrigerante mais avançado possa trazer mais competitividade ao sistema de condensação de vapores em ambos os casos de “fermentação flash”.

**Tabela 4-8.** Custo total de operação por ano dos cenários estudados.

	<b>OPEX total (\$MMUSD/ano)</b>
<b>FV_min</b>	36,9
<b>Batelada</b>	33,1
<b>FV_min GMO</b>	25,5
<b>Batelada GMO</b>	23,3

**Fonte:** Autor.

### 4.3.3 Análise de Perfis de Negócio

As três estratégias de negócios foram avaliadas com base nos diferentes cenários criados através das combinações entre tecnologia de fermentação e linhagem (**Tabela 4-9**). A venda dos produtos como químicos tem como premissa avanços tecnológicos no sistema de separação do isopropanol-etanol sem que haja penalidade no CAPEX e OPEX verificado. Por conseguinte, esses custos são constantes em todos os cenários. Além disso, todos os cálculos foram aplicados para tempos de projetos iguais (25 anos), nos quais assumiram-se modelos de depreciação linear com o custo médio ponderado de capital (WACC) de 8% ao ano e taxa de juros de 34% ao ano.

Destaca-se que dentro das escolhas dessa dissertação (nos sistemas flash, condensação dos vapores e separação dos álcoois), foi possível obter perfis econômicos com VPL positivo por parte do processo IBE sem integração energética, cujo recurso pode trazer mais competitividade através da redução da demanda energética, como observado no trabalho de PYRGAKIS et al. (2016). Os cenários com tecnologia flash, por sua vez, possuem indicadores econômicos com melhores prospectos do que os casos com tecnologia batelada para todos os perfis de negócios. Todavia, a não atratividade do preço do combustível (0,70 \$USD/kg, preço de venda estipulado com base no etanol anidro combustível) em relação aos preços dos químicos (butanol: 1,17 \$USD/kg; isopropanol: 1,10 \$USD/kg; etanol: 0,70 \$USD/kg) torna o

perfil de negócio da venda como químicos com melhor desempenho econômico em todas as combinações tecnológicas.

**Tabela 4-9.** Indicadores econômicos das estratégias de negócios considerando os distintos cenários tecnológicos com produção de 30 mil toneladas de butanol/ano.

<b>Venda dos químicos (Acetona e Butanol) e combustível (mistura IBE)</b>					
	<b>Receita</b> (\$MMUSD/ano)	<b>VPL</b> (\$MMUSD)	<b>TIR</b>	<b>Spread</b>	<b>PBT</b> (anos)
<b>FV_min</b>	54,8	24,63	10,34%	2,34%	16
<b>Batelada</b>	54,8	-0,08	8,00%	0,00%	> 25
<b>FV_min GMO</b>	54,2	118,31	20,48%	12,48%	6
<b>Batelada GMO</b>	54,2	107,63	16,86%	8,86%	8
<b>Venda do químico (Acetona) e combustível (mistura IBE)</b>					
<b>FV_min</b>	51,4	0,80	8,08%	0,08%	25
<b>Batelada</b>	51,4	-23,73	6,41%	-1,59%	> 25
<b>FV_min GMO</b>	50,9	94,51	18,12%	10,12%	7
<b>Batelada GMO</b>	50,9	84,03	15,02%	7,02%	9
<b>Venda dos químicos (Acetona, Butanol, Isopropanol e Etanol)</b>					
<b>FV_min</b>	58,9	53,16	12,90%	4,90%	12
<b>Batelada</b>	58,9	28,63	9,82%	1,82%	17
<b>FV_min GMO</b>	58,2	146,08	23,21%	15,21%	5
<b>Batelada GMO</b>	58,2	135,60	18,99%	10,99%	7

Fonte: Autor.

A análise do *spread*, também conhecido como retorno de investimento residual, é a diferença entre o TIR e WACC e, quando positivo, representa um negócio que está agregando valor. Dentre os casos do perfil de venda dos químicos, os retornos de investimento residuais das tecnologias flash são superiores aos de fermentação convencional batelada. Esse resultado se deve ao menor CAPEX oferecido pela tecnologia de remoção *in situ* que ao ser associado ao caso hipotético de modificação genética apresenta indicadores ainda mais competitivos, como o alcance de uma TIR de 23% com um tempo de retorno de 5 anos. Sob essas perspectivas, pode-se afirmar que o processo de produção do butanol via fermentação IBE desenvolvido nesse trabalho tem competitividade em relação ao perfil econômico verificado em outras biorrefinarias, como a de produção de biogás (TIR: 11%) ou de butanol via fermentação ABE (TIR: 15 a 24%) (MARIANO et al., 2013b; PEREIRA et al., 2018).

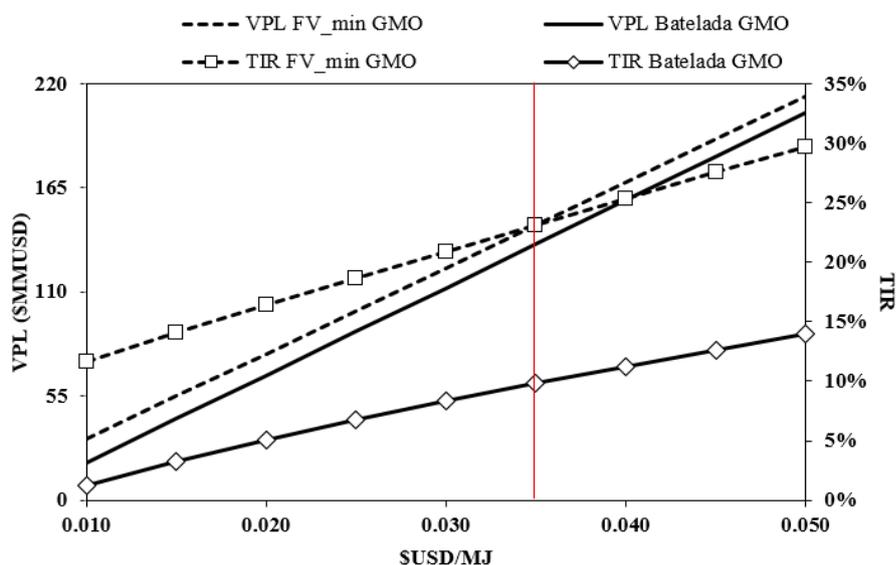
Portanto, a produção de butanol via fermentação IBE é economicamente viável na esquematização de “fermentação flash” proposta por essa dissertação. No entanto, a associação das técnicas de melhoria da fermentação, “fermentação flash” e modificação genética hipotética, permitem que o processo ganhe mais competitividade econômica em relação a outros investimentos do mesmo gênero.

### 4.3.4 Análise de Sensibilidade dos Cenários

Testes de sensibilidade permitiram a avaliação de questões que podem afetar a competitividade econômica do negócio, verificando os impactos das mudanças sugeridas dentro do cenário analisado.

Primeiramente, avaliou-se a influência do preço de venda do combustível IBE a fim de obter um VPL do perfil de venda dos químicos (acetona e butanol) e combustível (mistura IBE) semelhante ao obtido no perfil de químicos (**Tabela 4-9**). Essa verificação suporta-se na flutuação de preço do etanol anidro combustível apresentado durante o período de 2007 a 2017, cujo mínimo foi de 0,021 \$USD/MJ e o máximo foi de 0,044 \$USD/MJ. Nota-se na **Figura 4-8** que a venda do combustível IBE por 0,035 \$USD/MJ possibilita que o perfil de negócio com químicos (acetona e butanol) e combustível (mistura IBE) se equipare ao perfil de venda dos químicos da **Tabela 4-9**, assim como o aumento do preço favorece TIRs e VPLs maiores. Essa última observação confere um perfil de flexibilidade a biorrefinaria IBE, podendo variar seu mercado de venda (químicos ou químicos e combustível) de acordo com a perspectiva econômica mais favorável.

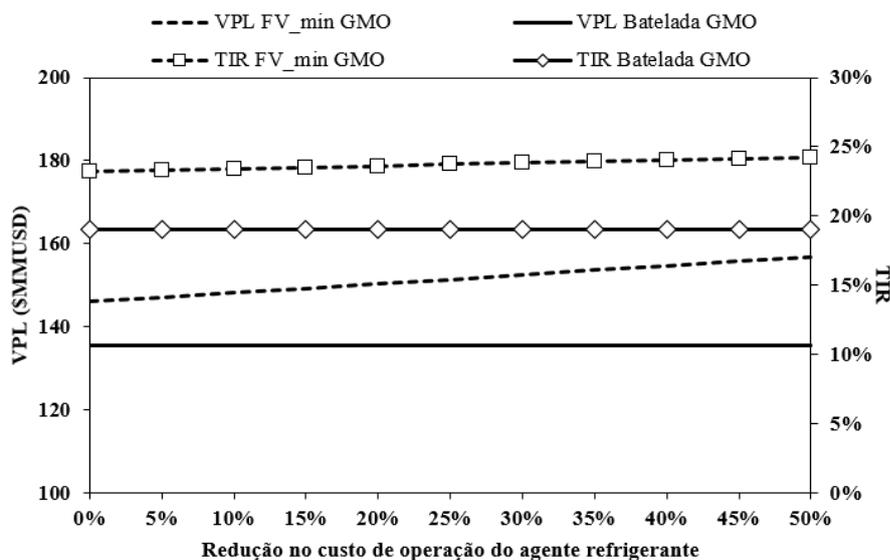
**Figura 4-8.** Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda de químicos (acetona e butanol) e combustível (mistura IBE) em relação ao preço do combustível IBE.



Fonte: Autor.

Na avaliação dos custos de operação, a utilidade de água a 10°C apresentou impacto significativo dado seu consumo no sistema de condensação dos vapores. Para analisar sua influência nos perfis econômicos de vendas dos químicos com linhagem modificada, efetuou-se a redução do custo operacional dessa utilidade. Com base na **Figura 4-9**, pode-se afirmar que a diminuição do OPEX dessa utilidade afeta positivamente o VPL, assim como na TIR.

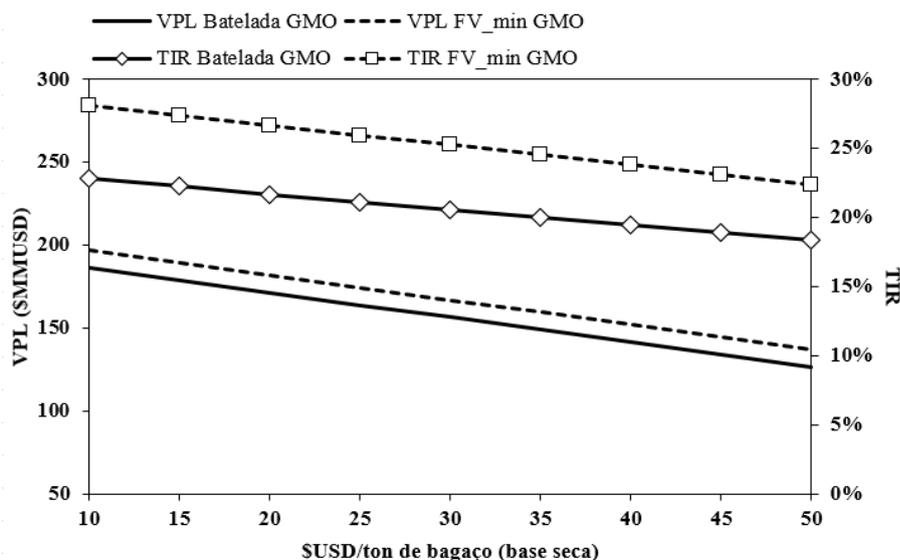
**Figura 4-9.** Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda dos químicos em relação ao preço da utilidade de água a 10°C.



Fonte: Autor.

Outra utilidade com grande impacto no OPEX é o bagaço, fonte lignocelulósica aplicada aos cenários estudados. O preço de compra admitido neste trabalho de 44,00 \$USD/ton de bagaço (base seca) refere-se ao ano de 2014/2015 que foi marcado pela alta de seu preço. Portanto, também se observou o comportamento dos perfis econômicos de vendas dos químicos com linhagem modificada sob a perspectiva de um mercado com valores menores para compra do bagaço em base seca (**Figura 4-10**).

**Figura 4-10.** Teste de sensibilidade do VPL e TIR do perfil da venda de químicos em relação ao preço do bagaço (base seca).



Fonte: Autor.

Como esperado, os preços de compra menores afetam ambos os casos (FV\_min GMO e Batelada GMO) com valores de VPL superior ao obtido no teste de sensibilidade anterior.

Tal resultado ocorre, uma vez que as variações no preço do bagaço e enzimas possuem maior fator de impacto no OPEX do que as demais utilidades consumidas, afetando também mais significativamente o valor de TIR.

Com base nesses testes de sensibilidade nos custos operacionais (**Figura 4-9** e **Figura 4-10**), verifica-se prospectos positivos em relação indicadores econômicos no qual o cenário com tecnologia flash possui desempenho econômico superior em todos eles. Isso permite inferir que o potencial econômico do processo IBE via fermentação flash pode aumentar sob determinadas condições de mercado e/ou melhoria da condensação dos vapores, em especial no caso da linhagem selvagem.

**Tabela 4-10.** Indicadores econômicos para estratégia de negócio da venda de químicos com redução de 25% do OPEX do agente refrigerante e compra de bagaço a 30\$USD/ton em base seca.

	<b>Receita</b> <b>(\$MMUSD/ano)</b>	<b>VPL</b> <b>(\$MMUSD)</b>	<b>TIR</b>	<b>Spread</b>	<b>PBT</b> <b>(anos)</b>
<b>FV_min</b>	58,9	92,48	16,26%	8,26%	9
<b>Batelada</b>	58,9	58,17	11,61%	3,61%	13
<b>FV_min GMO</b>	58,2	172,28	25,76%	17,76%	5
<b>Batelada GMO</b>	58,2	156,43	20,57%	12,57%	6

**Fonte:** Autor.

# Capítulo 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

*Trata-se do capítulo final desse trabalho, no qual está apresentada uma síntese dos principais resultados e da proposta de solução do problema estabelecido inicialmente. Além disso, áreas de estudo oportunas em trabalhos futuros foram sugeridas.*

## 5.1 Contribuições e Limitações

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o impacto de tecnologias fermentativas avançadas (modificação genética e “fermentação flash”) na competitividade e viabilidade técnico-econômica da produção do butanol via fermentação IBE.

A tecnologia de “fermentação flash” promoveu a fermentação de caldos fermentativos não diluídos com aumento expressivo da produtividade, cujos valores alcançados podem suportar a viabilidade industrial do processo. Dentre as duas condições operacionais de ótimo (máxima produtividade e mínima corrente de vapor na unidade flash), a minimização da quantidade de caldo fermentativo evaporado ofereceu implicações mais interessantes à tecnologia; uma vez que oferece aumento da eficiência energética por parte do sistema de condensação dos vapores em associação com uma produtividade de  $\sim 2$  g/L·h que é 10 vezes superior à fermentação convencional batelada. Além de melhorias na performance fermentativa, a tecnologia corrobora no desenvolvimento de biorrefinarias IBE mais “compactas” através da diminuição significativa no número de fermentadores (entre 3 ou 2 unidades) e seus volumes (inferior a 3000 m<sup>3</sup>), desejável em instalações modernas. A produção de resíduo líquido caiu pela metade (FV\_min: 32 ton de vinhaça/ton de IBE; FV\_min GMO: 22 ton de vinhaça/ton de IBE) em relação à tecnologia de fermentação convencional. A geração de menos vinhaça reduz gastos com o tratamento desses efluentes e a pegada ecológica do processo IBE. Em associação com modificação genética hipotética do microrganismo, verificou-se que o desempenho da técnica de remoção *in situ* é intensificado.

Todavia, sabia-se que a condensação dos vapores seria um obstáculo à implementação da “fermentação flash” e, como alternativa ao sistema de compressores, foi sugerido o uso de agente refrigerante em troca térmica com a corrente de vapor. No entanto, esse sistema não trouxe ao processo de “fermentação flash” a redução no consumo energético desejada, apesar das medidas tomadas (minimização da corrente de vapor e redução do uso de compressores). O alto consumo do agente refrigerante foi responsável pelo custo de operação elevados dos cenários com “fermentação flash”. A utilização de uma agente refrigerante mais avançado pode trazer mais competitividade a esse sistema de condensação dos vapores, principalmente em localidades onde a energia elétrica tem um custo elevado.

O sistema de separação dos álcoois proposto, por outro lado, demonstrou sucesso na obtenção de correntes de pureza >98% em produtos, sem grandes penalidades nos custos de implementação e operação. Essa esquematização do trem de destilação pode tornar-se uma

alternativa para superar as dificuldades advindas da mistura IBE-água no vinho fermentativo. Contudo, sua operação tem como limitação a não separação da corrente isopropanol-etanol que, como demonstrado nas análises dos perfis de negócio, pode trazer mais competitividade econômica ao processo IBE.

A análise das estratégias de negócios demonstraram um desempenho econômico positivo por parte da tecnologia de “fermentação flash”, demonstrando se necessária para maior viabilidade da produção de butanol via fermentação IBE. No entanto, os casos com linhagem modificada tornou os cenários mais competitivos, tendo valor líquido presente maior que 90 milhões de dólares e taxa interna de retorno maior que 15%, em relação a outras biorrefinarias. Ou seja, o uso isolado da técnica de “fermentação flash” na linhagem selvagem adotada torna o processo IBE economicamente viável, mas o melhoramento genético hipotético permite que ele seja atrativo, competitividade intensificada com o uso da técnica de recuperação *in situ*. O melhor cenário na análise de perfis de negócios foi: linhagem modificada com “fermentação flash” no mercado de venda dos produtos como químicos. Embora seus indicadores econômicos sejam bons, eles podem potencializados com redução da demanda energética no sistema de condensação dos vapores e preço regular do bagaço, como verificado nos estudos de sensibilidade. Além disso, observou-se a flexibilidade produtiva da biorrefinaria IBE que pode permutar seu mercado de venda (químicos ou químicos e combustível) de acordo com a perspectiva econômica mais favorável.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Com base no trabalho, avaliou-se como áreas de estudos futuros:

- Estudo de modificação genética e/ou engenharia mutagênica com o objetivo de melhorar o desempenho fermentativo dos microrganismos produtores de IBE.
- Avaliação dos desempenhos econômico e técnico de agentes refrigerantes avançados no sistema de condensação de vapores.
- Estudo de sistemas alternativos de condensação de vapores que possam promover ganhos significativos na eficiência energética.
- Proposta e desenvolvimento de método para separação da mistura isopropanol-etanol, como opção alternativa à coluna de destilação sob baixa pressão (0,05 atm).

# REFERÊNCIAS

---

---

ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 10th International Conference on Sustainable Energy Technologies (SET 2011). v. 63, p. 138–148, nov. 2012.

ABDI, H. K. et al. Economic comparison of a continuous ABE fermentation with and without the integration of an in situ vacuum separation unit. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 5, p. 833–843, 1 maio 2016.

AN, Y. et al. Design/optimization of energy-saving extractive distillation process by combining preconcentration column and extractive distillation column. *Chemical Engineering Science*, SI:TJU 120th anniversary. v. 135, p. 166–178, 2 out. 2015.

ASSOBHEI, O. et al. Effect of acetic and butyric acids on the stability of solvent and spore formation by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 during repeated subculturing. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 85, n. 2, p. 209–212, 1 jan. 1998.

AZEVEDO, J. M. D.; GALIANA, F. D. The sugarcane ethanol power industry in Brazil: Obstacles, success and perspectives. 2009 IEEE Electrical Power Energy Conference (EPEC). Anais... In: 2009 IEEE ELECTRICAL POWER ENERGY CONFERENCE (EPEC). out. 2009

BANKAR, S. B. et al. Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist. v. 3, n. 47, p. 24734–24757, 11 nov. 2013.

BANKAR, S. B. et al. Enhanced isopropanol–butanol–ethanol (IBE) production in immobilized column reactor using modified *Clostridium acetobutylicum* DSM792. *Fuel*, v. 136, p. 226–232, nov. 2014.

BANKAR, S. B. et al. Genetic engineering of *Clostridium acetobutylicum* to enhance isopropanol-butanol-ethanol production with an integrated DNA-technology approach. *Renewable Energy*, v. 83, p. 1076–1083, nov. 2015.

BARAL, N. R.; SHAH, A. Techno-Economic Analysis of Cellulosic Butanol Production from Corn Stover through Acetone–Butanol–Ethanol Fermentation. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 7, p. 5779–5790, 21 jul. 2016.

BHARATHIRAJA, B. et al. Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 68, Part 1, p. 788–807, fev. 2017.

CEPEA-ESALQ/USP. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Desenvolvimento de Sites. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

COMEX STAT. Comex stat. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

DA SILVA, F. L. H.; RODRIGUES, M. I.; MAUGERI, F. Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 74, n. 2, p. 176–182, 1 fev. 1999.

DE VRIJE, T. et al. “In situ” removal of isopropanol, butanol and ethanol from fermentation broth by gas stripping. *Bioresource Technology*, v. 137, p. 153–159, jun. 2013.

DUSSÉAUX, S. et al. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 for the high-yield production of a biofuel composed of an isopropanol/butanol/ethanol mixture. *Metabolic Engineering*, v. 18, p. 1–8, jul. 2013.

ECKERT, G.; SCHÜGERL, K. Continuous acetone-butanol production with direct product removal. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 27, n. 3, p. 221–228, 1 dez. 1987.

EFE, C.; STRAATHOF, A. J. J.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Technical and Economical Feasibility of Production of Ethanol from Sugar Cane and Sugar Cane Bagasse. B-Basic Internal Report, 2005.

EVANS, P. J.; WANG, H. Y. Enhancement of Butanol Formation by *Clostridium acetobutylicum* in the Presence of Decanol-Oleyl Alcohol Mixed Extractants. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 54, n. 7, p. 1662–1667, jul. 1988.

EZEJI, T. C.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Acetone butanol ethanol (ABE) production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 63, n. 6, p. 653–658, 1 fev. 2004.

FIESP. Outlook 2027 - Projeções para o Agronegócio Brasileiro. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://apps2.fiesp.com.br/outlookDeagro>>. Acesso em: 26 fev. 2018.

FULTON, L. et al. Biofuels for transport : an international perspective. Paris: OECD, International Energy Agency, 2004.

GAO, X. et al. A combination of pressure-swing and extractive distillation for separating complex binary azeotropic system. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 122, p. 269–276, 1 dez. 2017.

GÉRANDO, H. M. DE et al. Improving isopropanol tolerance and production of *Clostridium beijerinckii* DSM 6423 by random mutagenesis and genome shuffling. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 12, p. 5427–5436, 6 fev. 2016.

GRADY, M. C. et al. Process to remove product alcohol from a fermentation by vaporization under vacuum, 5 nov. 2013. Disponível em: <<http://www.google.ch/patents/US8574406>>. Acesso em: 19 maio. 2017

GREEN, E. M. Fermentative production of butanol—the industrial perspective. *Current Opinion in Biotechnology, Energy biotechnology – Environmental biotechnology*. v. 22, n. 3, p. 337–343, jun. 2011.

GRISALES DÍAZ, V. H.; OLIVAR TOST, G. Energy efficiency of a new distillation process for isopropanol, butanol, and ethanol (IBE) dehydration. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 112, p. 56–61, fev. 2017.

GROBBEN, N. G. et al. Production of acetone, butanol and ethanol (ABE) from potato wastes: fermentation with integrated membrane extraction. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 39, n. 4–5, p. 494–498, 1 jul. 1993.

GROOT, W. J.; LANS, R. G. J. M. VAN DER; LUYBEN, K. C. A. M. Batch and continuous butanol fermentations with free cells: integration with product recovery by gas-stripping. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 32, n. 3, p. 305–308, 1 dez. 1989.

GROOT, W. J.; LUYBEN, K. C. A. M. In situ product recovery by adsorption in the butanol/isopropanol batch fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 25, n. 1, p. 29–31, 1 out. 1986.

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*, v. 208, p. 42–48, 1 maio 2016.

HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 77–93, 1 nov. 2013.

HEMPTINNE, J.-C. DE; LEDANOIS, J.-M. *Select Thermodynamic Models for Process Simulation: A Practical Guide Using a Three Steps Methodology*. [s.l.] Editions Technip, 2012.

HITT, M. A.; IRELAND, R. D.; HOSKISSON, R. E. *Administração estratégica: competitividade e globalização*. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

HUMBERD, D. et al. *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of*

Corn Stover. [s.l.] National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 1 mar. 2011. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/1013269-process-design-economics-biochemical-conversion-lignocellulosic-biomass-ethanol-dilute-acid-pretreatment-enzymatic-hydrolysis-corn-stover>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Technology Roadmap: Biofuels for Transport. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-biofuels-for-transport.html>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2014. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/world-energy-outlook-2014.html>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Technology Roadmap: How2Guide for Bioenergy. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-how2guide-for-bioenergy.html>>. Acesso em: 29 maio. 2017.

JIN, C. et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 8, p. 4080–4106, out. 2011.

KIRAN, B.; KUMAR, R.; DESHMUKH, D. Perspectives of microalgal biofuels as a renewable source of energy. *Energy Conversion and Management*, v. 88, p. 1228–1244, dez. 2014.

KUJAWSKA, A. et al. ABE fermentation products recovery methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 648–661, ago. 2015.

KUMAR, M.; GAYEN, K. Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*, v. 88, n. 6, p. 1999–2012, jun. 2011.

KURKIJÄRVI, A.; LEHTONEN, J.; LINNEKOSKI, J. Novel dual extraction process for acetone–butanol–ethanol fermentation. *Separation and Purification Technology*, v. 124, p. 18–25, 18 mar. 2014.

LEE, J. et al. Metabolic Engineering of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 for Isopropanol-Butanol-Ethanol Fermentation. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 78, n. 5, p. 1416–1423, 3 jan. 2012.

LI, Y. et al. Combustion, performance and emissions characteristics of a spark-ignition engine fueled with isopropanol-n-butanol-ethanol and gasoline blends. *Fuel*, v. 184, p. 864–872, 15 nov. 2016.

MAITI, S. et al. Quest for sustainable bio-production and recovery of butanol as a promising solution to fossil fuel. *International Journal of Energy Research*, v. 40, n. 4, p. 411–438, 25 mar. 2016.

MARIANO, A. P. et al. An Alternative Process for Butanol Production: Continuous Flash Fermentation. *Chemical Product and Process Modeling*, v. 3, n. 1, 2008.

MARIANO, A. P. et al. Optimisation of a continuous flash fermentation for butanol production using the response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 5–6, p. 562–571, maio 2010.

MARIANO, A. P. et al. Energy Requirements for Butanol Recovery Using the Flash Fermentation Technology. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 5, p. 2347–2355, 19 maio 2011a.

MARIANO, A. P. et al. Bioproduction of butanol in bioreactors: New insights from simultaneous in situ butanol recovery to eliminate product toxicity. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 108, n. 8, p. 1757–1765, 1 ago. 2011b.

MARIANO, A. P. et al. Assessment of in situ butanol recovery by vacuum during acetone butanol ethanol (ABE) fermentation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 87, n. 3, p. 334–340, 1 mar. 2012.

MARIANO, A. P. et al. Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: Technical aspects and economics of greenfield projects. *Bioresource Technology, Biorefineries*. v. 135, p. 316–323, maio 2013a.

MARIANO, A. P. et al. Utilization of pentoses from sugarcane biomass: Techno-economics of biogas vs. butanol production. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 390–399, ago. 2013b.

MARIANO, A. P.; EZEJI, T. C.; QURESHI, N. Chapter 4: Butanol Production by Fermentation: Efficient Bioreactors. In: *Commercializing Biobased Products*. [s.l.: s.n.]. p. 48–70.

MARIANO, A. P.; FILHO, R. M. Improvements in Biobutanol Fermentation and Their Impacts on Distillation Energy Consumption and Wastewater Generation. *BioEnergy Research*, v. 5, n. 2, p. 504–514, 17 dez. 2011.

Matches' 275 Equipment Cost Estimates. Disponível em: <<http://matche.com/equipcost/Default.html>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

MATSUMURA, M.; TAKEHARA, S.; KATAOKA, H. Continuous butanol/isopropanol fermentation in down-flow column reactor coupled with pervaporation using supported liquid membrane. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 39, n. 2, p. 148–156, 20 jan. 1992.

MULCHANDANI, A.; VOLESKY, B. Modelling of the acetone-butanol fermentation with cell retention. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, n. 4, p. 625–631, 1 ago. 1986.

NGUYEN, V. D. et al. Vacuum fermentation integrated with separation process for ethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, v. 55, n. 3, p. 208–214, 15 ago. 2011.

OUDSHOORN, A.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; STRAATHOF, A. J. J. Assessment of Options for Selective 1-Butanol Recovery from Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 15, p. 7325–7336, 5 ago. 2009.

OUTRAM, V. et al. A comparison of the energy use of in situ product recovery techniques for the Acetone Butanol Ethanol fermentation. *Bioresource Technology*, v. 220, p. 590–600, nov. 2016.

OUTRAM, V. et al. Applied In Situ Product Recovery in ABE Fermentation. *Biotechnology Progress*, p. n/a-n/a, 1 fev. 2017.

PEREIRA, G. C. Q. et al. Process design and economics of a flexible ethanol-butanol plant annexed to a eucalyptus kraft pulp mill. *Bioresource Technology*, v. 250, p. 345–354, 1 fev. 2018.

PEREIRA, J. P. C. et al. Prospects and challenges for the recovery of 2-butanol produced by vacuum fermentation – a techno-economic analysis. *Biotechnology Journal*, v. 12, n. 7, 1 jul. 2017.

PFROMM, P. H. et al. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 4, p. 515–524, abr. 2010.

PYRGAKIS, K. A. et al. A process integration approach for the production of biological iso-propanol, butanol and ethanol using gas stripping and adsorption as recovery methods. *Biochemical Engineering Journal, Advances on Biorefinery Engineering and Food Supply Chain Waste Valorisation*. v. 116, p. 176–194, 15 dez. 2016.

QURESHI, N. et al. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 27, n. 4, p. 215–222, 1 jul. 2005.

QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Butanol production using *Clostridium beijerinckii* BA101 hyper-butanol producing mutant strain and recovery by pervaporation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 84–86, p. 225–235, 2000.

QURESHI, N.; MADDOX, I. S. Reduction in Butanol Inhibition by Perstraction. *Food and Bioproducts Processing*, v. 83, n. 1, p. 43–52, 1 mar. 2005.

QURESHI, N.; MADDOX, I. S.; FRIEDL, A. Application of continuous substrate feeding to the ABE fermentation: relief of product inhibition using extraction, perstraction, stripping, and pervaporation. *Biotechnology Progress*, v. 8, n. 5, p. 382–390, 1 set. 1992.

RIEGELHAUPT, E.; CHALICO, T. A. Opportunities and challenges for biofuel production in Latin America: a forester's perspective. Center for International Forestry Research, 2009.

ROCHÓN, E. et al. Isopropanol - Butanol - Ethanol (IBE) production from an industrial sugary material using *Clostridium beijerinckii* DSM 6423. XX SINAFERM - XI SHEB, v. 1, 2015-, n. vol. 1, 2015-, p. 33458, 26 set. 2014.

ROCHÓN, E.; FERRARI, M. D.; LAREO, C. Kinetics modeling of butanol production by IBE fermentation of an industrial sugary material using *Clostridium beijerinckii* DSM 6423. . In: 38TH SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS. Simb, 26 abr. 2016Disponível em: <<https://sim.confex.com/sim/38th/webprogram/Paper31735.html>>. Acesso em: 20 set. 2016

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Experimental Design and Process Optimization. [s.l.] CRC Press, 2014.

ROFFLER, S.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Extractive Fermentation of Acetone and Butanol: Process Design and Economic Evaluation. *Biotechnology Progress*, v. 3, n. 3, p. 131–140, 1 set. 1987.

SANDLER, S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

SCHIEB, P.-A. et al. An Original Business Model: The Integrated Biorefinery. In: *Biorefinery 2030*. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 25–66.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation Process Principles, 3rd Edition. [s.l.] John Wiley Incorporated, 2010.

SHARIF ROHANI, A.; MEHRANI, P.; THIBAUT, J. Comparison of in-situ recovery methods of gas stripping, pervaporation, and vacuum separation by multi-objective optimization for producing biobutanol via fermentation process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, n. 6, p. 986–997, 1 jun. 2015.

SURVASE, S. A. et al. Continuous production of isopropanol and butanol using *Clostridium beijerinckii* DSM 6423. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 91, n. 5, p. 1305–1313, 1 set. 2011.

SURVASE, S. A.; HEININGEN, A. VAN; GRANSTRÖM, T. Wood pulp as an immobilization matrix for the continuous production of isopropanol and butanol. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 40, n. 2, p. 209–215, 27 nov. 2012.

SWANA, J. et al. An analysis of net energy production and feedstock availability for biobutanol and bioethanol. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 2112–2117, jan. 2011.

TRINDADE, W. R. DA S.; SANTOS, R. G. DOS. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, p. 642–651, 1 mar. 2017.

TURTON, R. et al. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Edição: 3 ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2009.

UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - ÁREA TOTAL POR ESTADO. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1971&produto=%C3%81rea+Plantada&anoIni=1980&anoFim=2016&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 26 jun. 2018.

VANE, L. M. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, n. 6, p. 553–588, 1 nov. 2008.

VAZZOLER, A. *Introdução ao estudo das viabilidades técnica e econômica de processos químicos: Estimativas de custos para projetos conceituais e anteprojetos*. [s.l.] Alex Vazzoler, 2017.

YOUN, S. H. et al. Effective isopropanol–butanol (IB) fermentation with high butanol content using a newly isolated *Clostridium* sp. A1424. *Biotechnology for Biofuels*, v. 9, p. 230, 26 out. 2016.

YU, M. et al. Metabolic engineering of *Clostridium tyrobutyricum* for n-butanol production. *Metabolic Engineering*, v. 13, n. 4, p. 373–382, 1 jul. 2011.

ZHANG, S. et al. Enhanced isopropanol and n-butanol production by supplying exogenous acetic acid via co-culturing two *Clostridium* strains from cassava bagasse hydrolysate. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 43, n. 7, p. 915–925, 1 jul. 2016.

ZHAO, L. et al. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 100, p. 27–37, 8 maio 2017.

ZHAO, T. et al. Optimization of liquid–liquid extraction combined with either heterogeneous azeotropic distillation or extractive distillation processes to reduce energy consumption and carbon dioxide emissions. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 399–408, 1 abr. 2018.

# Anexo A

## DEFINIÇÃO DE FUNÇÃO INIBITÓRIA

---

---

Planejamento exploratório:

**Tabela A-1.** Planejamento fatorial  $2^4$  com caráter exploratório para o caso de linhagem selvagem.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>BI</i>	<i>Erro</i>
<b>1</b>	0,8	0,020	0,20	2,002	6,5	18,96%
<b>2</b>	1,0	0,020	0,20	2,178	6,5	30,08%
<b>3</b>	0,8	0,050	0,20	1,878	6,5	25,52%
<b>4</b>	1,0	0,050	0,20	2,023	6,5	11,41%
<b>5</b>	0,8	0,020	0,50	3,952	6,5	43,05%
<b>6</b>	1,0	0,020	0,50	4,128	6,5	29,00%
<b>7</b>	0,8	0,050	0,50	3,828	6,5	58,14%
<b>8</b>	1,0	0,050	0,50	3,973	6,5	36,00%
<b>9</b>	0,8	0,020	0,20	2,095	7,0	24,57%
<b>10</b>	1,0	0,020	0,20	2,269	7,0	44,96%
<b>11</b>	0,8	0,050	0,20	1,964	7,0	25,81%
<b>12</b>	1,0	0,050	0,20	2,105	7,0	16,94%
<b>13</b>	0,8	0,020	0,50	4,195	7,0	30,46%
<b>14</b>	1,0	0,020	0,50	4,369	7,0	20,98%
<b>15</b>	0,8	0,050	0,50	4,064	7,0	43,93%
<b>16</b>	1,0	0,050	0,50	4,205	7,0	24,48%
<b>17</b>	0,9	0,035	0,35	3,073	6,8	16,00%

**Fonte:** Autor.

Ajustes manuais das variáveis a fim de obter funções inibitórias para ambos cenários (linhagem selvagem e modificada) com erro inferior a 10%:

**Tabela A-2.** Ajustes manuais das constantes para a função inibitória da linhagem selvagem.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>BI</i>	<b>Erro</b>
<b>1</b>	1,02	0,05	0,225	2,199	6,5	18,42%
<b>2</b>	0,96	0,05	0,225	2,156	6,5	8,68%
<b>3</b>	0,96	0,05	0,225	2,118	6,3	9,11%
<b>4</b>	0,94	0,055	0,22	2,124	6,7	8,59%
<b>5</b>	0,97	0,06	0,215	2,089	6,7	8,34%
<b>6</b>	0,99	0,06	0,215	2,103	6,7	8,69%
<b>7</b>	0,97	0,06	0,215	2,107	6,8	8,49%

**Fonte:** Autor.

**Tabela A-3.** Ajustes manuais das constantes para a função inibitória da linhagem modificada.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>BI</i>	<b>Erro</b>
<b>1</b>	0,95	0,038	0,080	1,534	11,5	39,47%
<b>2</b>	0,97	0,043	0,080	1,512	11,5	38,31%
<b>3</b>	0,90	0,053	0,080	1,409	11,5	44,80%
<b>4</b>	1,00	0,028	0,048	1,291	12,0	88,50%
<b>5</b>	0,98	0,029	0,077	1,358	7,35	39,71%
<b>6</b>	0,97	0,045	0,084	1,487	10,5	39,21%
<b>7</b>	0,97	0,031	0,075	1,331	7,5	38,75%

**Fonte:** Autor.

# Anexo B

## ESTUDO DA SELETIVIDADE DE SEPARAÇÃO

O uso da tecnologia flash para a produção IBE não possui precedente. Portanto, a análise do desempenho dessa tecnologia durante a recuperação do isopropanol-butanol-etanol foi necessária para observar a influência do isopropanol. Um tanque flash foi criado em AspenPlus® v. 8.6 com fração de vapor fixada em 10%, cuja as condições da corrente de alimentação (100 kg/h com água indicada como solvente) foi de 35°C e 1atm. Os estudos tiveram o objetivo de verificar a influência da concentração de isopropanol e butanol na seletividade e pressão de operação do tanque flash.

Primeiramente, um análise de sensibilidade foi gerado no simulador afim de avaliar a pressão de operação do tanque flash com as seguintes concentrações de álcoois: isopropanol: 4 g/L, butanol: 6 g/L e etanol: 1 g/L.

**Tabela B- 1.** Resumo dos resultados obtidos através do caso de sensibilidade criado no simulador.

Pressão (kPa)	Vazão na corrente de vapor (kg/h)		Fração de vapor (%)
	2-propanol	Butanol	
5,809	0,000	0,000	0,000
5,808	0,001	0,000	0,006
5,807	0,003	0,001	0,044
5,806	0,006	0,002	0,082
5,805	0,009	0,004	0,121
5,804	0,012	0,005	0,160
5,803	0,015	0,006	0,199
5,802	0,018	0,007	0,239
...	...	...	...
5,647	0,402	0,582	78,920
5,646	0,404	0,591	84,715
5,645	0,406	0,600	91,306
5,644	0,407	0,610	98,865
5,643	0,407	0,611	100,000

Fonte: Autor.

Por fim, variou-se simultaneamente na alimentação as concentrações do butanol ([B]) e isopropanol ([I]) de 1 a 12g/L de modo concomitante e, depois, inverso, avaliando a seletividade do método de recuperação. Os mesmos testes foram conduzidos trocando o isopropanol por acetona ([A]) para fins de comparação. A seletividade (S) foi calculada como:  $[y_i/(1 - y_i)]/[x_i/(1 - x_i)]$ , onde x e y são as frações mássica do componente i na corrente de alimentação e no condensado.

Avaliando butanol e isopropanol com variação inversa:

**Tabela B-2.** Análise da seletividade da tecnologia flash com variação simultânea na alimentação as concentrações do butanol e isopropanol de modo inverso.

(g/L)		Fração mássica - Butanol				Fração mássica - Isopropanol			
[I]	[B]	Alimentação	Líquido	Vapor	S	Alimentação	Líquido	Vapor	S
12	1	0,10%	0,07%	0,36%	3,51	1,22%	0,41%	8,15%	7,17
11	2	0,20%	0,14%	0,72%	3,53	1,12%	0,37%	7,49%	7,14
10	3	0,31%	0,22%	1,08%	3,55	1,02%	0,34%	6,82%	7,11
9	4	0,41%	0,29%	1,44%	3,56	0,92%	0,31%	6,15%	7,08
8	5	0,51%	0,36%	1,80%	3,58	0,82%	0,27%	5,48%	7,05
7	6	0,61%	0,43%	2,17%	3,60	0,71%	0,24%	4,81%	7,03
6	7	0,71%	0,50%	2,53%	3,62	0,61%	0,20%	4,13%	7,00
5	8	0,82%	0,57%	2,90%	3,64	0,51%	0,17%	3,45%	6,97
4	9	0,92%	0,64%	3,27%	3,65	0,41%	0,14%	2,76%	6,95
3	10	1,02%	0,72%	3,64%	3,67	0,31%	0,10%	2,08%	6,92
2	11	1,12%	0,79%	4,02%	3,69	0,20%	0,07%	1,39%	6,89
1	12	1,22%	0,86%	4,39%	3,71	0,10%	0,03%	0,70%	6,87

Fonte: Autor.

Avaliando butanol e isopropanol com variação concomitante:

**Tabela B-3.** Análise da seletividade da tecnologia flash com variação simultânea na alimentação as concentrações do butanol e isopropanol de modo inverso

(g/L)		Fração mássica - Butanol				Fração mássica - Isopropanol			
[I]	[B]	Alimentação	Líquido	Vapor	S	Alimentação	Líquido	Vapor	S
1	1	0,10%	0,07%	0,38%	3,77	0,10%	0,03%	0,72%	7,09
2	2	0,20%	0,14%	0,76%	3,74	0,20%	0,07%	1,42%	7,08
3	3	0,31%	0,21%	1,12%	3,71	0,31%	0,10%	2,12%	7,06
4	4	0,41%	0,28%	1,48%	3,68	0,41%	0,13%	2,80%	7,05
5	5	0,51%	0,36%	1,83%	3,65	0,51%	0,17%	3,47%	7,03
6	6	0,61%	0,43%	2,18%	3,62	0,61%	0,20%	4,14%	7,02
7	7	0,71%	0,50%	2,52%	3,59	0,71%	0,24%	4,79%	7,01
8	8	0,82%	0,58%	2,85%	3,57	0,82%	0,27%	5,44%	6,99
9	9	0,92%	0,65%	3,17%	3,54	0,92%	0,31%	6,07%	6,98
10	10	1,02%	0,73%	3,49%	3,51	1,02%	0,35%	6,70%	6,96
11	11	1,12%	0,80%	3,81%	3,48	1,12%	0,38%	7,31%	6,95
12	12	1,23%	0,88%	4,11%	3,46	1,23%	0,42%	7,92%	6,93

Fonte: Autor.

Avaliando butanol e acetona com variação inversa:

(g/L)		Fração mássica - Butanol				Fração mássica - Acetona			
[A]	[B]	Alimentação	Líquido	Vapor	S	Alimentação	Líquido	Vapor	S
12	1	0,10%	0,07%	0,35%	3,48	1,22%	0,18%	9,91%	8,91
11	2	0,20%	0,14%	0,70%	3,50	1,12%	0,17%	9,13%	8,87
10	3	0,31%	0,22%	1,08%	3,51	1,02%	0,15%	8,34%	8,83
9	4	0,41%	0,29%	1,43%	3,53	0,92%	0,14%	7,54%	8,79
8	5	0,51%	0,36%	1,79%	3,55	0,82%	0,12%	6,75%	8,75
7	6	0,61%	0,43%	2,15%	3,58	0,71%	0,11%	5,86%	8,71
6	7	0,71%	0,50%	2,51%	3,60	0,61%	0,09%	5,05%	8,67
5	8	0,82%	0,58%	2,90%	3,62	0,51%	0,08%	4,24%	8,63
4	9	0,92%	0,65%	3,27%	3,64	0,41%	0,06%	3,42%	8,59
3	10	1,02%	0,72%	3,64%	3,66	0,31%	0,05%	2,59%	8,56
2	11	1,12%	0,79%	4,01%	3,69	0,20%	0,03%	1,68%	8,52
1	12	1,22%	0,86%	4,38%	3,71	0,10%	0,01%	0,84%	8,48

Fonte: Autor.

Avaliando butanol e acetona com variação concomitante:

(g/L)		Fração mássica - Butanol				Fração mássica - Acetona			
[A]	[B]	Alimentação	Líquido	Vapor	S	Alimentação	Líquido	Vapor	S
1	1	0,10%	0,07%	0,38%	3,76	0,10%	0,01%	0,86%	8,71
2	2	0,20%	0,14%	0,74%	3,73	0,20%	0,03%	1,71%	8,70
3	3	0,31%	0,22%	1,14%	3,70	0,31%	0,05%	2,63%	8,70
4	4	0,41%	0,29%	1,49%	3,67	0,41%	0,06%	3,46%	8,70
5	5	0,51%	0,36%	1,83%	3,63	0,51%	0,08%	4,27%	8,69
6	6	0,61%	0,43%	2,16%	3,60	0,61%	0,09%	5,06%	8,69
7	7	0,71%	0,50%	2,49%	3,57	0,71%	0,11%	5,85%	8,69
8	8	0,82%	0,58%	2,84%	3,54	0,82%	0,12%	6,70%	8,69
9	9	0,92%	0,65%	3,15%	3,51	0,92%	0,14%	7,46%	8,68
10	10	1,02%	0,73%	3,46%	3,48	1,02%	0,15%	8,21%	8,68
11	11	1,12%	0,80%	3,76%	3,45	1,12%	0,17%	8,95%	8,68
12	12	1,22%	0,87%	4,05%	3,42	1,22%	0,19%	9,68%	8,68

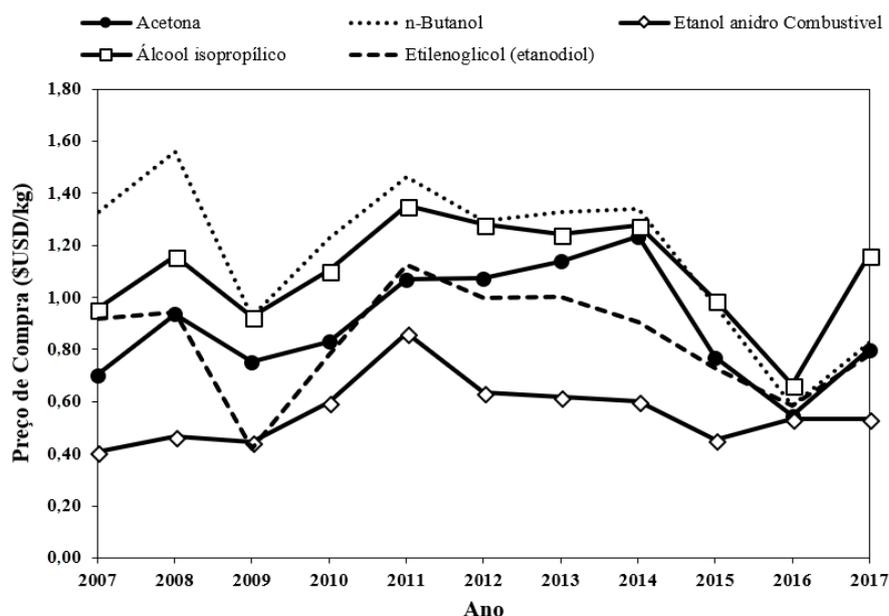
Fonte: Autor.

# Anexo C

## COTAÇÃO DE PREÇOS

Os preços de venda dos produtos foram cotados através dados de venda e importação advindos, respectivamente, do CEPEA-ESALQ/USP e COMEX STAT.

**Figura C-1.** Variação do preço dos químicos e combustível no período de 2007 a 2017.



Fonte: Autor.

Com preço médio de:

**Tabela C-1.** Preço médio de químicos e combustível.

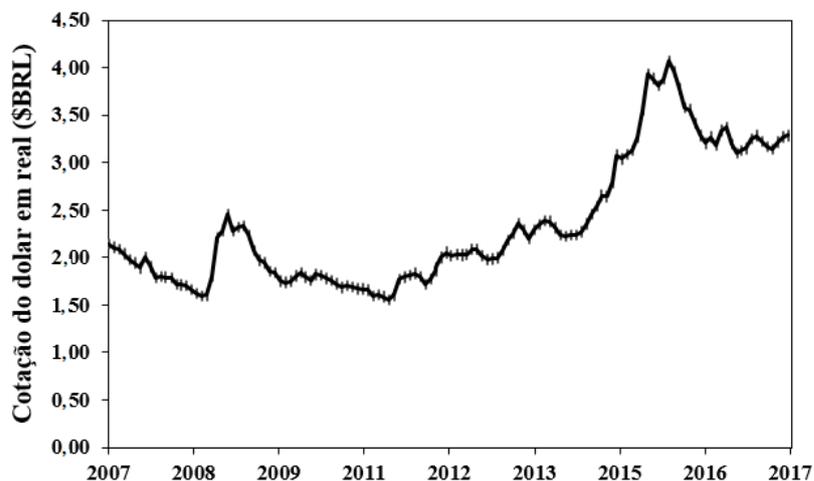
	Químico (\$USD/kg)	Combustível (\$USD/kg)
Acetona	0,90	-
Butanol	1,17	-
Isopropanol	1,10	-
Etanol	0,70*	-
Mistura IBE	-	0,85

\*PEREIRA et al. (2018)

Fonte: Autor.

A cotação do dólar sofreu altas variações nos últimos 10 anos (55%). Baseado no período de menor variação e recente (últimos 3anos: 24%), a cotação média do dólar foi de 3,35 \$BRL/\$USD.

**Figura C-2.** Gráfico da cotação do dólar em real no período de 2007 a 2017.



**Fonte:** Autor.

Ao definir a cotação do dólar, foi possível determinar os custos das utilidades: solução ácida, cal hidratado e água de lavagem.

**Tabela C-2.** Conversão do preço da solução ácida, cal hidratado e água de lavagem.

	Em \$BRL/kg*	Em \$USD/kg
<b>Solução ácida</b>	0,360	0,108
<b>Cal hidratado</b>	0,310	0,093
<b>Água de lavagem</b>	0,160	0,048

\*Grupo de pesquisa

**Fonte:** Autor.

# Anexo D

## PLANEJAMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS

**Tabela D-1.** Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para maximização da produtividade.

	<b>S<sub>0</sub></b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac</b>	<b>S<sub>Conversão</sub></b>	<b>IBE<sub>Prod</sub></b>	<b>[IBE]<sub>Final</sub></b>	<b>F<sub>v</sub></b>	<b>Y<sub>IBE</sub></b>
<b>1</b>	113,75	35,0	4,50	6,25%	71,15%	1,7801	25,4307	9,6424	28,7609
<b>2</b>	113,75	35,0	4,50	8,75%	80,88%	2,0035	28,6213	13,5502	28,8617
<b>3</b>	113,75	35,0	5,50	6,25%	91,21%	2,1481	30,6870	11,7813	28,7636
<b>4</b>	113,75	35,0	5,50	8,75%	99,69%	2,2936	32,7657	16,5735	28,8566
<b>5</b>	113,75	45,0	4,50	6,25%	65,47%	2,1597	23,9964	12,4118	28,7551
<b>6</b>	113,75	45,0	4,50	8,75%	74,68%	2,4525	27,2498	17,4358	28,8517
<b>7</b>	113,75	45,0	5,50	6,25%	84,62%	2,6243	29,1585	15,1632	28,7588
<b>8</b>	113,75	45,0	5,50	8,75%	99,15%	2,9396	32,6626	21,3099	28,8558
<b>9</b>	131,25	35,0	4,50	6,25%	57,75%	1,7808	25,4405	9,6423	28,7605
<b>10</b>	131,25	35,0	4,50	8,75%	63,62%	2,0048	28,6406	13,5501	28,8610
<b>11</b>	131,25	35,0	5,50	6,25%	73,75%	2,1524	30,7485	11,7808	28,7623
<b>12</b>	131,25	35,0	5,50	8,75%	87,10%	2,4550	35,0714	16,5547	28,8677
<b>13</b>	131,25	45,0	4,50	6,25%	52,83%	2,1605	24,0055	12,4117	28,7547
<b>14</b>	131,25	45,0	4,50	8,75%	58,23%	2,4539	27,2655	17,4356	28,8510
<b>15</b>	131,25	45,0	5,50	6,25%	67,92%	2,6276	29,1955	15,1629	28,7601
<b>16</b>	131,25	45,0	5,50	8,75%	80,73%	3,0304	33,6711	21,2993	28,8595
<b>17</b>	105,00	40,0	5,00	7,50%	94,84%	2,3352	29,1903	14,7287	28,8151
<b>18</b>	140,00	40,0	5,00	7,50%	60,04%	2,3476	29,3451	14,7273	28,8151
<b>19</b>	122,50	30,0	5,00	7,50%	81,27%	1,8475	30,7918	11,0355	28,8194
<b>20</b>	122,50	50,0	5,00	7,50%	69,14%	2,7865	27,8651	18,4261	28,8070
<b>21</b>	122,50	40,0	4,00	7,50%	56,43%	1,8867	23,5835	11,7871	28,8082
<b>22</b>	122,50	40,0	6,00	7,50%	98,16%	2,7928	34,9102	17,6690	28,8170
<b>23</b>	122,50	40,0	5,00	5,00%	63,67%	2,0004	25,0050	9,7752	28,6948
<b>24</b>	122,50	40,0	5,00	10,00%	88,35%	2,6192	32,7395	19,6937	28,6024
<b>25</b>	122,50	40,0	5,00	7,50%	75,21%	2,3465	29,3313	14,7274	28,8157

Fonte: Autor.

**Tabela D-2.** Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para minimização da corrente de vapor.

	<b>S<sub>0</sub></b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac</b>	<b>S<sub>Conversão</sub></b>	<b>IBE<sub>Prod</sub></b>	<b>[IBE]<sub>Final</sub></b>	<b>F<sub>v</sub></b>	<b>Y<sub>IBE</sub></b>
<b>1</b>	97,50	35,0	4,50	4,00%	73,38%	1,5080	21,5424	6,1395	28,6359
<b>2</b>	97,50	35,0	4,50	6,00%	86,27%	1,7516	25,0228	9,2527	28,7483
<b>3</b>	97,50	35,0	5,50	4,00%	89,53%	1,7871	25,5295	7,5019	28,6347
<b>4</b>	97,50	35,0	5,50	6,00%	99,61%	1,9563	27,9474	11,3228	28,7441
<b>5</b>	97,50	45,0	4,50	4,00%	67,63%	1,8152	20,1689	7,9065	28,6374
<b>6</b>	97,50	45,0	4,50	6,00%	79,79%	2,1239	23,5993	11,9105	28,7433
<b>7</b>	97,50	45,0	5,50	4,00%	82,90%	2,1616	24,0183	9,6601	28,6349
<b>8</b>	97,50	45,0	5,50	6,00%	98,80%	2,5006	27,7844	14,5596	28,7438
<b>9</b>	112,50	35,0	4,50	4,00%	61,43%	1,5088	21,5547	6,1394	28,6376
<b>10</b>	112,50	35,0	4,50	6,00%	71,18%	1,7541	25,0585	9,2524	28,7495
<b>11</b>	112,50	35,0	5,50	4,00%	74,82%	1,7908	25,5822	7,5015	28,6344
<b>12</b>	112,50	35,0	5,50	6,00%	90,74%	2,1134	30,1916	11,3048	28,7521
<b>13</b>	112,50	45,0	4,50	4,00%	56,44%	1,8161	20,1793	7,9064	28,6372
<b>14</b>	112,50	45,0	4,50	6,00%	65,52%	2,1261	23,6236	11,9103	28,7426
<b>15</b>	112,50	45,0	5,50	4,00%	68,99%	2,1646	24,0506	9,6598	28,6342
<b>16</b>	112,50	45,0	5,50	6,00%	84,14%	2,5790	28,6550	14,5506	28,7484
<b>17</b>	90,00	40,0	5,00	5,00%	95,08%	1,9854	24,8175	9,7768	28,6959
<b>18</b>	120,00	40,0	5,00	5,00%	65,53%	2,0003	25,0034	9,7752	28,6949
<b>19</b>	105,00	30,0	5,00	5,00%	84,73%	1,5884	26,4732	7,3217	28,6961
<b>20</b>	105,00	50,0	5,00	5,00%	72,26%	2,3491	23,4912	12,2357	28,6947
<b>21</b>	105,00	40,0	4,00	5,00%	62,16%	1,6391	20,4886	7,8232	28,6959
<b>22</b>	105,00	40,0	6,00	5,00%	96,63%	2,3500	29,3749	11,7282	28,6953
<b>23</b>	105,00	40,0	5,00	3,00%	63,13%	1,6213	20,2661	5,8330	28,5679
<b>24</b>	105,00	40,0	5,00	7,00%	91,76%	2,2783	28,4781	13,7362	28,7945
<b>25</b>	105,00	40,0	5,00	5,00%	78,51%	1,9988	24,9850	9,7754	28,6953

**Fonte:** Autor.

As tabelas acima representam os planejamentos da linhagem selvagem.

**Figura D-1.** Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1- Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para maximização da produtividade.

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>1</b> (1)S0 (L)	0.157647	1	0.157647	653.619	0.000000
S0 (Q)	0.000462	1	0.000462	1.917	0.183081
(2)F0 (L)	0.018035	1	0.018035	74.775	0.000000
(3)Fc factor(L)	0.246076	1	0.246076	1020.254	0.000000
Fc factor(Q)	0.000393	1	0.000393	1.628	0.218187
(4)Frac (L)	0.069069	1	0.069069	286.368	0.000000
3L by 4L	0.002243	1	0.002243	9.301	0.006897
Error	0.004341	18	0.000241		
Total SS	0.498103	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>2</b> (1)S0 (L)	0.5942	1	0.5942	4.789	0.043816
(2)F0 (L)	10.7389	1	10.7389	86.564	0.000000
(3)Fc factor(L)	181.2988	1	181.2988	1461.406	0.000000
(4)Frac (L)	76.1641	1	76.1641	613.941	0.000000
Frac (Q)	0.3270	1	0.3270	2.636	0.124022
1L by 3L	0.7051	1	0.7051	5.684	0.029852
1L by 4L	0.6528	1	0.6528	5.262	0.035671
2L by 4L	0.1808	1	0.1808	1.457	0.244897
3L by 4L	0.1364	1	0.1364	1.099	0.309990
Error	1.9849	16	0.1241		
Total SS	272.7829	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>3</b> (1)S0 (L)	0.003475	1	0.003475	4.888	0.044195
(2)F0 (L)	1.357648	1	1.357648	1909.435	0.000000
F0 (Q)	0.001227	1	0.001227	1.725	0.210123
(3)Fc factor(L)	1.164858	1	1.164858	1638.290	0.000000
(4)Frac (L)	0.492299	1	0.492299	692.383	0.000000
Frac (Q)	0.001931	1	0.001931	2.715	0.121651
1L by 3L	0.004083	1	0.004083	5.743	0.031082
1L by 4L	0.003776	1	0.003776	5.311	0.037031
2L by 3L	0.016602	1	0.016602	23.350	0.000266
2L by 4L	0.010445	1	0.010445	14.690	0.001829
3L by 4L	0.001099	1	0.001099	1.546	0.234210
Error	0.009954	14	0.000711		
Total SS	3.066810	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>4</b> (2)F0 (L)	81.9037	1	81.9037	103418.7	0.000000
(3)Fc factor(L)	51.9482	1	51.9482	65594.3	0.000000
(4)Frac (L)	147.7565	1	147.7565	186570.0	0.000000
2L by 3L	0.5384	1	0.5384	679.8	0.000000
2L by 4L	1.5310	1	1.5310	1933.2	0.000000
3L by 4L	0.9929	1	0.9929	1253.7	0.000000
Error	0.0150	19	0.0008		
Total SS	284.6858	25			

Fonte: Autor.

**Figura D-2.** Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1- Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem selvagem para minimização da corrente de vapor.

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>1</b> (1)S0 (L)	0.111760	1	0.111760	570.5023	0.000000
S0 (Q)	0.000277	1	0.000277	1.4140	0.249847
(2)F0 (L)	0.019087	1	0.019087	97.4337	0.000000
(3)Fc factor(L)	0.161433	1	0.161433	824.0700	0.000000
(4)Frac (L)	0.104269	1	0.104269	532.2657	0.000000
Frac (Q)	0.000348	1	0.000348	1.7739	0.199520
3L by 4L	0.001084	1	0.001084	5.5339	0.030231
Error	0.003526	18	0.000196		
Total SS	0.401977	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>2</b> (1)S0 (L)	0.5564	1	0.5564	4.6441	0.046738
(2)F0 (L)	11.0891	1	11.0891	92.5645	0.000000
(3)Fc factor(L)	107.4504	1	107.4504	896.9280	0.000000
(4)Frac (L)	86.9473	1	86.9473	725.7809	0.000000
Frac (Q)	0.5989	1	0.5989	4.9992	0.039958
1L by 2L	0.1238	1	0.1238	1.0332	0.324543
1L by 3L	0.6073	1	0.6073	5.0693	0.038759
1L by 4L	0.5879	1	0.5879	4.9075	0.041593
3L by 4L	0.1480	1	0.1480	1.2357	0.282736
Error	1.9168	16	0.1198		
Total SS	210.0258	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>3</b> (1)S0 (L)	0.003229	1	0.003229	4.594	0.050123
(2)F0 (L)	0.896456	1	0.896456	1275.554	0.000000
F0 (Q)	0.001323	1	0.001323	1.882	0.191669
(3)Fc factor(L)	0.690632	1	0.690632	982.690	0.000000
(4)Frac (L)	0.560201	1	0.560201	797.103	0.000000
Frac (Q)	0.003575	1	0.003575	5.087	0.040631
1L by 3L	0.003470	1	0.003470	4.937	0.043279
1L by 4L	0.003357	1	0.003357	4.777	0.046336
2L by 3L	0.009969	1	0.009969	14.185	0.002085
2L by 4L	0.009571	1	0.009571	13.618	0.002424
3L by 4L	0.001183	1	0.001183	1.683	0.215459
Error	0.009839	14	0.000703		
Total SS	2.192001	25			

Factor	SS	df	MS	F	p
<b>4</b> (2)F0 (L)	36.2037	1	36.20371	71499.3	0.000000
(3)Fc factor(L)	22.9194	1	22.91936	45263.8	0.000000
(4)Frac (L)	93.8321	1	93.83208	185310.5	0.000000
2L by 3L	0.2375	1	0.23750	469.1	0.000000
2L by 4L	0.9741	1	0.97406	1923.7	0.000000
3L by 4L	0.6322	1	0.63224	1248.6	0.000000
Error	0.0096	19	0.00051		
Total SS	154.8086	25			

Fonte: Autor.

Para o caso da linhagem modificada:

**Tabela D-3.** Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para maximização da produtividade.

	$S_0$	$F_0$	Fator $F_c$	Frac	$S_{Conversão}$	$IBE_{Prod}$	$[IBE]_{Final}$	$F_V$	$Y_{IBE}$
<b>1</b>	116,25	35,0	4,50	6,25%	79,16%	2,7512	39,3025	9,5358	40,3158
<b>2</b>	116,25	35,0	4,50	8,75%	95,60%	3,1513	45,0180	13,4193	39,9082
<b>3</b>	116,25	35,0	5,50	6,25%	98,76%	3,2518	46,4549	11,6565	40,3151
<b>4</b>	116,25	35,0	5,50	8,75%	99,80%	3,2460	46,3718	16,4624	39,9352
<b>5</b>	116,25	45,0	4,50	6,25%	68,16%	3,1777	35,3080	12,2997	40,3012
<b>6</b>	116,25	45,0	4,50	8,75%	84,04%	3,7285	41,4274	17,2901	39,9278
<b>7</b>	116,25	45,0	5,50	6,25%	90,08%	3,9205	43,5605	15,0164	40,3090
<b>8</b>	116,25	45,0	5,50	8,75%	99,61%	4,1689	46,3212	21,1665	39,9361
<b>9</b>	138,75	35,0	4,50	6,25%	61,72%	2,7547	39,3151	9,5354	40,3151
<b>10</b>	138,75	35,0	4,50	8,75%	73,26%	3,1775	45,3932	13,4163	39,9100
<b>11</b>	138,75	35,0	5,50	6,25%	80,18%	3,3646	48,0655	11,6438	40,3168
<b>12</b>	138,75	35,0	5,50	8,75%	98,96%	3,8515	55,0216	16,3922	39,8975
<b>13</b>	138,75	45,0	4,50	6,25%	52,44%	3,1808	35,3418	12,2994	40,3026
<b>14</b>	138,75	45,0	4,50	8,75%	62,79%	3,7370	41,5219	17,2891	39,9288
<b>15</b>	138,75	45,0	5,50	6,25%	69,31%	3,9376	43,7510	15,0144	40,3081
<b>16</b>	138,75	45,0	5,50	8,75%	90,86%	4,7193	52,4362	21,1027	39,9107
<b>17</b>	105,00	40,0	5,00	7,50%	99,22%	3,3765	42,2065	14,6108	40,4120
<b>18</b>	150,00	40,0	5,00	7,50%	63,21%	3,6280	45,3497	14,5824	40,4258
<b>19</b>	127,50	30,0	5,00	7,50%	93,44%	2,9548	49,2460	10,9104	40,4437
<b>20</b>	127,50	50,0	5,00	7,50%	70,75%	4,1199	41,1992	18,2749	40,4044
<b>21</b>	127,50	40,0	4,00	7,50%	60,06%	2,8643	35,8042	11,6798	40,4101
<b>22</b>	127,50	40,0	6,00	7,50%	99,48%	4,1099	51,3736	17,5168	40,4197
<b>23</b>	127,50	40,0	5,00	5,00%	66,23%	2,9955	37,4437	9,6668	40,1809
<b>24</b>	127,50	40,0	5,00	10,00%	98,84%	4,0517	50,6465	19,5291	39,9863
<b>25</b>	127,50	40,0	5,00	7,50%	82,27%	3,6225	45,2808	14,5830	40,4256

Fonte: Autor.

**Tabela D-4.** Avaliação dos parâmetros de resposta com planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para minimização da corrente de vapor.

	<b>S<sub>0</sub></b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>Fator<sub>Fc</sub></b>	<b>Frac</b>	<b>S<sub>Conversão</sub></b>	<b>IBE<sub>Prod</sub></b>	<b>[IBE]<sub>Final</sub></b>	<b>F<sub>v</sub></b>	<b>Y<sub>IBE</sub></b>
<b>1</b>	97,50	35,0	4,50	2,50%	66,09%	1,8770	26,8140	3,7612	39,8621
<b>2</b>	97,50	35,0	4,50	5,50%	92,97%	2,5912	37,0170	8,3764	40,2377
<b>3</b>	97,50	35,0	5,50	2,50%	78,04%	2,1878	31,2536	4,5947	39,8405
<b>4</b>	97,50	35,0	5,50	5,50%	99,60%	2,7374	39,1058	10,2746	40,2291
<b>5</b>	97,50	45,0	4,50	2,50%	56,37%	2,1049	23,3876	4,8637	39,8953
<b>6</b>	97,50	45,0	4,50	5,50%	80,87%	2,9879	33,1992	10,8068	40,2289
<b>7</b>	97,50	45,0	5,50	2,50%	66,95%	2,4707	27,4523	5,9403	39,8778
<b>8</b>	97,50	45,0	5,50	5,50%	98,58%	3,4927	38,8082	13,2132	40,2310
<b>9</b>	112,50	35,0	4,50	2,50%	56,07%	1,8783	26,8323	3,7611	39,8617
<b>10</b>	112,50	35,0	4,50	5,50%	77,95%	2,6075	37,2498	8,3747	40,2391
<b>11</b>	112,50	35,0	5,50	2,50%	66,09%	2,1908	31,2966	4,5944	39,8431
<b>12</b>	112,50	35,0	5,50	5,50%	97,58%	3,1115	44,4501	10,2328	40,2383
<b>13</b>	112,50	45,0	4,50	2,50%	47,63%	2,1062	23,4026	4,8636	39,8950
<b>14</b>	112,50	45,0	4,50	5,50%	67,01%	2,9946	33,2730	10,8060	40,2307
<b>15</b>	112,50	45,0	5,50	2,50%	56,43%	2,4732	27,4795	5,9401	39,8771
<b>16</b>	112,50	45,0	5,50	5,50%	86,74%	3,6704	40,7821	13,1933	40,2350
<b>17</b>	90,00	40,0	5,00	4,00%	91,52%	2,6793	33,4908	7,7115	40,0650
<b>18</b>	120,00	40,0	5,00	4,00%	64,53%	2,7006	33,7573	7,7093	40,0644
<b>19</b>	105,00	30,0	5,00	4,00%	87,66%	2,2614	37,6897	5,7574	40,0490
<b>20</b>	105,00	50,0	5,00	4,00%	64,85%	2,9670	29,6699	9,6795	40,0734
<b>21</b>	105,00	40,0	4,00	4,00%	61,18%	2,2167	27,7084	6,1728	40,0717
<b>22</b>	105,00	40,0	6,00	4,00%	93,03%	3,1772	39,7153	9,2459	40,0572
<b>23</b>	105,00	40,0	5,00	1,00%	42,65%	1,4969	18,7112	1,8971	39,7386
<b>24</b>	105,00	40,0	5,00	7,00%	98,70%	3,3604	42,0053	13,6142	40,3757
<b>25</b>	105,00	40,0	5,00	4,00%	76,36%	2,6972	33,7150	7,7096	40,0629

**Fonte:** Autor.

**Figura D-3.** Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1- Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para maximização da produtividade.

**1**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	0.162887	1	0.162887	166.4511	0.000000
(2)F0 (L)	0.055649	1	0.055649	56.8667	0.000001
(3)Fc factor(L)	0.218995	1	0.218995	223.7863	0.000000
(4)Frac (L)	0.120895	1	0.120895	123.5403	0.000000
1L by 3L	0.004830	1	0.004830	4.9357	0.039370
1L by 4L	0.002333	1	0.002333	2.3836	0.140011
2L by 3L	0.001307	1	0.001307	1.3359	0.262872
Error	0.017615	18	0.000979		
Total SS	0.584510	25			

**3**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	0.139541	1	0.139541	18.9816	0.000934
S0 (Q)	0.016692	1	0.016692	2.2706	0.157710
(2)F0 (L)	2.252029	1	2.252029	306.3410	0.000000
F0 (Q)	0.008560	1	0.008560	1.1645	0.301755
(3)Fc factor(L)	2.215967	1	2.215967	301.4355	0.000000
Fc factor(Q)	0.021030	1	0.021030	2.8607	0.116552
(4)Frac (L)	1.285046	1	1.285046	174.8034	0.000000
Frac (Q)	0.011424	1	0.011424	1.5540	0.236329
1L by 3L	0.096805	1	0.096805	13.1682	0.003458
1L by 4L	0.069440	1	0.069440	9.4459	0.009655
2L by 3L	0.067995	1	0.067995	9.2493	0.010250
2L by 4L	0.043385	1	0.043385	5.9016	0.031772
3L by 4L	0.010955	1	0.010955	1.4901	0.245638
Error	0.088217	12	0.007351		
Total SS	6.296090	25			

**2**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	22.7537	1	22.7537	17.4603	0.001082
S0 (Q)	3.1772	1	3.1772	2.4380	0.142431
(2)F0 (L)	71.3050	1	71.3050	54.7167	0.000005
(3)Fc factor(L)	341.2119	1	341.2119	261.8325	0.000000
Fc factor(Q)	4.0174	1	4.0174	3.0828	0.102644
(4)Frac (L)	197.3267	1	197.3267	151.4207	0.000000
Frac (Q)	2.1590	1	2.1590	1.6568	0.220489
1L by 3L	16.0999	1	16.0999	12.3544	0.003804
1L by 4L	11.2008	1	11.2008	8.5950	0.011675
2L by 3L	1.9493	1	1.9493	1.4958	0.243023
2L by 4L	1.6121	1	1.6121	1.2371	0.286180
3L by 4L	2.0839	1	2.0839	1.5991	0.228232
Error	16.9412	13	1.3032		
Total SS	688.3617	25			

**4**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	0.0018	1	0.0018	1.9	0.181557
(2)F0 (L)	81.2011	1	81.2011	85516.0	0.000000
(3)Fc factor(L)	51.1692	1	51.1692	53888.3	0.000000
(4)Frac (L)	146.3321	1	146.3321	154108.0	0.000000
1L by 3L	0.0013	1	0.0013	1.4	0.258545
2L by 3L	0.5161	1	0.5161	543.5	0.000000
2L by 4L	1.5004	1	1.5004	1580.2	0.000000
3L by 4L	1.0242	1	1.0242	1078.7	0.000000
Error	0.0161	17	0.0009		
Total SS	281.7626	25			

Fonte: Autor.

**Figura D-4.** Captura de tela do software STATISTICA das ANOVAs de cada variável de resposta (1- Conversão, 2-Concentração de IBE no vinho, 3-Produtividade dos álcoois IBE, 4-Corrente de vapor do tanque flash) obtidas com o planejamento fatorial DCCR da linhagem modificada para minimização da corrente de vapor.

**1**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	0.079279	1	0.079279	134.2555	0.000000
(2)F0 (L)	0.059447	1	0.059447	100.6717	0.000000
(3)Fc factor(L)	0.118642	1	0.118642	200.9161	0.000000
(4)Frac (L)	0.425941	1	0.425941	721.3144	0.000000
Frac (Q)	0.006595	1	0.006595	11.1685	0.003629
1L by 3L	0.000800	1	0.000800	1.3540	0.259782
3L by 4L	0.003119	1	0.003119	5.2822	0.033743
Error	0.010629	18	0.000591		
Total SS	0.704453	25			

**3**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	0.016302	1	0.016302	3.696	0.075144
(2)F0 (L)	0.855158	1	0.855158	193.859	0.000000
F0 (Q)	0.010844	1	0.010844	2.458	0.139232
(3)Fc factor(L)	1.087106	1	1.087106	246.440	0.000000
(4)Frac (L)	4.709444	1	4.709444	1067.602	0.000000
Frac (Q)	0.111006	1	0.111006	25.164	0.000189
1L by 3L	0.017668	1	0.017668	4.005	0.065134
1L by 4L	0.020070	1	0.020070	4.550	0.051105
2L by 3L	0.025592	1	0.025592	5.802	0.030362
2L by 4L	0.072477	1	0.072477	16.430	0.001185
3L by 4L	0.014087	1	0.014087	3.194	0.095594
Error	0.061757	14	0.004411		
Total SS	6.991320	25			

**2**

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)S0 (L)	2.844	1	2.8438	3.7682	0.070061
(2)F0 (L)	74.463	1	74.4629	98.6669	0.000000
(3)Fc factor(L)	167.833	1	167.8329	222.3867	0.000000
(4)Frac (L)	732.116	1	732.1164	970.0896	0.000000
Frac (Q)	18.345	1	18.3448	24.3078	0.000151
1L by 2L	0.787	1	0.7870	1.0429	0.322352
1L by 3L	3.105	1	3.1051	4.1144	0.059503
1L by 4L	3.536	1	3.5357	4.6849	0.045895
3L by 4L	1.797	1	1.7967	2.3808	0.142382
Error	12.075	16	0.7547		
Total SS	1016.900	25			

**4**

Factor	SS	df	MS	F	p
(2)F0 (L)	23.0131	1	23.0131	20202.8	0.000000
(3)Fc factor(L)	14.2852	1	14.2852	12540.7	0.000000
(4)Frac (L)	206.4651	1	206.4651	181251.7	0.000000
Frac (Q)	0.0031	1	0.0031	2.8	0.114328
2L by 3L	0.1451	1	0.1451	127.4	0.000000
2L by 4L	2.1495	1	2.1495	1887.0	0.000000
3L by 4L	1.3983	1	1.3983	1227.6	0.000000
Error	0.0205	18	0.0011		
Total SS	247.4800	25			

Fonte: Autor.

# Anexo E

## ANÁLISE ENERGÉTICA E ECONÔMICA

Consumo de utilidades nas etapas de pré-tratamento, fermentação e condensação dos vapores:

**Tabela E-1.** Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de pré-tratamento para os distintos cenários.

Utilidade	FV_min	FV_min GMO	Batelada	Batelada GMO	Unidade
Eletricidade	520,21	366,82	520,21	366,82	kW/h
Vapor MP	37,79	26,64	37,79	26,64	ton/h
Vapor BP	0,99	0,70	0,99	0,70	ton/h
Água a 25°C	833,85	587,97	833,85	587,97	ton/h
Solução ácida	0,85	0,60	0,85	0,60	ton/h
Cal hidratado	0,65	0,46	0,65	0,46	ton/h
Água de lavagem	532,11	517,58	532,11	517,58	ton/h
Água adicionada	8,35	0,00	686,08	330,27	ton/h
Enzima	0,53	0,37	0,53	0,37	ton/h
Bagaço (base seca)	71,72	50,57	71,72	50,57	ton/h

Fonte: Autor.

**Tabela E-2.** Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de fermentação para os distintos cenários.

Utilidade	FV_min	FV_min GMO	Unidade
Eletricidade	0,22	0,15	GJ/h
Vapor BP	291,35	159,31	GJ/h

Fonte: Autor.

**Tabela E-3.** Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de condensação dos vapores para os distintos cenários.

Utilidade	FV_min	FV_min GMO	Unidade
Eletricidade	0,81	0,57	GJ/h
Água a 25°C	1,60	1,20	GJ/h
Água a 10°C	300,05	164,91	GJ/h

Fonte: Autor.

No sistema de absorção, a corrente de Água foi aplicado uma parte do resíduo líquido, vinhaça. O consumo de utilidades no sistema de separação dos álcoois:

**Tabela E-4.** Descrição por utilidade da demanda energética da etapa de separação dos álcoois para os distintos cenários.

Utilidade	FV_min	FV_min GMO	Batelada	Batelada GMO	Unidade
Eletricidade	0,02	0,01	0,02	0,02	GJ/h
Vapor MP	30,45	30,30	29,53	29,35	GJ/h
Vapor BP	138,28	107,39	312,74	195,90	GJ/h
Água a 25°C	155,96	127,48	316,16	207,23	GJ/h
Água a 10°C	-	-	0,20	0,19	GJ/h
Etileno glicol	30	30	30	30	ton
Etileno glicol ( <i>Make-up</i> )	138	137	134	133	ton/ano

Fonte: Autor.

Custo de investimento nas etapas de fermentação, condensação dos vapores, absorção e separação dos álcoois:

**Tabela E-5.** Custos de equipamentos no ano de projeto de 2017 estimados pelo método de estimativa por analogia.

Equipamentos	Custo de equipamentos no ano de projeto (\$MMUSD)			
	FV_min	FV_min GMO	Batelada	Batelada GMO
Trocadores de calor <sup>1</sup>	1,56	1,22	1,88	1,37
Compressores <sup>1</sup>	0,19	0,14	0,01	0,01
Bombas <sup>2</sup>	0,03	0,02	0,00	0,00
Agitadores <sup>2</sup>	-	-	1,14	0,63
Reatores <sup>2</sup>	2,18	1,58	18,08	10,09
Tanques flash <sup>2</sup>	1,33	0,97	-	-
Colunas de destilação <sup>3</sup>	5,63	4,65	10,14	7,48
Separadores de fases <sup>3</sup>	3,75	3,75	2,50	2,50

<sup>1</sup>“Matches’ 275 Equipment Cost Estimates.”, [s.d.]

<sup>2</sup>HUMBIRD et al. (2011)

<sup>3</sup>ABDI et al. (2016)

Fonte: Autor.