



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

LARISSA BRAGA DORNELLES

PRODUÇÃO DE AÇÚCARES LIGNOCELULÓSICOS EM BIORREFINARIAS
ANEXAS A FÁBRICAS KRAFT DE CELULOSE DE EUCALIPTO: ANÁLISE
TÉCNICO-ECONÔMICA E METODOLOGIA PARA SELEÇÃO DE MERCADOS

CAMPINAS
2018

LARISSA BRAGA DONELLES

PRODUÇÃO DE AÇÚCARES LIGNOCELULÓSICOS EM BIORREFINARIAS
ANEXAS A FÁBRICAS KRAFT DE CELULOSE DE EUCALIPTO: ANÁLISE
TÉCNICO-ECONÔMICA E METODOLOGIA PARA SELEÇÃO DE MERCADOS

*Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestra, na
área de engenharia química*

Orientador: Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
LARISSA BRAGA DORNELLES, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. ADRIANO PINTO MARIANO

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/19614-7

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8418-303X>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

D735p Dornelles, Larissa Braga, 1991-
Produção de açúcares lignocelulósicos em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto: análise técnico-econômica e metodologia para seleção de mercados / Larissa Braga Dornelles. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

1. Açúcar. 2. Conversão de biomassa. 3. Biorrefinaria. 4. Eucalipto. 5. Projeto - Metodologia. I. Mariano, Adriano Pinto, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Lignocellulosic sugar production in biorefineries attached to kraft mills eucalyptus pulp: technical and economic analysis and methodology for selection of markets

Palavras-chave em inglês:

Sugar

Conversion of biomass

Eucalyptus

Project - Methodology

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Adriano Pinto Mariano [Orientador]

Rubens Maciel Filho

Alexandre Rodrigues Tôrres

Data de defesa: 12-11-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Larissa Braga Dornelles e aprovada em 12 de novembro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano (Orientador)

Dr. Rubens Maciel Filho

Dr. Alexandre Rodrigues Tôrres

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Faculdade de Engenharia Química pela infraestrutura, corpo docente e demais funcionários. Agradeço a CAPES e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, processo n°: 2016/19614-7.

Agradeço meu orientador, sem o qual a elaboração deste trabalho não seria possível. Agradeço ao conhecimento transmitido, a orientação e a oportunidade.

Agradeço a todos os professores que me transmitiram conhecimento e inspiração e contribuíram para minha caminhada.

Agradeço pela amizade e conhecimento compartilhado de todos os meus colegas do LOPCA e LSOPQ, em especial Nayara Carvalho, Daniel Assumpção, Jean Felipe e Ingrid Motta e Ercília Regina.

Agradeço ao Guilherme Pereira pelo apoio, companheirismo e inspiração.

Agradeço à minha família, meus pais (inclusive os “postiços”), meus avós e tios, especialmente ao meu pai que sempre me apoiou.

RESUMO

Seguindo a tendência global de transformação do setor florestal, os produtores de celulose no Brasil estão interessados em expandir seus negócios para a bio-economia. Os pontos de entrada são variados e entre opções de produtos e processos que podem ser integradas às usinas kraft de celulose, as que são baseadas na plataforma de açúcares são promissoras. Nesta plataforma, os tratamentos físico-químicos e enzimáticos convertem biomassa em açúcares e lignina. Os açúcares são usados para produzir produtos químicos e combustíveis e a lignina pode ser usada para fins energéticos ou convertida em produtos. Desta forma, a principal questão abordada nesta pesquisa é se biorrefinarias anexadas a fábricas de celulose podem ofertar açúcares lignocelulósicos para combustíveis e produção química, como um investimento atraente.

Foram elaborados cenários com diferentes fontes de biomassa além da madeira de eucalipto convencional, como o eucalipto de curta rotação (floresta energética) e culturas energéticas de cana, utilizando diferentes tecnologias de pré-tratamento (organosolv e explosão a vapor). Baseado na análise técnico-econômica gerada, o melhor resultado foi tecnologia organosolv com eucalipto e venda de lignina organosolv, porque a lignina é um subproduto com potencial de alto valor agregado (preço mínimo de venda do açúcar, PMV de 75 USD/t). Sem considerar venda de lignina, o PMV do eucalipto e organosolv é de 326 USD/t e o melhor resultado é explosão a vapor com cana-energia (PMV de 192 USD/t) por se tratar de uma tecnologia e matéria-prima econômicas. O PMV dos cenários variou de 75 a 326 USD/t, enquanto que a média do preço do açúcar cristal no Brasil é de 216 USD/t. A concentração da corrente de produto é de 90 a 180 g/L.

Por fim, foi elaborada uma metodologia para seleção de mercados promissores que utilizam açúcares como matéria-prima. Foram abordados aspectos financeiros, tecnológicos e de mercado. Foram selecionados ácido succínico, ácido levulínico, ácido láctico e butanol para validação da ferramenta. O ácido láctico e butanol, segundo parâmetros e pesos adotados, foram os mais cotados para implementação de uma biorrefinaria. Apesar disso, a metodologia apresentou que todos os produtos analisados possuem grande expectativa e possibilidade de crescimento quando utilizadas rotas de produção a partir de açúcares.

Palavras-chave: açúcares lignocelulósicos, biorrefinaria florestal, eucalipto, análise técnico-econômica, metodologia de projeto.

ABSTRACT

Following the global trend of transformation of the forest sector, pulp producers in Brazil are interested in expanding their business to the bio-economy. Entry points are varied and among several processes and product options that can be integrated into kraft pulp mills, those based on the sugar's platform are promising. In this platform, physicochemical and enzymatic treatments convert biomass to sugars and lignin. The sugars are used to produce chemicals and fuels and the lignin can be used for energy purposes or converted into products. As such, the main question addressed in this research is whether biorefineries annexed to pulp mills can offer affordable lignocellulosic sugars for fuels and chemical production while keeping the investment attractive.

Scenarios were elaborated using different biomass sources besides conventional eucalyptus, such as short rotation eucalyptus (energy forestry) and energy cane, using different technologies of pre-treatment (steam explosion and organosolv). Based on the generated technical-economic analysis, the best result achieved was using organosolv as pre-treatment with eucalyptus and selling the lignin – because it is a sub product with potential added value (minimum selling price of sugars or MSP of 75 USD/t). Without considering selling lignin, the MSP of eucalyptus and organosolv is 326 USD/t and the best result was using steam explosion as pretreatment with energy cane (MSP: 192 USD/t), because of its cheaper technology and raw material. The MSP of the scenarios ranged from 75 to 326 USD/t while the average price for crystal sugar in Brazil is 216 USD/t. The product stream concentration is 90-180 g/L.

Lastly, we elaborate a methodology to select promising markets for sugar as raw material. Financial, technologic and market aspects were taken into consideration. The selection of product included succinic acid, levulinic acid, lactic acid, and n-butanol to validate the tool. Lactic acid and n-butanol were the most suited to implement a biorefinery, according to the parameters and its weights given. Despite this, the methodology showed that all the analyzed products have great potential and possibility of growth using production routes based on sugars.

Keywords: lignocellulosic sugars, forest biorefinery, eucalyptus, technical and economic analysis, design methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cadeia de valor da opção de biorrefinaria baseada na plataforma dos açúcares	14
Figura 2 – Principais aplicações dos materiais lignocelulósicos na indústria	19
Figura 3 – Comparação entre Cana-energia e Cana-de-açúcar convencional	21
Figura 4 – Quantidade de cortes e produtividade em cana-de-açúcar convencional e cana-energia	22
Figura 5 – Área de árvores plantadas em milhões de hectares.....	23
Figura 6 – Produção e rotação média de árvores no Brasil versus outros importantes players mundiais	24
Figura 7 – Aumento do custo de produção de madeira versus inflação brasileira (IPCA)	24
Figura 8 – Histórico da indústria florestal brasileira	28
Figura 9 – Produção global de papel e celulose e participação brasileira, em 2010 (em milhões de toneladas).....	30
Figura 10 – Esquema resumido de processo kraft.....	33
Figura 11 – Fluxograma produção de açúcares lignocelulósicos	34
Figura 12 – Vias de obtenção de açúcares e rotas de conversão	36
Figura 13 – Estrutura química da celulose	40
Figura 14 – Esquema do valor presente líquido	43
Figura 15 – Representação esquemática da metodologia de trabalho a ser empregada para atender ao objetivo específico 1	53
Figura 16 – Fluxograma indústria kraft.....	54
Figura 17 – Integração entre usina kraft e biorrefinaria.....	54
Figura 18 – Fluxograma do cenário de organosolv com eucalipto ou floresta energética de eucalipto	57
Figura 19 – Fluxograma cenário explosão a vapor para eucalipto e floresta energética de eucalipto	58
Figura 20 – Fluxograma da biorrefinaria alimentada com cana-energia e pré-tratamento (a) organosolv e (b) explosão a vapor.....	60
Figura 21 – Representação esquemática da metodologia de trabalho a ser empregada para atender ao objetivo específico 2.	65
Figura 22 – Preço mínimo de venda para os seis cenários	72
Figura 23 – Valores de CAPEX e OPEX para os seis cenários	75
Figura 24 – Decomposição detalhada do OPEX	76
Figura 25 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto com venda de lignina ..	81

Figura 26 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + cana-energia	81
Figura 27 – Análise de risco: valor presente líquido dos cenários	83
Figura 28 – Matriz para metodologia de mercado	88
Figura 29 – Função de distribuição do preço do eucalipto (em USD por tonelada seca)	101
Figura 30 – Função de distribuição do preço da floresta energética (em USD por tonelada seca)	101
Figura 31 – Função de distribuição do preço da cana-energia (em USD por tonelada).....	102
Figura 32 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto	103
Figura 33 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + floresta energética.....	104
Figura 34 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + cana-energia.....	104
Figura 35 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto com venda de lignina	105
Figura 36 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + floresta energética com venda de lignina.....	105
Figura 37 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + cana-energia com venda de lignina	106
Figura 38 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + eucalipto	106
Figura 39 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + floresta energética	107
Figura 40 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + cana-energia	107
Figura 41 – VPL organosolv e eucalipto.....	108
Figura 42 – VPL organosolv e floresta energética	109
Figura 43 – VPL organosolv e cana-energia	109
Figura 44 – VPL organosolv e eucalipto com venda de lignina.....	110
Figura 45 – VPL organosolv e floresta energética com venda de lignina.....	110
Figura 46 – VPL organosolv e cana-energia com venda de lignina.....	111
Figura 47 – VPL explosão a vapor e eucalipto	111
Figura 48 – VPL explosão a vapor e floresta energética.....	112
Figura 49 – VPL explosão a vapor e cana-energia.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais biomassas lignocelulósicas e sua composição mássica seca média em porcentagem	18
Tabela 2 – Composição da Cana-energia e da cana convencional	22
Tabela 3 – Composição mássica do eucalipto e do pinus	25
Tabela 4 – P-valor ¹ da composição química e de elementos em relação à idade do eucalipto ...	26
Tabela 5 – P valor das propriedades físicas e térmicas em relação à idade do eucalipto.	27
Tabela 6 – Valores médios das propriedades físicas e térmicas do eucalipto por idade	27
Tabela 7 – Tipos de pré-tratamento, vantagens e desvantagens.....	38
Tabela 8 – Exemplo de fluxo de caixa de um projeto	42
Tabela 9 – Característica e composição de eucalipto, floresta energética e cana-energia.	55
Tabela 10 – Parâmetros da análise econômica.....	61
Tabela 11 – Preço das matérias-primas e insumos.....	62
Tabela 12 – Função de distribuição variáveis econômicas	63
Tabela 13 – Função de distribuição variáveis operacionais.....	64
Tabela 15 – Classificação e peso para metodologia de seleção de melhor processo para uso de xarope de açúcar.....	68
Tabela 16 – PMV em outras variações dos cenários.....	72
Tabela 17 – Preço mínimo de venda da lignina organosolv (TIR=10%).....	74
Tabela 18 – Variação da energia elétrica excedente em relação à indústria kraft operando de forma autônoma (19 MW).....	78
Tabela 19 – Concentração dos açúcares.....	79
Tabela 20 – Vazão e composição da corrente de produto	79
Tabela 21 – Análise de candidatos promissores em biorrefinaria na plataforma de açúcares. ...	85
Tabela 22 – Resultado final da metodologia para escolha do produto.....	87

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3.	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Setor florestal.....	18
3.1.1.	Cana-energia.....	19
3.1.2.	Floresta de eucalipto.....	23
3.1.2.1.	Floresta energética de eucalipto	25
3.2	Setor florestal	28
3.2.1.	Indústria de papel e celulose	29
3.2.1.1.	Processo produtivo	30
3.2.2.1.1.	Processo kraft	31
3.3.	Açúcares lignocelulósicos.....	34
3.3.1	Produção de açúcares lignocelulósicos	34
3.4	Técnicas de pré-tratamento.....	37
3.4.1.	Organosolv	39
3.4.2.	Explosão a vapor	39
3.5.	Hidrólise enzimática.....	40
3.6.	Análise econômica	41
3.7	Estado da arte	44
3.7.1.	Integração de processos.....	47
3.7.2.	Produção de açúcares lignocelulósicos	48
3.7.3.	Avaliação de mercados.....	49
4.	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	51

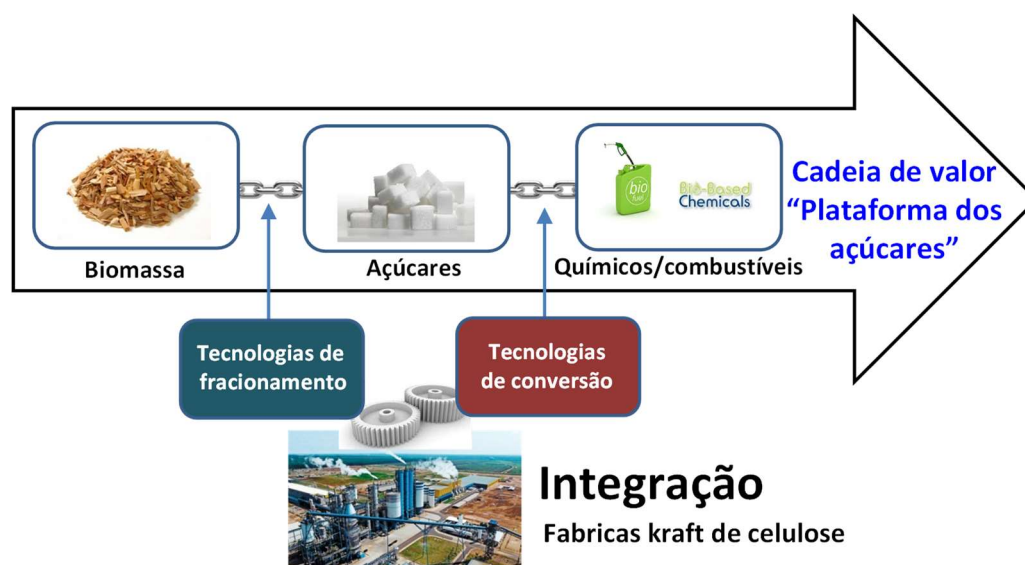
4.1. Avaliação técnico-econômica da produção de açúcares lignocelulósicos em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto (objetivo específico 1)...	51
4.1.1. Design dos cenários de biorrefinaria	53
4.1.1.1. Integração entre biorrefinaria e indústria kraft.....	53
4.1.1.2. Principais diferenças e semelhanças entre matérias-primas	54
4.1.1.3. Cenário organosolv com eucalipto e floresta energética de eucalipto.....	55
4.1.1.4. Cenário explosão a vapor com eucalipto e floresta energética de eucalipto	57
4.1.1.5. Particularidades da Cana-energia	58
4.1.2. Parâmetros da análise econômica.....	60
4.1.3. Análise de risco	62
4.2. Metodologia para seleção de mercados para açúcares lignocelulósicos produzidos em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto (objetivo específico 2)	64
4.2.1 Seleção dos parâmetros	65
4.3 Premissas.....	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1 Estrutura de CAPEX e OPEX	74
5.2 Dados da corrente de produto	78
5.3 Análise de risco	80
5.4 Ferramenta para seleção de mercados	83
6. CONCLUSÃO	89
6.1 Trabalhos futuros	90
REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA	91
APÊNDICE 1	101
APÊNDICE 2	103
APÊNDICE 3	108
ANEXO 1	113

1. INTRODUÇÃO

Seguindo uma tendência mundial de reestruturação do setor de celulose, no Brasil empresas produtoras de celulose de eucalipto como a Fibria e a Suzano estão interessadas na expansão dos seus negócios com a produção de novos produtos de origem renovável. Por exemplo, em 2012 a Fibria anunciou a aquisição de parte da empresa canadense Ensyn detentora de tecnologia para a produção de óleo de pirólise e planeja a instalação de plantas de pirólise anexas às suas unidades fabris (FONTES, 2013). Mais recentemente, a Fibria também adquiriu a empresa canadense Lignol, cuja tecnologia de fracionamento de biomassa do tipo organosolv permite a produção de açúcares lignocelulósicos e lignina de alta pureza (FIBRIA, 2015). De maneira geral, nos últimos anos o setor de celulose vem dando claros sinais que no médio prazo (10-15 anos) produtos de biorrefinaria terão um peso importante em suas receitas (COLLARES, 2015; MARIANO, 2015a).

As opções de produto e processo possíveis de serem integradas às usinas kraft de celulose são diversas. Entre estas, há aquelas baseadas na plataforma dos açúcares, ou seja, a produção de açúcares da biomassa (p.ex. cavacos de madeira, resíduos florestais, ou mesmo outras culturas) por tratamentos enzimáticos e/ou físico-químico com fermentação dos açúcares gerados. Nessa plataforma destacam-se produtos como ácidos orgânicos, biocombustíveis convencionais e de alta densidade energética como o butanol (E4TECH; RE-CORD; WUR, 2015). Olhando para essa plataforma, do ponto de vista de uma empresa de celulose, uma decisão importante a ser tomada diz respeito à escolha do ponto de entrada nessa cadeia de valor (Figura 1). Uma possibilidade é investir na etapa de fracionamento da biomassa e ter como produtos açúcares lignocelulósicos e lignina. Estes poderiam ser vendidos para clientes estabelecidos na própria área da fábrica (“*on-site*”) ou serem enviados para clientes externos, mas próximos; de preferência, com contratos a longo prazo para dividir o risco tecnológico e de mercado. A escolha para avaliação do açúcar como produto final neste projeto, em vez de outro com maior valor agregado, se deu pelo motivo que empresas de celulose já tem o domínio (“*know-how*”) de uma tecnologia de fracionamento – o próprio cozimento da madeira para a produção de polpa celulósica – e poderia ser um negócio de menor risco tecnológico para essas empresas produzirem os açúcares e firmar parcerias ou contratos com empresas que detenham a tecnologia para convertê-los.

Figura 1 – Cadeia de valor da opção de biorrefinaria baseada na plataforma dos açúcares



Uma segunda opção seria a empresa de celulose avançar na cadeia de valor e também investir na tecnologia de conversão dos açúcares. Nesse caso, o investimento poderia ser feito mediante licenciamento de uma tecnologia ou um investimento em conjunto com o cliente, cuja planta poderia ser construída na área da fábrica. Em ambas as opções, a instalação da biorrefinaria na fábrica kraft de celulose seria beneficiada pela integração da cadeia de suprimento de biomassa e a integração energética entre a fábrica kraft e o novo processo. É importante ressaltar que as fábricas de celulose brasileiras em grande parte são modernas e por isso são energeticamente autossuficientes e exportadoras de energia elétrica, com uma matriz “limpa” (p. ex., resíduos florestais e rejeitos de produção) e consumo reduzido de combustíveis fósseis (ainda é necessário consumo de gás natural no forno de cal). Essas são condições apropriadas para a instalação de um novo processo e por isso o forte potencial de transformação de plantas kraft em biorrefinarias (MARIANO, 2015a).

Contudo, apesar dessas condições técnicas favoráveis e do interesse estratégico das empresas em investir em biorrefinaria, algumas questões críticas devem ser analisadas para se garantir a sustentabilidade do novo investimento no longo prazo. Por exemplo, mediante a potencial concorrência com o setor da cana-de-açúcar, é possível a produção economicamente viável e competitiva de açúcares lignocelulósicos em fábricas kraft de celulose? A competitividade do açúcar derivado do eucalipto seguramente é dependente de como a lignina será valorizada (energia ou novo produto).

No entanto, as tecnologias e mercados de açúcares e lignina avançam em velocidades diferentes. Com isso, quais estratégias de investimento em biorrefinaria (em fases) ofereceriam a melhor combinação entre o desenvolvimento tecnológico e criação/crescimento de mercados de açúcares e do coproduto lignina? Além disso, com o objetivo de não aumentar a competição pelo eucalipto, utilizado na produção de polpa celulósica, qual seria o impacto no preço mínimo de venda dos açúcares se estes fossem produzidos a partir de fontes alternativas de biomassa como florestas energéticas de eucalipto e a cana-energia? Finalmente, mediante o fato das empresas de celulose não terem experiência de atuação nos novos mercados de biorrefinaria, como encontrar de maneira sistemática as melhores oportunidades de mercados (incluindo parceiros) para os açúcares lignocelulósicos em plantas kraft de celulose?

Em face dessas questões, este trabalho visa testar configurações (matéria-prima e tecnologia de fracionamento) e estratégias de implantação de uma biorrefinaria para verificar se a produção de açúcares lignocelulósicos em fábricas kraft de celulose pode ser um negócio economicamente viável e competitivo. Esses testes serão realizados mediante estudos de projeto e análise técnico-econômica da biorrefinaria proposta, bem como o desenvolvimento de uma metodologia para auxiliar a seleção sistemática dos mercados mais promissores para açúcares lignocelulósicos.

A competitividade dos açúcares lignocelulósicos está atrelada ao preço da biomassa, aos custos de investimento, principalmente da etapa de pré-tratamento, aos custos operacionais relacionados à hidrólise enzimática da celulose e ao consumo energético de vapor no pré-tratamento (DIAS *et al.*, 2012). Outro fator que seguramente é crítico, é a valorização da lignina além do valor energético. Usinas de cana-de-açúcar têm forte necessidade da utilização da lignina para a geração de energia, de modo a disponibilizar uma maior quantidade de bagaço para uma possível produção de açúcares lignocelulósicos. Enquanto isso, fábricas kraft de celulose normalmente já possuem excesso de energia (vapor e energia elétrica). Essa energia em excesso ao mesmo tempo permitirá a comercialização da lignina bem como será um fator de restrição para a escala da biorrefinaria.

Para atacar o desafio do impacto econômico da tecnologia de pré-tratamento, este projeto avaliará duas tecnologias de grande interesse para o setor de celulose. A primeira opção será o método físico-químico de explosão a vapor. Nessa tecnologia, a biomassa

triturada é submetida a uma alta pressão de vapor saturado, seguido de rápido decaimento da pressão; em consequência, ocorre uma descompressão explosiva (SUN; CHENG, 2002). Essa é uma tecnologia que já atingiu escala comercial e um dos fornecedores é a empresa Andritz (ANDRITZ, 2012). Essa empresa é um dos principais fornecedores globais de equipamentos da indústria de celulose e por isso esse setor deposita forte confiança nessa tecnologia. A segunda opção tecnológica de pré-tratamento é baseada no processo organosolv (tratamento com solventes orgânicos), que ainda se encontra em desenvolvimento. O foco nessa tecnologia decorre do fato da principal produtora de celulose brasileira, a Fibria, ter adquirido esse tipo de tecnologia, como mencionado anteriormente. Isso demonstra o interesse do setor por esse tipo de tecnologia, e a diferença entre as duas tecnologias e respectivos impactos na viabilidade econômica dos açúcares será explorada nesse projeto. Além disso, o organosolv possibilita a obtenção de lignina com alta pureza.

Com relação ao preço da biomassa, ao se considerar a produção do açúcar a partir do eucalipto, haverá aumento da disputa por essa matéria prima, e provavelmente haverá aumento de preços. Levando em consideração esse fator, nesse projeto também se avaliará o uso de matérias primas que são novas para o setor de celulose. A primeira será a floresta energética de eucalipto. Este manejo das florestas baseado em menor espaçamento entre as árvores e tempo menor de colheita, permite maior produtividade por hectare. Contudo a madeira jovem resultante não é adequada para a produção de celulose. Empresas do setor tem avaliado esse manejo principalmente com o objetivo de aumentar a cogeração de energia elétrica nas fábricas (REZENDE, 2016). A segunda matéria-prima será a cana-energia. Fundamentalmente, essa variedade de cana tem sido desenvolvida para o setor sucroenergético (MILANEZ *et al.*, 2015) e dessa forma, esse projeto também almeja explorar sinergias entre os setores da cana e do eucalipto.

Por fim, também há o desafio de que atualmente não existem mercados para açúcares lignocelulósicos. Isto implica na falta de modelos de negócios concretos para se espelhar e por isso a dificuldade na criação de uma ferramenta de seleção de mercados como aqui proposta. Contudo, também justifica a importância da pesquisa, tanto para contribuição da área de biorrefinaria, como para novos produtos químicos. Esta dificuldade deve ser atacada com critérios de decisão financeiros e de risco técnico e econômico, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Diante da hipótese a ser verificada e das questões que motivam essa pesquisa, o objetivo principal dessa pesquisa de mestrado é propor e avaliar técnica e economicamente opções de projetos conceituais e estratégias de biorrefinarias para a produção de açúcares lignocelulósicos em fábricas kraft de celulose de eucalipto. É também objetivo deste trabalho desenvolver uma metodologia para seleção sistemática de mercados para os açúcares lignocelulósicos.

2.2 Objetivos Específicos

Para se atingir o objetivo geral deste trabalho, serão executados os objetivos específicos listados a seguir.

- **Objetivo específico 1:** avaliação técnico-econômica de diferentes cenários de projetos conceituais da biorrefinaria proposta, com foco em: (i) três tipos de biomassa (eucalipto convencional, florestas energéticas de eucalipto, cana-energia), (ii) duas tecnologias de fracionamento (organosolv e explosão a vapor), (iii) eficiência energética, (iv) estratégias para valorização do coproduto lignina.
- **Objetivo específico 2:** desenvolvimento de uma metodologia que permita a seleção sistemática de mercados para açúcares lignocelulósicos levando em conta fatores críticos como rendimento da fermentação, capacidade de conversão de açúcares C5 (p.ex., xilose), investimento e custo, geração de subprodutos, tamanho e projeção de crescimento do mercado, e fatores associados à cadeia de suprimento.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Setor florestal

Biomassa lignocelulósica são materiais fibrosos de origem vegetal compostos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Celulose é o principal componente da parede celular da biomassa vegetal e é um polímero linear de alta massa molecular formado principalmente por glicose ($C_6H_{12}O_6$). Hemicelulose são polissacarídeos, constituído de vários tipos de unidades de açúcares, por exemplo, D-xilose (principal constituinte), D-glicose, D-manose, D-galactose, etc. A lignina é um polímero amorfo responsável por garantir firmeza e rigidez à parede celular da planta. Na Tabela 1 estão listadas as principais biomassas lignocelulósicas e sua faixa média de composição mássica em porcentagem (CASTRO, 2009).

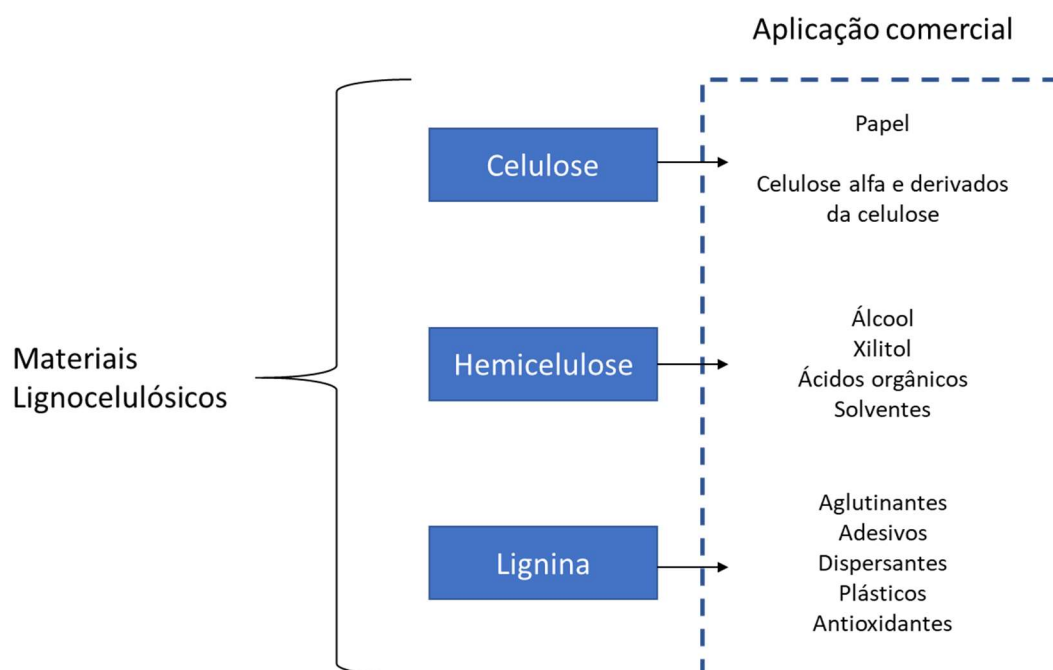
Tabela 1 – Principais biomassas lignocelulósicas e sua composição mássica seca média em porcentagem

Constituintes	Madeira dura eucalipto	Madeira mole pinus	Bagaço de cana	Palha de milho
Celulose	34 – 48	40 – 45	30 – 39	45
Hemicelulose	20 – 25	10 – 13	24 – 30	35
Lignina	20 – 29	26 – 34	18 – 22	15
Cinzas	0,3 – 1,2	0,2 – 0,8	1 – 4	45
Comprimento da fibra (mm)	0,7 – 1,6	2,7 – 3,6	1,0 – 2,0	-
Diâmetro da fibra (mm)	20 – 40	32 – 43	14 – 28	-

Fonte: CASTRO (2009)

Até o presente momento, o produto de maior interesse da biomassa lignocelulósica na indústria é a celulose, matéria-prima para produção de papel e também açúcares lignocelulósicos, que por via fermentativa podem ser convertidos em etanol 2G e outros compostos químicos. Contudo, a hemicelulose e a lignina também podem apresentar diversas aplicações na indústria (Figura 2).

Figura 2 – Principais aplicações dos materiais lignocelulósicos na indústria



Adaptado de CASTRO (2009)

Para qualquer aplicação destes materiais na indústria, é necessário realizar a solubilização ou fragmentação da lignina, que está associada de forma rígida a celulose e a hemicelulose. Este processo pode ser mecânico, químico, biotecnológico ou físico. O tipo mais adequado varia de acordo com o material que se deseja obter e o seu fim.

Neste projeto, as biomassas avaliadas serão cana-energia, eucalipto e floresta energética de eucalipto. Eucalipto convencional porque já está presente na indústria de celulose. Cana-energia e floresta energética são matérias novas para este tipo de indústria. Contudo, a cana-energia tem sido estudada com forte interesse para produção de etanol 2G (etanol proveniente dos açúcares lignocelulósicos). A floresta energética consiste no próprio eucalipto colhido jovem, cerca de 2 a 3 anos de idade, enquanto o maduro é colhido aos 7 anos. O tipo de manejo é diferente da criação do eucalipto adulto, mas é uma alternativa interessante dado que a maior parte das indústrias de celulose são proprietárias de fazendas de eucalipto. Então a rotação menor poderia ocupar um espaço mais reduzido na fazenda com a mesma produtividade de eucalipto comum.

3.1.1. Cana-energia

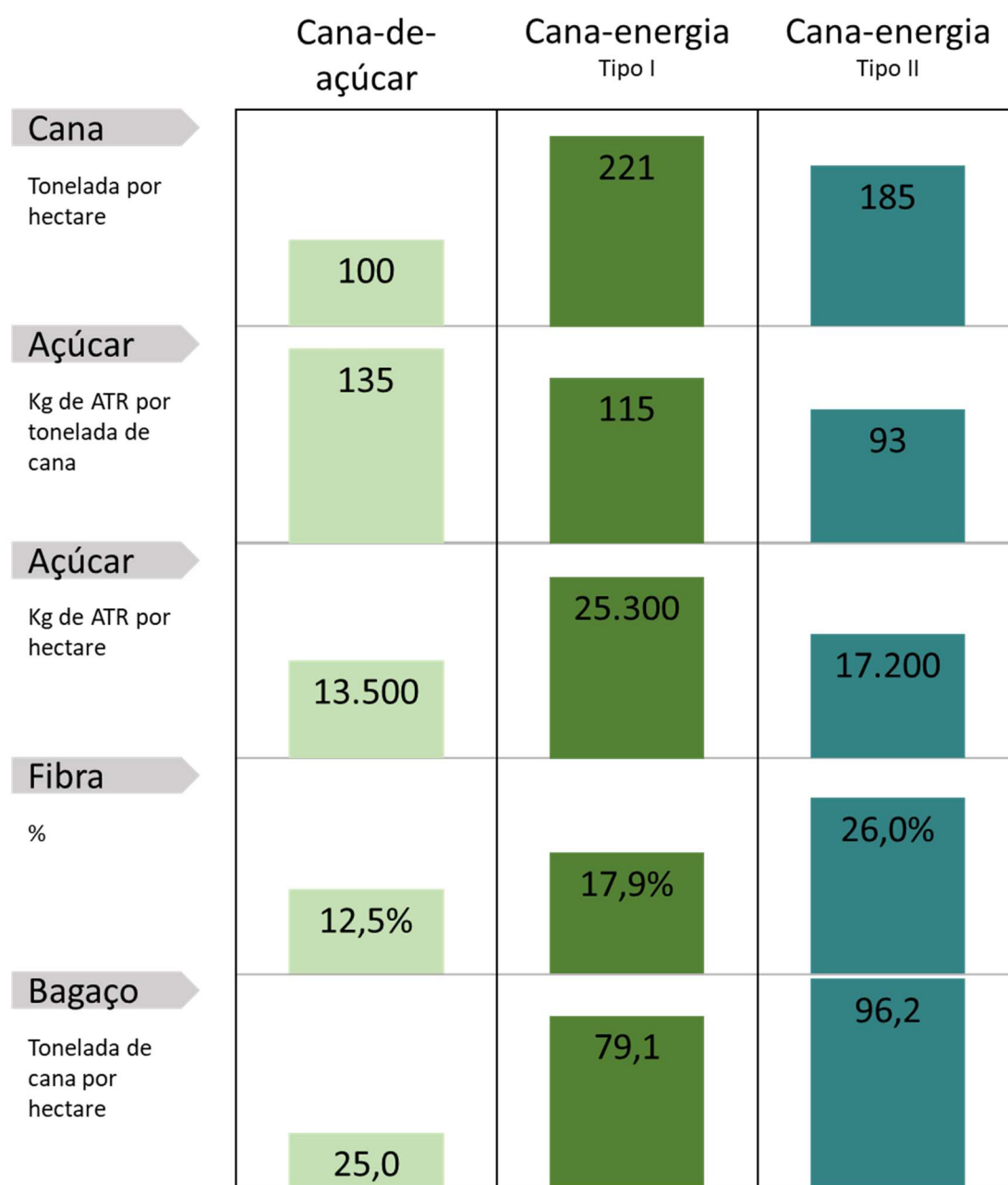
A cana-de-açúcar hoje largamente plantada no Brasil é fruto do cruzamento de

várias espécies, mas, predominantemente da *Saccharum officinarum*, que possui grande quantidade de açúcar e pouca quantidade de fibra. Com a evolução do cenário de biocombustíveis e etanol 2G, hoje tem se discutido muito o emprego de biomassas mais fibrosas, como é o exemplo da cana-energia, uma qualidade de cana mais fibrosa e com maior produtividade no campo. Ela também é fruto do cruzamento de várias espécies, com predominância do tipo *Saccharum spontaneum* (MARIANO, 2015b). Além disso, como não há preocupação com a qualidade do seu açúcar é possível produzi-la na entressafra (MILANEZ *et al.*, 2015).

Na Figura 3 é apresentada uma comparação entre a Cana-energia tipo I e II e a cana-de-açúcar, em termos de produtividade no campo, quantidade de açúcar (açúcar total recuperado ou ATR) por quantidade de cana, por hectare e porcentagem de fibra. É possível verificar que, a cana-energia perde apenas em quantidade de açúcar por tonelada de cana. No entanto, quando se trata de quantidade de açúcar por hectare ela mostra resultados superiores, 17.200 ou 25.300 kg contra 13.500 kg da cana convencional, devido à sua produtividade no campo ser maior (85 a 120%) (MARIANO, 2015b).

A cana-energia tipo I tem um nível mais alto de açúcar (acima de 15%), por isso é desenvolvida principalmente para interessados na produção de etanol 2G. Enquanto a cana-energia tipo II possui baixa porcentagem de açúcar (menor que 6%), então é mais recomendada como biomassa para geração energia elétrica (MARIANO, 2015b; SIFAEG, 2014).

Figura 3 – Comparação entre Cana-energia e Cana-de-açúcar convencional



Adaptado de <https://www.novacana.com.br>

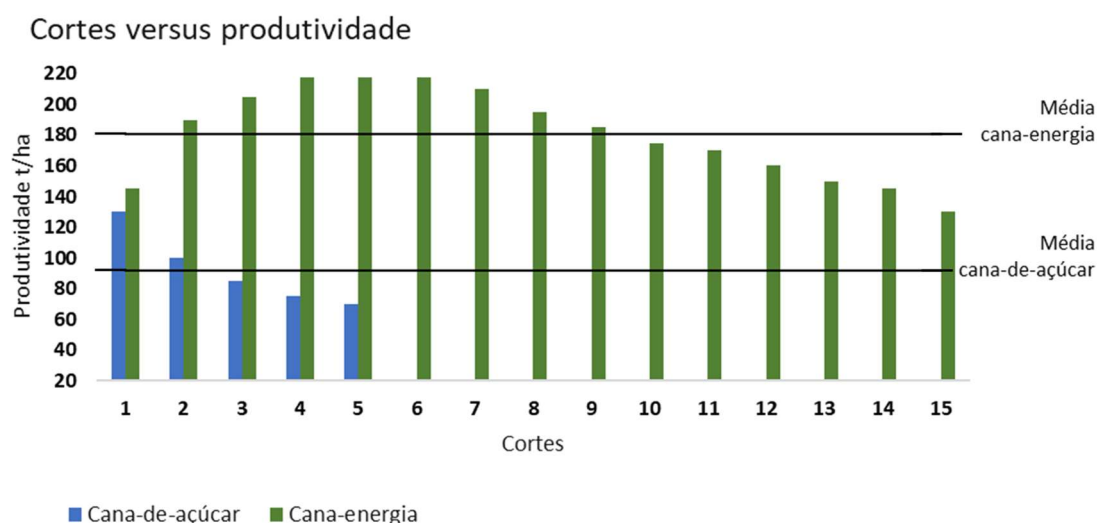
Este conjunto de vantagens da cana-energia é fruto dela pertencer a família de plantas rizomáticas, assim como a grama e o bambu. Rizoma é um tipo de caule horizontal subterrâneo repleto de gemas (brotos de plantas) com numerosas ramificações. Esse órgão permite uma absorção muito maior de nutrientes e também que as plantas brotem mais rápido e mais próximas uma das outras. A cana-de-açúcar selvagem também possuía esta característica, no cruzamento genético ela foi desprezada em virtude de outras (como por exemplo, maior teor de açúcar) então se

perdeu ao longo do desenvolvimento da cana que hoje se utiliza na indústria sucroalcooleira (MARIANO, 2015b).

Outra vantagem dos rizomas é possibilitar que, quanto maior a quantidade de cortes, maior seja a produtividade da cana-energia, até o quinto ou sexto corte, diferente da cana comum que perde produtividade a cada corte (Figura 4).

A cana-energia é cerca de 68% mais fibrosa que a cana convencional (Tabela 2). Em contrapartida, tem apenas 57% da sacarose contida na cana convencional, embora tenha uma quantidade maior de açúcares redutores (glicose e frutose).

Figura 4 – Quantidade de cortes e produtividade em cana-de-açúcar convencional e cana-energia



Adaptado de <https://www.novacana.com.br> apud Granbio

Tabela 2 – Composição da Cana-energia e da cana convencional

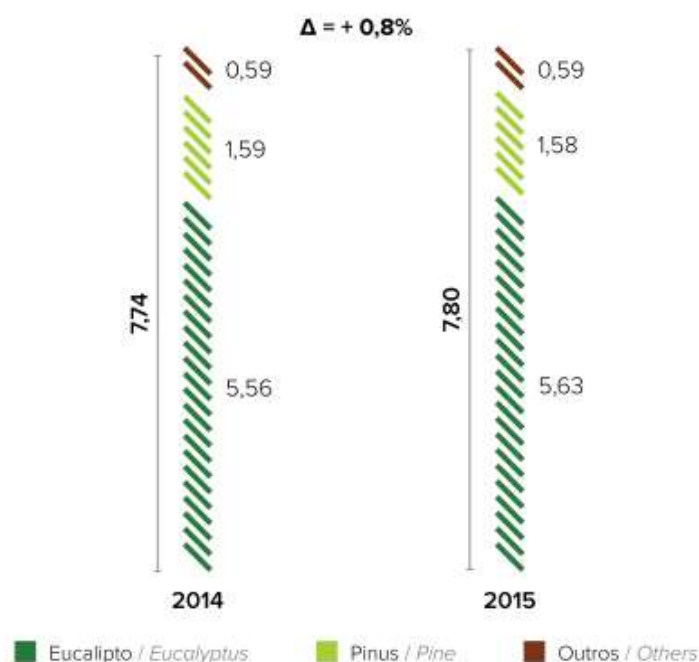
Componente	Biomassa	
	Cana-energia	Colmos cana convencional
Água	66,8	70,3
Sacarose	8,1	14
Glicose/frutose	2,5	0,6
Fibras	21,3	12,7
• Celulose	10,0	6,0
• Hemicelulose	5,9	3,5
• Lignina	5,4	3,2
Outros	1,3	2,4

Fonte: MILANEZ *et al.* (2015)

3.1.2. Floresta de eucalipto

No Brasil, as plantações florestais de maior destaque são de eucalipto e pinus. Há também outras espécies, como acácia, paricá, araucária, seringueira e outras, mas juntas representam menos de 10% do total de árvores plantadas (AGROICONE, 2015). Em 2015, a área destinada à plantação de eucalipto correspondeu a 72% da área total de árvores plantadas (Figura 5) e, nos últimos cinco anos, o seu crescimento foi de 2,8% a.a. (IBA, 2016).

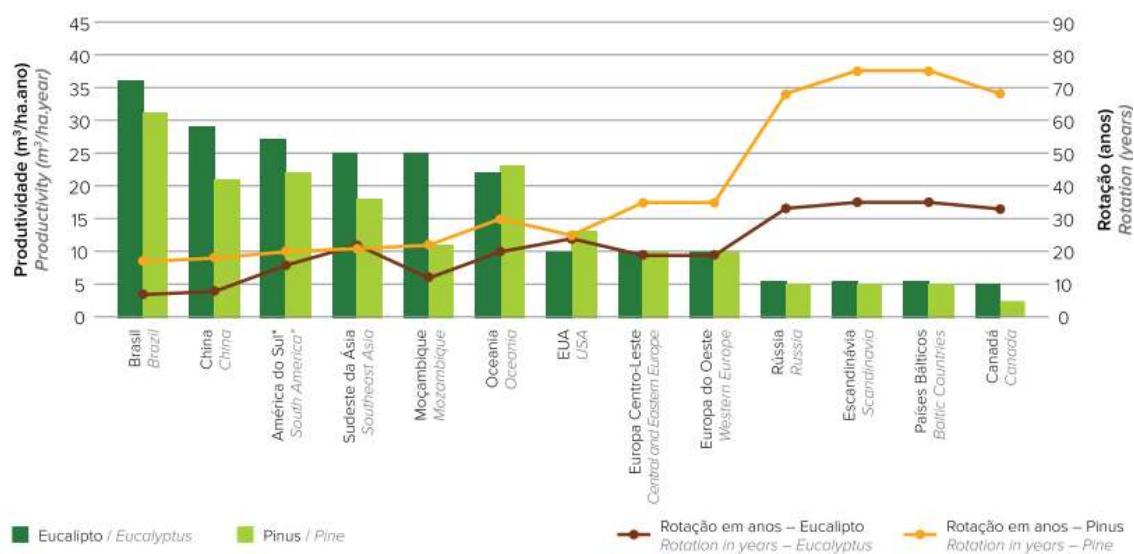
Figura 5 – Área de árvores plantadas em milhões de hectares



Fonte: IBA (2016)

O Brasil é o país com maior produtividade florestal do mundo com média de 35 a 40 m³/ha.ano para o eucalipto (Figura 6) e isso se deve a fatores como clima, solo, matéria-prima de alta qualidade, planejamento e manejo da área florestal e mão de obra altamente qualificada.

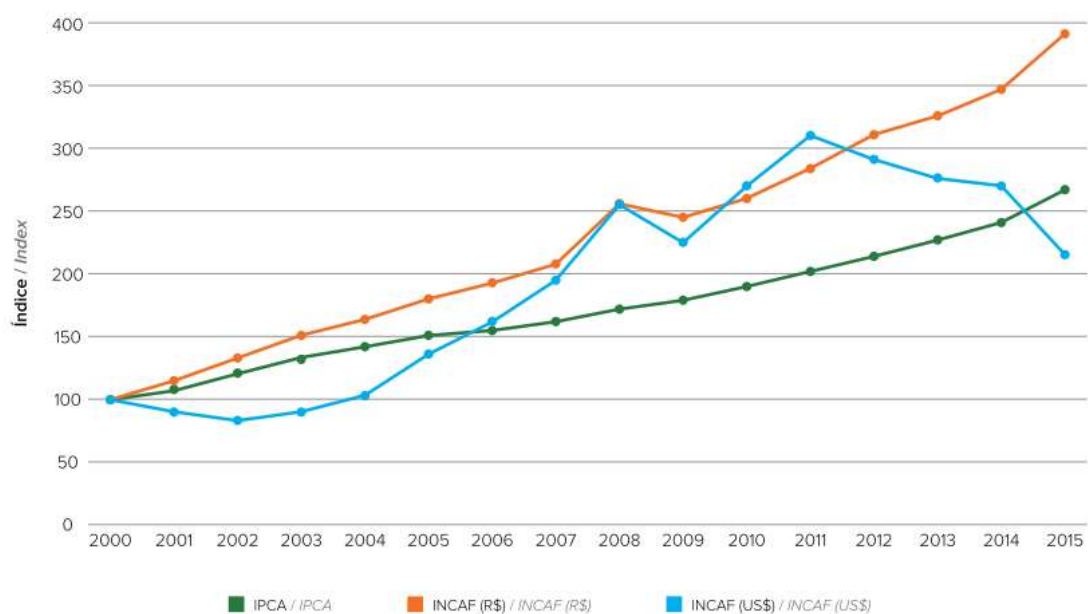
Figura 6 – Produção e rotação média de árvores no Brasil versus outros importantes *players* mundiais



Fonte: IBA (2016)

Contudo, ainda que frente à liderança do Brasil e a constante expansão do setor florestal, são muitos os desafios enfrentados pelo mesmo, como o aumento do custo de produção da madeira. Em 2015, a inflação do setor de árvores plantadas ficou cerca de 2,1% acima da inflação nacional (IPCA) (Figura 7).

Figura 7 – Aumento do custo de produção de madeira versus inflação brasileira (IPCA)



Fonte: IBA (2016) *apud* Póyry (2015)

Na indústria de celulose no Brasil, o *Eucalyptus Urograndis* é a espécie mais amplamente difundida e é um híbrido entre *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. Na Tabela 3 está representada a composição mássica média desta espécie adulta com base em dados da indústria e a composição de *Pinus Taeda*, segundo ANDRADE (2006), um tipo de madeira mole que geralmente compete com o eucalipto na indústria de celulose do Brasil. É importante notar que, a rotação do eucalipto dura em média de 7 anos, enquanto a do pinus é de 20.

Tabela 3 – Composição mássica do eucalipto e do pinus

Componente	Árvore	
	Eucalipto	Pinus
Água	45	40
Fibras	52,5	58,8
Celulose	25	34
Hemicelulose	11,2	9,2
Lignina	16,3	15,6
Outros	2,5	1,5

Fonte: Relatório interno e ANDRADE (2006)

3.1.2.1. Floresta energética de eucalipto

Florestas energéticas de eucalipto representa um tipo de manejo em que as árvores são plantadas mais próximas uma das outras e com colheita de curta rotação, em torno de 2 a 3 anos, com o eucalipto ainda jovem (a rotação padrão é de 7 anos). Esta iniciativa surgiu principalmente frente à demanda de biomassa para produção de energia. O seu estudo teve início em 1982, pela pesquisa da plantação de *Eucalyptus grandis* de curta rotação no Brasil pela Universidade de Toronto. Hoje várias empresas investem em plantações do tipo e/ou estudos relacionados, como por exemplo, RAMIRES Reflorestamento Ltda (Ribas do Rio Pardo, Mato Grosso do Sul), Usina Rio Pardo em parceria com a Suzano Energia Renovável (Avaré, São Paulo), GMR Florestal (Tocantins, Piauí), COMAPI (Lins, São Paulo), entre outras (COUTO; NICHOLAS; WRIGHT, 2011).

Uma importante questão para este trabalho é se existem e quais são possíveis diferenças de composição entre o eucalipto jovem e adulto. SANTANA *et al.* (2012) estudou o efeito da idade nas propriedades físicas e químicas do híbrido de eucalipto entre *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* plantado em site da GERDAU SA,

localizado em Bom Sucesso/MG. Foram selecionadas árvores nas idades de 34, 48, 61, 74 e 86 meses. Diferente do que se esperava, esse estudo indicou que o teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) e lignina (Tabela 4) não demonstraram um padrão definido em função da variação de idade. Isso implicará em correntes de alimentação com composição igual para a biorrefinaria de eucalipto e floresta energética de eucalipto. A diferença notada foi um incremento nos extrativos em oposição a uma diminuição no teor de cinzas, nitrogênio e enxofre. Para árvores plantadas com fins energéticos isso é desejável, pois significa menos liberação de óxidos nitrosos e dióxido de enxofre na combustão, gases prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. No caso da produção de açúcar, é de pouca importância visto que tanto extrativos como cinzas são impurezas do processo.

Tabela 4 – P-valor¹ da composição química e de elementos em relação à idade do eucalipto

Composição química	Fator da idade P-valor
Holocelulose	0,5717 ^{NS}
Extrativos totais	0,001747**
Lignina total	0,03192*
Cinzas	5,921E-12
Composição dos elementos	
Carbono	0,8935 ^{NS}
Hidrogênio	0,000001765**
Oxigênio	0,7358 ^{NS}
Nitrogênio	0,00008513**
Enxofre	0,0006405

** e * são significativos a 99 e 95% de confiança respectivamente e NS é não significativo

¹O p-valor indica qual é o nível de significância mínimo requerido para que a hipótese testada seja rejeitada. Se o p-valor for superior ao nível de significância definido (1% ou 5%), pode-se dizer que estatisticamente a variável independe da idade.

Fonte: SANTANA *et al.* (2012)

O trabalho de RENCORET *et al.* (2011) estudou a estrutura da composição da lignina em madeiras de *Eucalyptus Globus* de 1 mês, 18 meses e 9 anos. Segundo este trabalho, há uma variação de 7,3% de lignina, -11% do teor total de celulose, e 16,8% de hemicelulose entre as madeiras de 18 meses e 9 anos. Para aquelas de um mês a diferença é maior, mas como se trata de muda, não faz parte do escopo deste trabalho. No entanto, parece que não foi feito um modelo estatístico para o teste de significância destas características em relação à idade.

Outros dados de indústria mostraram, assim como o trabalho de SANTANA *et al.* (2012) que diferenças no teor de celulose, hemicelulose e lignina eram não significativas de acordo com a idade, portanto, essa premissa foi adotada neste trabalho.

Referente às propriedades físicas e térmicas, uma tendência de incremento foi notada com o aumento da idade em densidade básica, matéria seca por tronco, conteúdo de carbono por tronco e densidade energética. Por outro lado, poder calorífico mostrou pouca significância relacionada à idade (Tabela 5 e Tabela 6).

Tabela 5 – P valor das propriedades físicas e térmicas em relação à idade do eucalipto.

Variáveis	Fator idade P Valor
Densidade da madeira (kg/m ³)	1,127E+09**
Peso de matéria seca (kg/tronco)	0,02364*
Conteúdo de carbono no tronco (kg)	0,02498*
Poder calorífico superior (kcal/kg)	0,04402*
Densidade energética (Mcal/m ³)	0,02397*

** e * são significativos a 1 e 5% de probabilidade respectivamente.

Fonte: SANTANA *et al.* (2012)

Tabela 6 – Valores médios das propriedades físicas e térmicas do eucalipto por idade

Idade (meses)	DM (kg/m ³)	PMS (kg/tronco)	CCT (kg)	PCS (kcal/kg)	DE (Mcal/m ³)
34	364,83	26,22	12,80	4650,17	122,17
48	423,00	73,17	35,71	4598,17	336,30
61	437,50	99,09	48,28	4604,25	455,64
74	449,75	86,23	42,03	4587,25	395,01
86	425,33	121,36	59,73	4613,50	561,04

Onde, DM = densidade da madeira, PMS = peso da matéria seca, CCT = conteúdo de carbono no tronco, PCS = poder calorífico superior, DE = densidade energética

Fonte: SANTANA *et al.* (2012)

É importante notar que, a quantidade de carbono, matéria seca e produção de energia por tronco deve mesmo aumentar de forma proporcional com a idade, visto que, quanto mais madura a árvore maior será o seu tamanho até atingir a maturidade. O que é notável é a diferença na densidade básica e densidade de energia, embora estejam relacionadas.

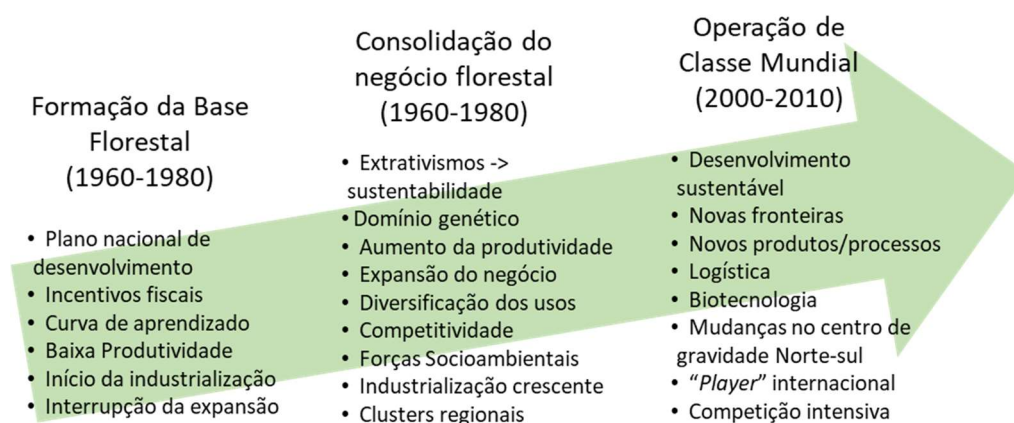
Quanto ao preço da madeira, a floresta energética é mais cara do que o eucalipto convencional, USD 57 contra USD 51 a tonelada seca (INSTITUTO de Economia Agrícola, 2017). A princípio, este fato pode gerar estranheza visto que a floresta

energética tem rotação de 2 a 3 anos enquanto o eucalipto convencional são 7. Contudo uma rotação menor implica em mais gastos com colheita (mão-de-obra e equipamentos), não somente pela maior frequência mas também pela demanda de práticas mais modernas. Além disso, como neste tipo de manejo as árvores são plantadas mais próximas uma das outras, ou seja, a demanda por nutrientes do solo é maior, é necessária uma dose mais alta e frequente de adubação (LEMOS *et al.*, 2015).

3.2 Setor florestal

Não é de hoje que o Brasil realiza esforços no desenvolvimento florestal. Por exemplo, entre 1965 e 1985, como resultado de programas de incentivos fiscais no país, por meio de melhores práticas no manejo e desenvolvimento genético, foi possível aumentar a produtividade média do eucalipto de 15 para 40 m³/ha por ano e, no caso do pinus de 15 para 32 m³/ha. Atualmente, ainda há esforços na melhoria genética, mas o foco de pesquisa na indústria florestal está em diversificar o portfólio de produtos, na biotecnologia, na logística e desenvolvimento sustentável (Figura 8) (FARINHA E SILVA; BUENO e NEVES, 2016).

Figura 8 – Histórico da indústria florestal brasileira



Adaptado de FARINHA E SILVA; BUENO e NEVES (2016)

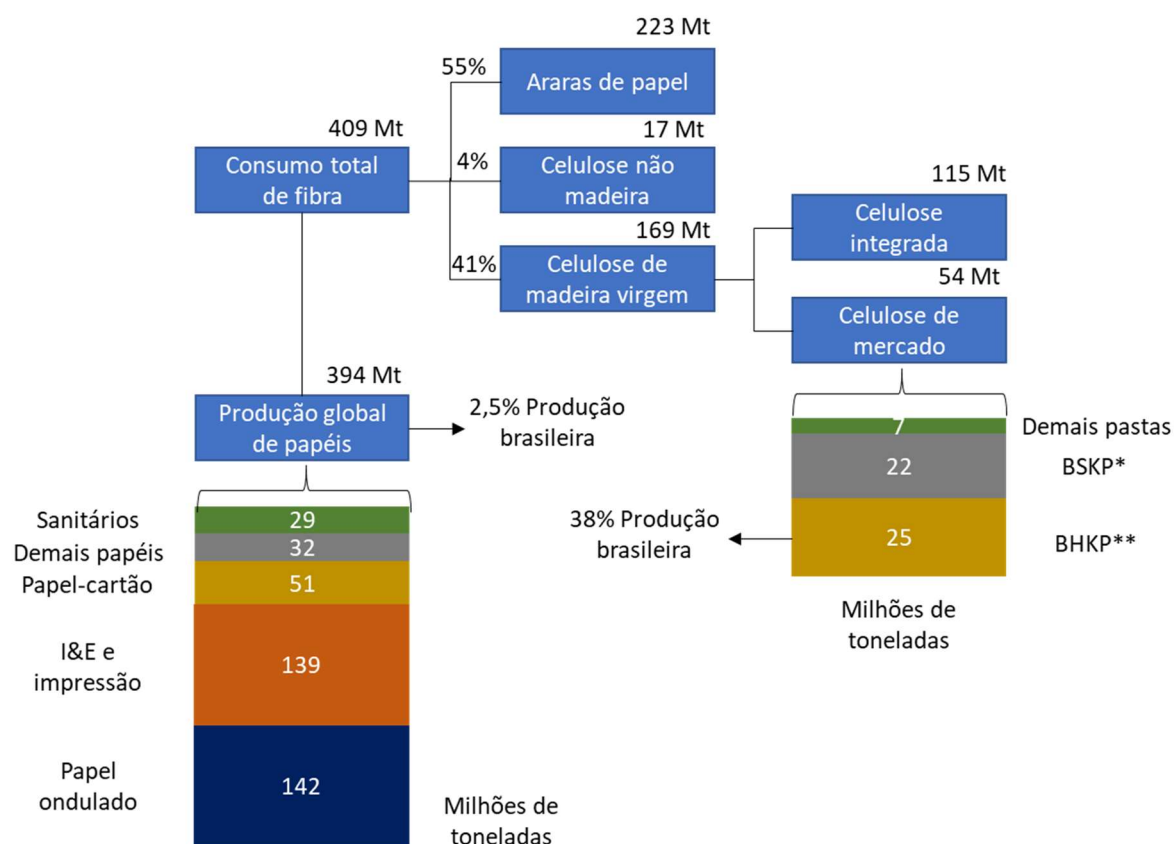
MARIANO (2015a) aponta que embora a tendência seja de que as indústrias de celulose diversifiquem seu portfólio de produtos em resposta ao aumento do custo da produção de eucalipto, essa mudança não é trivial, exige uma mudança de cultura corporativa e uma adaptação da administração a novos modelos de negócio. MARIANO (2015a) também destaca o trade-off entre cogeração versus biorrefinaria. As indústrias de celulose são eficientes e produzem energia em excesso. Logo, essa energia pode ser

vendida ao mercado ou suprir uma biorrefinaria anexa à planta. É evidente que, vender energia, ainda que seja um negócio sujeito a fortes oscilações de mercado, apresenta risco técnico inferior a implementar um novo processo. Contudo as empresas que optarem por essa visão tradicional podem enfrentar dificuldades quando o preço da celulose estagnar. Isto quer dizer, caso queiram investir em negócios alternativos tardiamente podem sofrer resistência de mercados já consolidados.

3.2.1. Indústria de papel e celulose

A indústria de papel e celulose podem ser integradas ou separadas, neste caso, se diz que a celulose é de mercado. As indústrias integradas são complexas e apresentam custo menor de produção (pela eliminação do frete da celulose), contudo, as indústrias não integradas são menores e isso permite que sejam localizadas mais próximas da zona de consumo (BAJPAI, 2016). A matéria-prima geralmente é a madeira (pode-se utilizar também outros materiais fibrosos e os próprios resíduos de papel) com destaque para o eucalipto, de fibra curta, e pinus, de fibra longa. O tipo de fibra desejável varia com o tipo de papel que se produz. Por exemplo, a celulose de fibra curta, a mais produzida no Brasil, é útil para fabricação de papéis para imprimir e escrever e papel sanitário. A celulose de fibra longa produz papéis mais resistentes e também é mais cara, aplicada na produção de embalagens e papéis sanitários também (VIDAL; HORA, 2012). A Figura 9 indica a dinâmica do mercado global de celulose e papel, suas origens e principais destinações, bem como a participação brasileira.

Figura 9 – Produção global de papel e celulose e participação brasileira, em 2010 (em milhões de toneladas).



*BSKP: Celulose branqueada de fibra longa (em inglês “bleached softwood kraft pulp”)

**BHKP: Celulose branqueada de fibra curta (em inglês “bleached hardwood kraft pulp”)

Adaptado de VIDAL, HORA (2012) *apud* RISI

Como é possível observar, o Brasil possui uma posição de destaque na produção mundial de celulose, com participação de 38% em 2010. Isso se deve à alta eficiência florestal brasileira, com condições climáticas e ambientais favoráveis aliadas ao desenvolvimento e pesquisa para aumento da produtividade florestal. Em contrapartida, a participação de produção de papel mundial brasileira foi de 2,5%. Isso se dá porque esta última tende a se concentrar perto dos mercados consumidores, devido à alta complexidade da cadeia de distribuição, necessidade de suporte aos clientes e venda direta ao consumidor, enquanto que a indústria da celulose tende a se concentrar próximo às grandes florestas devido ao alto custo do frete da madeira (VIDAL; HORA, 2012).

3.2.1.1. Processo produtivo

A madeira geralmente entra na indústria na forma de troncos ou cavacos,

dependendo do nível de tecnologia no campo. Quando a madeira é recepcionada em troncos, necessita-se de uma série de operações, tais como: descascamento, corte (em cavacos) e transporte. A forma de processar a madeira pode ser mecânica, semi-química ou química. O processamento mecânico é a forma mais antiga e ainda é utilizada, apesar de ter sido amplamente substituído pela via química. Embora apresente rendimento de produção de polpa de celulose por fibra original contida na matéria-prima muito maiores (85 a 95% contra 45 a 50% do processamento químico), este método demanda muito consumo energético e produz papéis menos resistentes mecanicamente e à ação do tempo. Isto ocorre porque ele permite que impurezas sejam transferidas para a polpa e também por agir de forma agressiva sobre as fibras. (BAJPAI, 2016)

Portanto, a forma química é a mais comum atualmente e consiste no cozimento da matéria-prima usando uma solução química aquosa em elevada temperatura e pressão para extração das fibras. Dentre os métodos por via química, o processo kraft é o mais amplamente empregado e no tópico a seguir será descrito com mais detalhes (BAJPAI, 2016).

3.2.2.1.1. Processo kraft

Primeiro os cavacos são submetidos a vapor de alta pressão para macerá-los e desprender qualquer bolha de ar. Então são combinadas com uma solução alcalina, a base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, chamada de licor branco. Esta mistura é pressurizada e mantida no reator entre 160 a 170° C por várias horas. (BAJPAI, 2016)

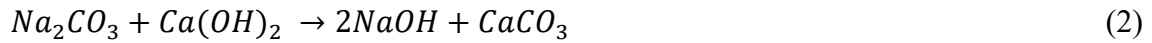
Após esta operação, tem-se como resultado a polpa de celulose e o licor negro, compostos pelas mesmas substâncias inorgânicas do licor branco e de substâncias degradadas e solúveis provenientes da madeira, como por exemplo, ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido fórmico, etc), hemicelulose e lignina dissolvida, metanol, entre outros. A polpa de celulose deve ser lavada para remover resquícios de lignina e recuperar resíduos do licor. Geralmente se faz 3 a 4 lavagens com 2 a 3 toneladas de água por tonelada de polpa para recuperar 96% dos químicos. Este licor negro é então concentrado em evaporadores de múltiplo efeito e queimado na caldeira para remoção dos compostos orgânicos e geração de vapor e energia, e recebe o nome de licor verde (ou licor kraft parcialmente recuperado). (BIERMANN, 1996)

Durante a combustão do licor, o hidróxido de sódio é convertido a sais de sódio

conforme Equação 1.



Então, o licor verde é tratado com hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) para recuperar o hidróxido de sódio, segundo a reação da Equação 2.

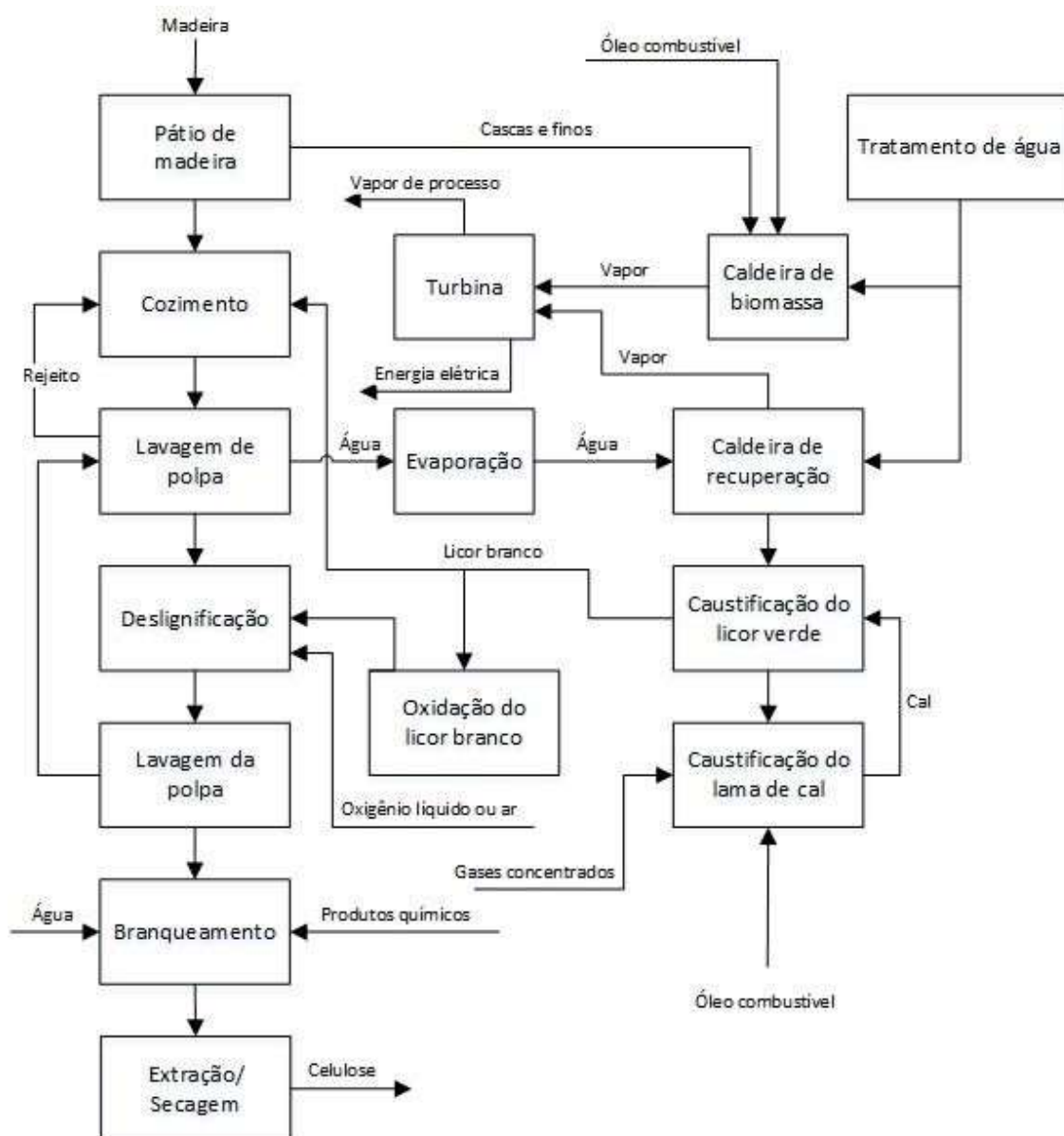


O carbonato de cálcio formado ($CaCO_3$) deve voltar ao forno de cal para ser regenerado a óxido de cálcio e ao ser misturado com água, produzir hidróxido de cálcio novamente, conforme as reações descritas nas Equações 3 e 4 (BIERMANN, 1996):



A polpa de celulose resultante da clarificação é então prensada em rolos compressores, secada e cortada para ser vendida em forma de fardos de polpa. A Figura 10 ilustra um esquema padrão de processo kraft.

Figura 10 – Esquema resumido de processo kraft



Fonte: PEREIRA (2018)

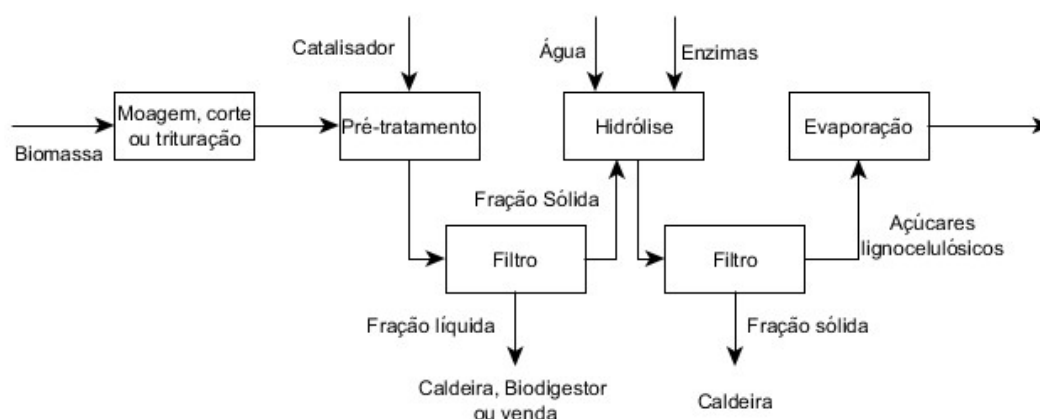
Este processo é altamente eficiente porque produz energia excedente e reaproveita os insumos empregados. Contudo, se obtém apenas 45 a 50% da celulose original contida na madeira, além do que os outros componentes da célula vegetal, lignina e hemicelulose, poderiam ter destinos mais nobres do que a combustão. Por estes motivos e, em virtude da rotação média do eucalipto ser de sete anos, é importante a discussão da inclusão de novos produtos no portfólio das indústrias de processo kraft.

3.3. Açúcares lignocelulósicos

3.3.1 Produção de açúcares lignocelulósicos

Um processo típico de produção de açúcares lignocelulósicos está ilustrado na Figura 11 (eventuais variações podem ocorrer de acordo com o tipo de biomassa, pré-tratamento e hidrólise escolhidos). A biomassa sofre uma transformação mecânica, tipo moagem, corte ou trituração (pode ocorrer também direto no campo dependendo do tipo de biomassa e da tecnologia empregada), depois passa por um pré-tratamento, que visa facilitar o acesso à celulose (onde é muito comum se utilizar uma solução catalisadora). Em seguida, há uma filtragem para separar as fibras dos compostos solubilizados (principalmente lignina e/ou hemicelulose, que se converte em pentoses). A corrente de pentoses ou lignina pode ser concentrada e vendida, queimada na caldeira ou passar por um biodigestor. As fibras seguem para hidrólise enzimática na qual ocorre a conversão da celulose a açúcares. Nessa etapa é muito importante observar o teor máximo de sólidos. Novamente, a corrente de saída da hidrólise passa por outro filtro para remover os sólidos que não reagiram e os açúcares em solução podem ser evaporados ou não, para seguir para uma próxima etapa, como por exemplo, fermentação, ou, no caso deste trabalho, serão destinados à comercialização.

Figura 11 – Fluxograma produção de açúcares lignocelulósicos

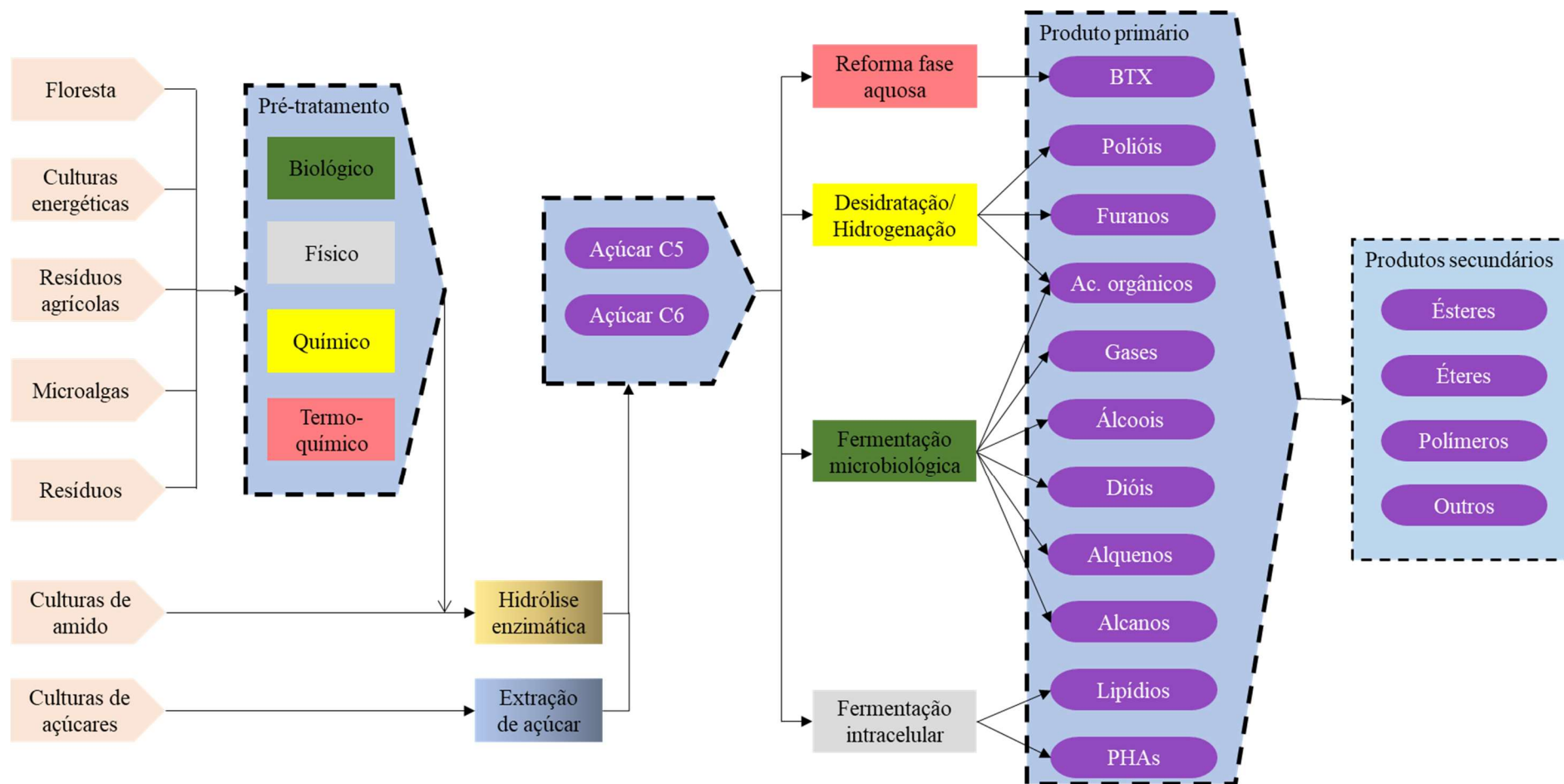


3.3.2 Açúcares lignocelulósicos: produtos e perspectivas

Embora o etanol seja o principal fim de açúcares lignocelulósicos, há uma ampla gama de produtos que podem ser produzidas a partir desta matéria-prima, seja também

por rota de fermentação microbiana (como por exemplo, outros tipos de álcoois, como n-butanol e iso-butanol, ácidos orgânicos – como o ácido succínico e o láctico – alquenos e alcanos), por via de fermentação intracelular (lipídios e polihidroxicanoatos) ou por via química (furanos). Além do mais, é possível evoluir na cadeia de valor dos produtos e produzir outros compostos a partir dos já citados (como polímeros, ésteres e éteres). A Figura 12 exemplifica as formas de se obter açúcares na natureza, as rotas de conversão e quais os possíveis produtos. É importante notar que, não é um requisito os açúcares provirem de origem lignocelulósica para fabricar estes compostos, contudo, ainda que frente às dificuldades técnicas de pré-tratamento, trabalhar com açúcares lignocelulósicos possui também vantagens, como por exemplo, a não competição com culturas alimentícias (e a possibilidade de ganhar mercados com este tipo de restrição) e valer-se do grande excesso de resíduos agrícolas e biomassa disponível, principalmente no Brasil. (E4TECH; RE-CORD; WUR, 2015)

Figura 12 – Vias de obtenção de açúcares e rotas de conversão



Fonte: adaptado de E4TECH, RE-CORD e WUR (2015)

Alguns dos produtos representados na Figura 12 já estão em escala comercial, (como por exemplo, o n-butanol, isobutanol, ácido acético, ácido láctico, sorbitol, xilitol, furfural, etileno, etc) alguns em planta piloto ou demonstração (ácido levulínico, isobuteno e polihidroxialcanoatos) e outros talvez nunca sejam comercializados por falta de viabilidade econômica (E4TECH; RE-CORD; WUR, 2015).

É importante notar que, houve muitos progressos recentes na indústria dos açúcares lignocelulósicos, contudo ainda há barreiras técnicas importantes, como por exemplo, a tecnologia de pré-tratamento, alto gasto energético na separação de produtos, produção de inibidores na fermentação, além da implementação da integração de uma cadeia de processos totalmente novos (E4TECH; RE-CORD; WUR, 2015).

3.4 Técnicas de pré-tratamento

O objetivo do pré-tratamento é atacar a lignina e/ou a hemicelulose a fim de expor as fibras de celulose. Por este motivo, boa parte da hemicelulose é convertida em xilose (açúcares de cinco carbonos) durante este processo. Além da alteração da estrutura celular da planta, é desejável que o pré-tratamento incremente os rendimentos da hidrólise, com degradação mínima da celulose e a menor produção possível de compostos inibidores da fermentação, por exemplo, furfural, ácido acético e hidroximetilfurfural (HMF) (BONOMI *et al.*, 2016a).

Os tipos de pré-tratamento da biomassa são classificados em físicos, químicos, físico-químicos ou biológicos. O tipo físico realiza o fracionamento da biomassa por meio de moagem e trituração, porém a energia requisitada neste método geralmente é maior do que a energia contida na própria biomassa, por isso, é inviável economicamente em escala industrial. Já no pré-tratamento biológico ocorre a degradação da lignina e hemicelulose por enzimas secretadas por um microrganismo, geralmente fungos, ele também não é praticável em escala industrial devido a longo tempo de residência em relação aos demais. Desta forma, os métodos mais utilizados na indústria são os classificados como químicos (por exemplo, hidrólise ácida ou alcalina, organosolv, líquidos iônicos e oxidativo) e/ou físico-químicos (explosão a vapor, AFEX, CO₂ supercrítico e hidrotérmico) (BRODEUR *et al.*, 2011). Na Tabela 7 estão indicadas as vantagens e desvantagens da maioria dos processos de pré-tratamento.

Tabela 7 – Tipos de pré-tratamento, vantagens e desvantagens.

Processo de Pré-Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Fragmentação mecânica	Reduz a cristalinidade da celulose.	Consumo energético muito alto.
Explosão a Vapor	Menor investimento, mais desenvolvido tecnicamente	Destruição de xilanas, fragmentação incompleta da matriz lignina-carboidrato, gera compostos inibitórios.
Explosão de Fibra com Amônia (AFEX)	Aumenta a área superficial, remove lignina e parcela da hemicelulose.	Ineficiente com biomassas com alto teor de lignina.
Hidrólise Ácida	Hidrolisa a hemicelulose a xilose a outros açúcares, afeta a estrutura da lignina.	Custo elevado, corrosão de equipamentos, formação de substâncias tóxicas aos microrganismos.
Hidrólise Alcalina	Remove a hemicelulose e lignina, aumenta a área superficial da fibra.	Longo tempo de residência, formação de sais irrecuperáveis.
Organosolv	Solubiliza a lignina e hemicelulose.	O solvente precisa ser drenado do reator, evaporado, condensado e reciclado. Custo elevado.
Oxidativo	Remoção eficiente da lignina.	Alto custo de agentes de cozimento.
Hidrotérmico ou Água líquida quente (LHW)	Solubiliza Hemicelulose e recupera açúcares da hemicelulose. Não há necessidade de catálise.	Alto investimento de equipamentos; elevado consumo de água e energia.
CO ₂ supercrítico (SC-CO ₂)	Aumenta a área específica de contato.	Alto investimento de equipamento.
Líquidos iônicos	Reduz a cristalinidade da lignocelulose.	Alto custo dos líquidos iônicos.
Biológico	Degrada lignina e hemicelulose, baixo consumo energético.	Cinética de hidrólise muito lenta.

Fonte: SUN *et al.* (2016), BRODEUR *et al.* (2011) e ASSUMPÇÃO (2017) *apud* KUMAR *et al.* (2009)

Neste trabalho foi escolhido os métodos explosão a vapor e organosolv. O pré-tratamento de explosão a vapor é um dos métodos mais econômicos e também mais desenvolvidos tecnologicamente. Além disso, um dos principais fornecedores é a empresa Andritz (ANDRITZ, 2012), que também é um fornecedor de equipamentos importante para a indústria de celulose. A tecnologia organosolv, embora não seja tão amplamente difundida devido ao seu investimento ser maior, apresenta potencial por proporcionar uma lignina de alta pureza. A lignina é uma fibra de carbono que pode

ainda ser muito explorada pelo mercado. Outro fator que contribuiu para que o organosolv fosse avaliado neste trabalho foi a compra da companhia canadense Lignol, especializada na produção de lignina, pela Fibria (FIBRIA, 2015), uma das maiores indústrias de celulose no Brasil e no Mundo. A seguir, estes pré-tratamentos serão detalhados.

3.4.1. Organosolv

Na tecnologia organosolv solvente e biomassa são submetidos a altas temperaturas a fim de romper a matriz lignocelulósica da matéria-prima. O pré-tratamento à base de solvente mostra-se vantajoso por ser capaz de trabalhar com diversos tipos de biomassa e produzir lignina com alta pureza. Um entrave são os altos custos de solvente e a formação de inibidores a fermentação. Etanol é o solvente mais utilizado na indústria, mas também podem ser aplicados metanol, acetona, butanol e dietilenoglicol. Também comumente se usa um catalisador (ácido orgânico ou inorgânico ou bases), com destaque para o ácido sulfúrico. SIDIRAS e Salapa (2015) realizaram experimentos de pré-tratamento de organosolv com estes cinco solventes a partir da palha úmida e constataram que o butanol é o solvente que retira a maior quantidade de lignina. Contudo butanol é um solvente bem mais caro que o etanol. ROMANÍ *et al.* (2016) estudou o pré-tratamento organosolv a base de glicerol, que possui baixo custo devido à grande oferta de mercado provocada pela produção crescente de biodiesel, em *Eucaliptus globulus* e conseguiu um fracionamento eficiente da biomassa, ao obter 45 kg de glucanos, 18 kg de lignina solubilizada e 8 kg de componentes derivados da hemicelulose a cada 100 kg de matéria-prima.

3.4.2. Explosão a vapor

Esta é uma das opções mais utilizadas na indústria. Este método consiste em submeter à biomassa a altas pressões e temperatura (de 190 a 270 °C) por um curto período de tempo (de 1 a 10 minutos), e, depois realizar a rápida despressurização do sistema, rompendo as fibras. O tamanho das partículas que são alimentadas no reator irá determinar a temperatura e tempo de residência ótimo. Quanto maior a partícula, maior a eficiência em produzir açúcares fermentáveis, isto é desejável, pois significa menos consumo de energia na parte de moagem e trituração da matéria-prima. Ele é muitas vezes combinado com catálise ácida, a fim de facilitar a hidrólise da hemicelulose em

xilose. É um método de menor investimento em relação aos demais, mas produz componentes tóxicos e degrada parcialmente a hemicelulose. (BRODEUR *et al.*, 2011)

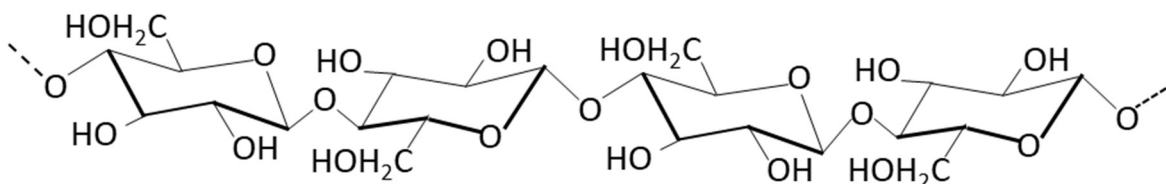
3.5. Hidrólise enzimática

A hidrólise visa converter polissacarídeos em monossacarídeos. Sua reação global é dada pela Equação 5.



Os monossacarídeos por sua vez são açúcares fermentescíveis que podem ser transformados em etanol ou outros produtos por ação de microrganismos. A quebra de celulose (ou até hemicelulose) em açúcares mais simples pode ser feita por enzimas ou quimicamente (por ácido sulfúrico ou outros ácidos). Contudo, esta reação é bastante complexa, pois a celulose possui forma cristalina com ligação de hidrogênio (Figura 13) (QUINTERO-RAMIREZ, 2010).

Figura 13 – Estrutura química da celulose



Adaptado de QUINTERO-RAMIREZ (2010) *apud* FAN, Gharpuray e Lee (1987).

O tipo de hidrólise mais empregado é a enzimática, por requisitar menos energia e condições de alimentação menos exigentes e também gerar menos inibidores para fermentação (MAITAN-ALFENAS; VISSER; GUIMARÃES, 2015). A classe de enzimas responsável pela quebra da celulose é a celulase e, da hemicelulose, a xilanase. A hidrólise de interesse deste trabalho é da celulose, visto que boa parte da hemicelulose já é degradada no pré-tratamento, e o produto de maior mercado são os açúcares de seis carbonos (açúcares C6) ou glicose.

Condições ótimas para celulase estão na faixa de temperatura de 40 a 50 °C e pH de 4 a 5. “Para garantir uma conversão completa da celulose é indicado a adição de 4

tipos de enzima: endoglucanases, celobiohidrolase, exoglucanases e beta-glucosidases. Endoglucanases atacam de forma randômica ligações glicosídicas internas, na parte amorfa da celulose, e produzem oligossacarídeos com vários níveis de polimerização. Celobiohidrolase agem na porção cristalina da celulose e removem moléculas de celobiose. Exoglucanases removem unidades de glicose das extremidades de ciclodextrinas e, por fim, beta-glucosidases convertem celobiose em glicose” (MAITAN-ALFENAS; VISSER; GUIMARÃES, 2015).

A maioria das celulasas aplicadas na indústria são produzidas por um fungo da espécie *Trichoderma*, contudo ele produz beta-glucosidade em uma taxa muito pequena, o que pode comprometer a hidrólise acumulando celobiose. *Penicillium* e *Aspergillus* também são bons produtores de celulasas com níveis maiores de beta-glucosidade, mas a produção total deles é menor. (MAITAN-ALFENAS, 2014). Em 2010 haviam apenas duas companhias no mundo que produzem celulasas comerciais, Genencor (adquirido recentemente pela Dupont) nos Estados Unidos e Novozymes na Europa. (QUINTERO-RAMIREZ, 2010). Mais recentemente podemos citar outros produtores, como AB Enzymes, Dyadic Internacional Inc. e Iogen Corporation, mas ainda é um mercado bem restrito (KUMAR *et al.*; 2014).

3.6. Análise econômica

Um bom projeto deve ser interessante para a sociedade, o governo e a empresa e/ou instituição que o implementa. Isso significa tanto que ele deve estar alinhado com a visão/estratégia e tolerância a risco da empresa e o portfólio de projetos da mesma, mas também que deve oferecer rentabilidade superior a outras opções de investimento da instituição. Diante disto, antes de começar a investir no projeto é necessário calcular indicadores econômicos para compará-lo com outros projetos, os mais comuns são o valor presente líquido (VPL) e a taxa de retorno interna (TIR). Para uso de ambos é necessário primeiro elaborar o fluxo de caixa do projeto.

Na Tabela 8 está indicado um exemplo de fluxo de caixa de um projeto de 6 anos. CAPEX significa *capital expenditure* e simboliza o investimento no projeto, ou seja, as despesas destinadas aos bens de capital. OPEX é originado da expressão *operational expenditure*, representa as despesas operacionais, àquelas que são essenciais para a manutenção do negócio. Receita é a quantidade de produtos vendidos multiplicada pelo

preço e, o EBITDA (Lucros antes de juros, impostos, depreciação e amortização) é a receita subtraídas do OPEX. Depois de calculado o EBITDA, subtrai-se a depreciação e tem-se o lucro líquido antes do IR (imposto de renda). O fluxo de caixa (FC) daquele período será o lucro líquido com aplicação do imposto de renda mais a depreciação subtraído do CAPEX (GONÇALVES *et al.*, 2009).

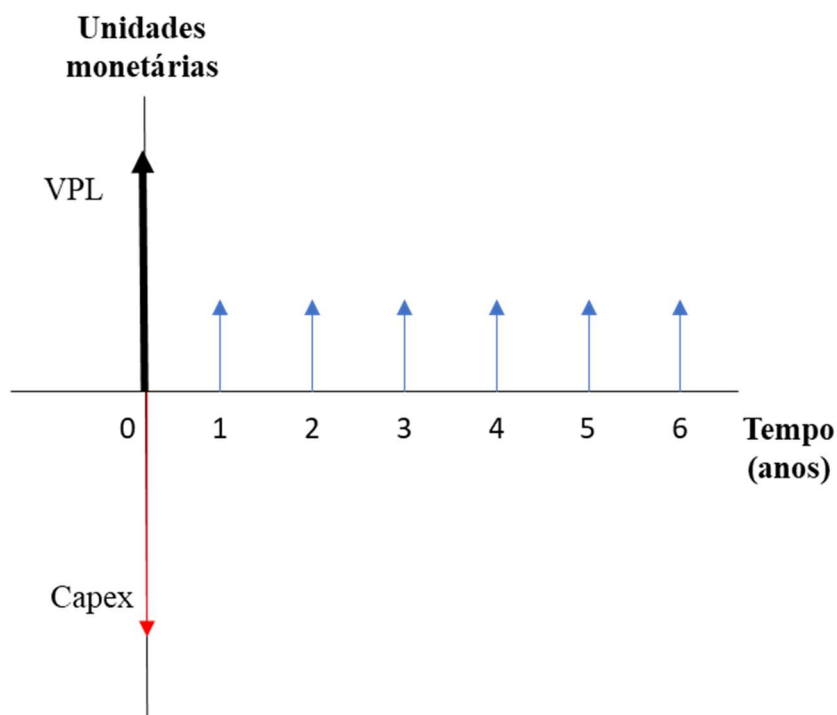
Tabela 8 – Exemplo de fluxo de caixa de um projeto

	Ano						
	0	1	2	3	4	5	6
CAPEX	\$50,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00
OPEX	\$0,00	\$40,00	\$40,00	\$40,00	\$40,00	\$40,00	\$40,00
Receitas	\$0,00	\$55,00	\$55,00	\$55,00	\$55,00	\$55,00	\$55,00
Depreciação	\$0,00	\$32,25	\$11,45	\$4,06	\$1,44	\$0,51	\$0,18
EBITDA	\$0,00	\$15,00	\$15,00	\$15,00	\$15,00	\$15,00	\$15,00
Lucro líquido antes IR	\$0,00	-\$17,25	\$3,55	\$10,94	\$13,56	\$14,49	\$14,82
IR	\$0,00	-\$5,87	\$1,21	\$3,72	\$4,61	\$4,93	\$5,04
Lucro líquido depois IR	\$0,00	-\$11,39	\$2,34	\$7,22	\$8,95	\$9,56	\$9,78
FC	-\$50,00	\$20,87	\$13,79	\$11,28	\$10,39	\$10,07	\$9,96
FC acumulado	-\$50,00	-\$29,14	-\$15,34	-\$4,06	\$6,33	\$16,40	\$26,37

Neste projeto foi aplicado um investimento uma única vez no início do projeto e as receitas e o OPEX permanecem constantes ao longo do projeto, o que nem sempre corresponde à realidade. Podem ocorrer investimentos em fases, e a receitas e o OPEX também sofrem variações, por exemplo devido à inflação, cotação do dólar e flutuações na demanda. Além disso, não foi considerado custo de capital, ou seja, a empresa e/ou instituição investe no projeto com capital próprio.

Após a elaboração do fluxo de caixa, é possível utilizar alguns indicadores econômicos para determinar a viabilidade do projeto ou compará-lo com outros investimentos. Os mais utilizados são o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR). O VPL é o fluxo de caixa acumulado trazido para o momento presente, ou seja, considerando o custo do capital ao longo do tempo. A Figura 14 representa esta analogia.

Figura 14 – Esquema do valor presente líquido



Para calcular o VPL é necessário definir uma taxa mínima de atratividade (TMA) que irá representar o custo do capital ao longo do tempo. Esta taxa é definida de acordo com os interesses e práticas de investimentos da companhia, mas pode-se utilizar a inflação (IPCA) como referência. O VPL é calculado segundo a Equação 6.

$$VPL = FC_0 + \frac{FC_1}{(1+i)^1} + \frac{FC_2}{(1+i)^2} + \dots + \frac{FC_n}{(1+i)^n} \quad (6)$$

Onde,

VPL = valor presente líquido

FC_n = fluxo de caixa do período n

i = taxa mínima de atratividade

Já o TIR é a taxa i que iguala o VPL a zero, isto quer dizer, é o rendimento do projeto em termo de uma taxa de juros. Desta forma, se utiliza a mesma equação do VPL, só que rearranjada (Equação 7). De forma que é necessário um método de otimização, pois deixa de ser uma equação de solução trivial (GONÇALVES *et al.*, 2009).

$$0 = FC_0 + \frac{FC_1}{(1+ti)^1} + \frac{FC_2}{(1+ti)^2} + \dots + \frac{FC_n}{(1+tir)^n} \quad (7)$$

Existem vantagens de se utilizar a TIR em vez do VPL, como por exemplo, pode ser instantaneamente comparada com a inflação, fundos de investimentos, entre outros, e independe de uma taxa de mínima de atratividade, como o VPL, que muitas vezes sofre muitas variações. Por outro lado, se o projeto apresentar mais de uma reversão, ou seja, em mais de um ponto no tempo o fluxo de caixa acumulado passa de negativo para positivo, a TIR pode assumir dois valores verdadeiros, o que invalida o seu uso (GONÇALVES *et al.*, 2009).

Neste trabalho, o principal indicador econômico será o preço mínimo de venda (PMV ou MSP, *minimum selling price*), que é o preço mínimo do produto para que a TIR equivalha a TMA. Esse indicativo também deve ser calculado por método de otimização (neste caso será utilizado a ferramenta Solver do Excel) e foi escolhido pela falta de histórico de preço dos açúcares lignocelulósicos. Desta forma, é mais adequado definir uma TIR que seja compatível com o setor de biorrefinarias e, então, verificar qual o preço mínimo que atinge esta TIR e compará-lo com o preço do açúcar cristal, por exemplo.

3.7 Estado da arte

O conceito de biorrefinaria pode ser explicado pela produção de químicos e biocombustíveis utilizando biomassa como matéria-prima. Por conta da redução de gases poluentes, incertezas quanto a reserva de fontes fósseis, dentre outros tópicos, esse tipo de indústria vem ganhando destaque no cenário atual. A integração da química verde em biorrefinarias e o uso de tecnologias com pouco impacto no meio ambiente, podem levar ao estabelecimento de maneira competitiva desse segmento de indústria no mercado para substituir produtos de origem não renovável (CHERUBINI, 2010).

Segundo MAITY (2015a), as biorrefinarias podem ser divididas em três grupos: matérias-primas para extração de triglicerídeos, para a extração de açúcares e para materiais lignocelulósicos. A primeira está voltada para produção de químicos de alto valor agregado, biocombustíveis e aditivos; subprodutos como fertilizantes, gás hidrogênio e metano, a partir de óleos de sementes. Já a biorrefinaria de açúcares trabalha diretamente com açúcares que, através de hidrólise, pode gerar vários

compostos químicos através de rotas metabólicas e fermentativas. A biorrefinaria lignocelulósica é um pouco mais complexa devido a necessidade de acessar os açúcares depois de pré-tratamento para quebrar a estrutura fibrosa em suas frações constituintes: celulose, hemicelulose e lignina.

O eucalipto, floresta energética de eucalipto e a cana-energia se enquadram entre as biomassas energéticas. Embora a cana-energia contenha relativamente mais sacarose do que as biomassas florestais, para aproveitar o seu conteúdo fibroso se faz necessário a implementação de uma biorrefinaria lignocelulósica. Este tipo de indústria conta com uma vasta disponibilidade de matéria-prima com maior complexidade química entre elas e por conta disto possui um maior portfólio de produtos e subprodutos. Para processar esse tipo de biomassa são utilizadas rotas termoquímicas, biológicas e químicas (MAITY, 2015a).

Rotas termoquímicas como gaseificação e pirólise têm como objetivo gerar calor/energia e bio-óleo, respectivamente (ou gás de síntese). São indústrias que necessitam de um grande investimento que nem é sempre viável, devido ao alto consumo de energia e de materiais específicos para suportarem altas temperaturas. Existem processos para converter lignina em aditivos para gasolina ou fenólicos que servem como precursores para síntese de outros químicos. Entretanto, para acessar os carboidratos de biomassas lignocelulósicas, pré-tratamentos com digestão anaeróbica são os mais indicados. Após uma hidrólise enzimática utilizando-se enzimas para celulose e/ou hemicelulose ou através de uma hidrólise ácida, os açúcares podem ser reduzidos a sua forma monomérica (ZHOU *et al.*, 2011).

Atualmente, muitos estudos de biorrefinarias lignocelulósicas estão associadas com a produção de biocombustíveis, com diferentes tipos de pré-tratamento. Apesar destes biocombustíveis apresentarem custo de produção superior aos produzidos através de biorrefinarias de açúcares, como a cana-de-açúcar, muitas empresas estão desenvolvendo processos para explorar o material lignocelulósico. Um exemplo disso é a GranBio com a primeira planta em escala comercial de etanol celulósico no hemisfério sul a partir de palha de cana-de-açúcar e que foi inaugurada em setembro de 2014 no Brasil (GRANBIO, 2018). A canadense Iogen em parceria com a brasileira Raízen deram início também em 2014 para produção industrial de etanol celulósico em

Piracicaba, Brasil, com capacidade de produção de 40 milhões de litros de etanol a partir de bagaço, folhas e partes de cima da cana-de-açúcar (IOGEN, 2015).

Além do etanol, outros biocombustíveis também ganharam destaque recentemente. A Administração Federal de Aviação (FAA) aprovou em 2016, em colaboração com a indústria de aviação, novas rotas renováveis de combustível de aviação através do órgão ASTM. A nova rota aprovada foi a ATJ (Álcool para biocombustível aéreo/querosene sintético) através do isobutanol derivado de biomassas renováveis, dentre elas resíduos florestais (FAA, 2016). A companhia em questão foi a Gevo que desenvolveu uma tecnologia de fermentação integrada para a produção de isobutanol com alta produtividade e rendimento, utilizando uma levedura modificada em biomassa florestal hidrolizada (NARA Renewables, 2016).

A lignina, outro componente do material lignocelulósico, também possui tecnologias para sua extração. A Valmet é detentora da tecnologia LignoBoost® que consegue extrair lignina de alta qualidade. Construiu duas plantas comerciais em 2013 para a Domtar Plymouth, EUA e em 2015 para a Stora Enso, esta última com capacidade de produção de 50 mil toneladas de lignina seca por ano. A Valmet também possui uma planta de demonstração na Suécia com produção anual de 8 mil toneladas (VALMET, 2018). Outra empresa que está envolvida neste ramo de tecnologia é a brasileira Suzano Papel e Celulose que possui a primeira planta piloto na América Latina de extração de lignina na unidade de Limeira, com pretensão de inaugurar a escala industrial no segundo semestre de 2018 (MARTIN, 2018).

Existem também muitos estudos em andamento para tornar cada vez mais viáveis a produção em escala industrial das biorrefinarias lignocelulósicas. Uma das áreas de estudo são as diferentes tecnologias de pré-tratamento que podem possuir alto consumo de utilidades, ineficiência para determinadas biomassas, formação de compostos indesejáveis e inibitórios para etapas de processo adjacentes e preço alto de equipamentos. A etapa posterior de hidrólise pode ser diretamente afetada pela produção de subprodutos como furfural e hidroximetilfurfural (HMF), atrapalhando a atividade enzimática. A hidrólise ácida é menos usada devido a corrosão oriunda do ácido, degradação dos açúcares a subprodutos e custo alto para recuperação dos ácidos (MAITY, 2015b). A separação das frações do material lignocelulósico também é um problema enfrentado para o desenvolvimento de tecnologias. O Laboratório Nacional de

Energias Renováveis (NREL) publicou em 2008 um relatório que contempla uma tecnologia eficiente na separação das três frações de biomassa usando uma mistura de solvente orgânica e água.

Para atender parte desses problemas, MARIANO (2015a) sugere que para as biorrefinarias se estabelecerem, o produto gerado deve competir com cogeração de energia que é uma prática recorrente com algumas biomassas, principalmente no cenário brasileiro. Além disso, outros fatores como riscos de mercado e desenvolvimento de tecnologias devem ser levados em consideração para aumentar a viabilidade de um projeto de biorrefinaria. Para tal, o autor sugere que fábricas brasileiras de celulose possuem um grande potencial para implementação de biorrefinarias. O uso de subprodutos ou resíduos deste segmento de indústria também pode gerar na produção de compostos com maior valor agregado. Ao aumentar o portfólio, as fábricas de celulose podem se desenvolver mais de maneira sustentável e lucrativa.

3.7.1. Integração de processos

Não é de hoje que é uma tendência a integração de processos no setor energético no Brasil. A indústria sucroalcooleira desde o início do século XX se divide entre a produção de açúcar e álcool. E, atualmente há muitos estudos que desenvolvem e avaliam entre produção de etanol 1G (proveniente do caldo da cana-de-açúcar) e 2G (de origem de material lignocelulósico). O trabalho de DIAS *et al.* (2012) mostra que a integração entre um processo de produção de etanol 1G e etanol 2G pode apresentar mais vantagens do que apenas 1 G ou apenas 2 G (maior produção de etanol e melhores resultados econômicos), devido ao compartilhamento de estruturas da fábrica, especialmente com tecnologia de hidrólise desenvolvida e fermentação de pentoses, ainda que o trabalho careça de uma análise de avaliação energética mais detalhada.

Ainda no segmento da indústria sucro-alcooleira, PEREIRA *et al.* (2015) realizou análise técnico-econômica e os impactos ambientais na produção de butanol integrado a uma biorrefinaria de cana-de-açúcar 1G e 2G. Cenários que contavam com rotas fermentativas apresentaram melhores retornos financeiros por quilo de cana-de-açúcar processada. Além disso, o uso do butanol produzido como combustível demonstrou aspectos ambientais favoráveis como redução de emissão gases do efeito estufa em torno de 50%.

PEREIRA *et al.* (2018), desenvolveu um bioprocesso intensificado para a produção flexível de etanol/butanol anexado a uma usina kraft de celulose. Por conta da fábrica kraft contar com excesso de vapor e energia elétrica, essas utilidades foram utilizadas para atender parcialmente demandas energéticas de uma biorrefinaria. Além disso, a própria planta kraft fornece os cavacos de madeira utilizados como matéria prima na produção de biocombustíveis, utilizando no estudo três tecnologias diferentes de pré-tratamento: explosão a vapor, ácido diluído e organosolv. Foi elaborado um processo flexível que possa operar no regime de produção das duas rotas fermentativas abordadas no trabalho, para reduzir os riscos das oscilações de mercado. Foi concluído que é possível tornar viável uma biorrefinaria de combustível, reduzindo custos operacionais e de capital, apesar de ser necessários aprofundamentos de tecnologias fermentativas e de hidrólise enzimática.

3.7.2. Produção de açúcares lignocelulósicos

WANG *et al.* (2018) simulou o retorno de investimento no @Risk de uma biorrefinaria produtora de açúcares provenientes de palha de milho localizada em Sarnia/Canadá com diferentes taxas de incentivo para produtores agrícolas (20, 30, 40 e 50%). Quanto maior a taxa de incentivo (desde que o preço do açúcar estivesse dentro da média mais provável), maior era o retorno de investimento para a biorrefinaria. Isso porque conforme o incentivo aumenta, maior o interesse dos produtores agrícolas fornecerem matéria-prima, então a demanda de área de plantação decai, o que diminui os custos de transporte. A taxa de incentivo mediante contrato também é importante para garantir o fornecimento contínuo de matéria-prima. Embora WANG *et al.* (2018) tenha analisado as funções de distribuição do custo de matéria-prima e do preço do produto, faltou a inserção de funções de distribuição referentes a outros custos de produção e variáveis operacionais, que são fontes importantes de risco.

TORRES (2016) analisou técnico-economicamente a produção de açúcar lignocelulósico via pré-tratamento hidrotérmico com o conceito de preço de transferência, ou seja, o preço possível de vender para mercados que convertessem estes açúcares. Na primeira análise de risco (com uma ampla possibilidade de variação das enzimas, conforme descrito na literatura), verificou que o preço do açúcar tinha 66% de chance de ser vendido abaixo do considerado ideal. Ao fazer uma segunda análise, com um preço de enzimas menor e distribuição mais estreita, essa probabilidade caiu para

40%. Ao fazer a pesquisa de mercado, o autor concluiu que, mercados com baixa taxa de rendimento (por exemplo fermentação) só podem absorver o custo do açúcar se o preço do produto final também for alto (15000 a US\$ 3000/t), já para processos com alta taxa de conversão, é possível atingir mercados com preço até mesmo inferiores a US\$ 1000/t. Por fim, TORRES (2016) concluiu que dificilmente a planta de açúcar lignocelulósica conseguiria ser competitiva com combustíveis fósseis, mas tinha potencial com produtos de maior valor agregado com preço a partir de US\$ 3500/t. De fato, a planta de açúcares lignocelulósicas operando sozinha é mais difícil de obter lucratividade, contudo, em um processo integrado pode ganhar bastante vantagem competitiva.

3.7.3. Avaliação de mercados

Não há na literatura ferramenta para seleção de mercados para açúcares lignocelulósicos ou outro intermediário da indústria química que faça uma avaliação de forma quantitativa e qualitativa. Contudo, podemos citar o trabalho de LIU, Chan e Ran (2016) que desenvolveram um método de seleção de fornecedor de nuvem de computação com atributos objetivos e subjetivos. Embora aparentemente estes produtos sejam bem diferentes, ambos são *commodities*. Afinal, no fornecimento de nuvem o que importa na transação é o volume (quantidade de *gigabytes*) e o preço.

Na metodologia segundo LIU, Chan e Ran (2016), primeiro os chamados tomadores de decisão (DM) respondem questionários de acordo com suas opiniões, em termos linguísticos ou quantitativos. Em seguida, a matriz de decisão é estabelecida para cada DM. Na etapa de agregação, um método de ponderação combinada que considera os pesos objetivos e preferências subjetivas é proposto para determinar os pesos integradas dos atributos e DMS. Em seguida, depois de os pesos dos atributos e os DMS são calculadas, todas as matrizes de decisão são agregadas com base no operador LWAA (média aritmética ponderada da linguística). Finalmente, na etapa de seleção, essas alternativas são então classificadas por valor crescente das pontuações, para identificar qual fornecedor de nuvem é adequado para a empresa para usar em computação em nuvem.

O trabalho de LIU, Chan e Ran (2016) também abrange o método de Delphi, uma técnica que visa buscar opiniões de especialistas sobre um evento futuro. Consiste na

avaliação individual e anônima de especialistas sobre um determinado tópico. Posteriormente, eles têm acesso às respostas do grupo todo e fazem uma nova avaliação individual. Dessa forma é feita uma distribuição estatística das variáveis. Este método é muito interessante quando se deseja fazer previsões e não se tem muitas informações quantitativas, porém nem sempre é fácil de ser aplicado já que demanda tempo de pessoas especializadas, ainda mais quando não há um incentivo financeiro para participação.

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1. Avaliação técnico-econômica da produção de açúcares lignocelulósicos em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto (objetivo específico 1)

Para a realização da análise técnico-econômica foram desenvolvidos modelos do tipo entrada-saída (grandes blocos) em planilhas Excel com os balanços de massa e energia dos processos de biorrefinaria. Estes foram alimentados com valores fatorados a partir de dados disponíveis na literatura, relatórios, e informações pessoais. Tais balanços foram acoplados aos modelos de uma fábrica kraft de celulose de capacidade de 2,4 milhões de tonelada seca de eucalipto por ano (conversão em polpa de 52%) desenvolvidos em Excel pelo grupo de pesquisa do orientador deste trabalho. Os dados dos balanços de massa e energia dos processos integrados alimentaram o modelo econômico. Finalmente, mediante análise de fluxo de caixa do modelo econômico foram calculados indicadores de desempenho econômico (p.ex., TIR, VPL, tempo de retorno, preço mínimo de venda) também no Excel.

Na avaliação técnico-econômica foram considerados seis cenários formados a partir da alternância de matéria prima e técnicas de fracionamento:

- Três opções de matéria-prima: eucalipto convencional, floresta energética de eucalipto e cana-energia;
- Duas opções de tecnologia de fracionamento: organosolv e explosão a vapor.

Em seguida, são testadas outras opções possíveis do projeto (além das premissas, expostas no tópico 6.3, originalmente fixadas), como por exemplo, a possibilidade do cenário com cana-energia funcionar com menos dias do que o previsto ou o cenário de eucalipto possuir ou não pátio receptor e equipamento para corte (o eucalipto pode ser cortado na planta kraft).

Depois, os *inputs* econômicos foram variados entre $\pm 20\%$ e as variáveis técnicas entre um intervalo considerado razoável (baseado na literatura e experiência do orientador), para verificar qual o impacto de cada uma no preço mínimo de venda (gráficos de tornado).

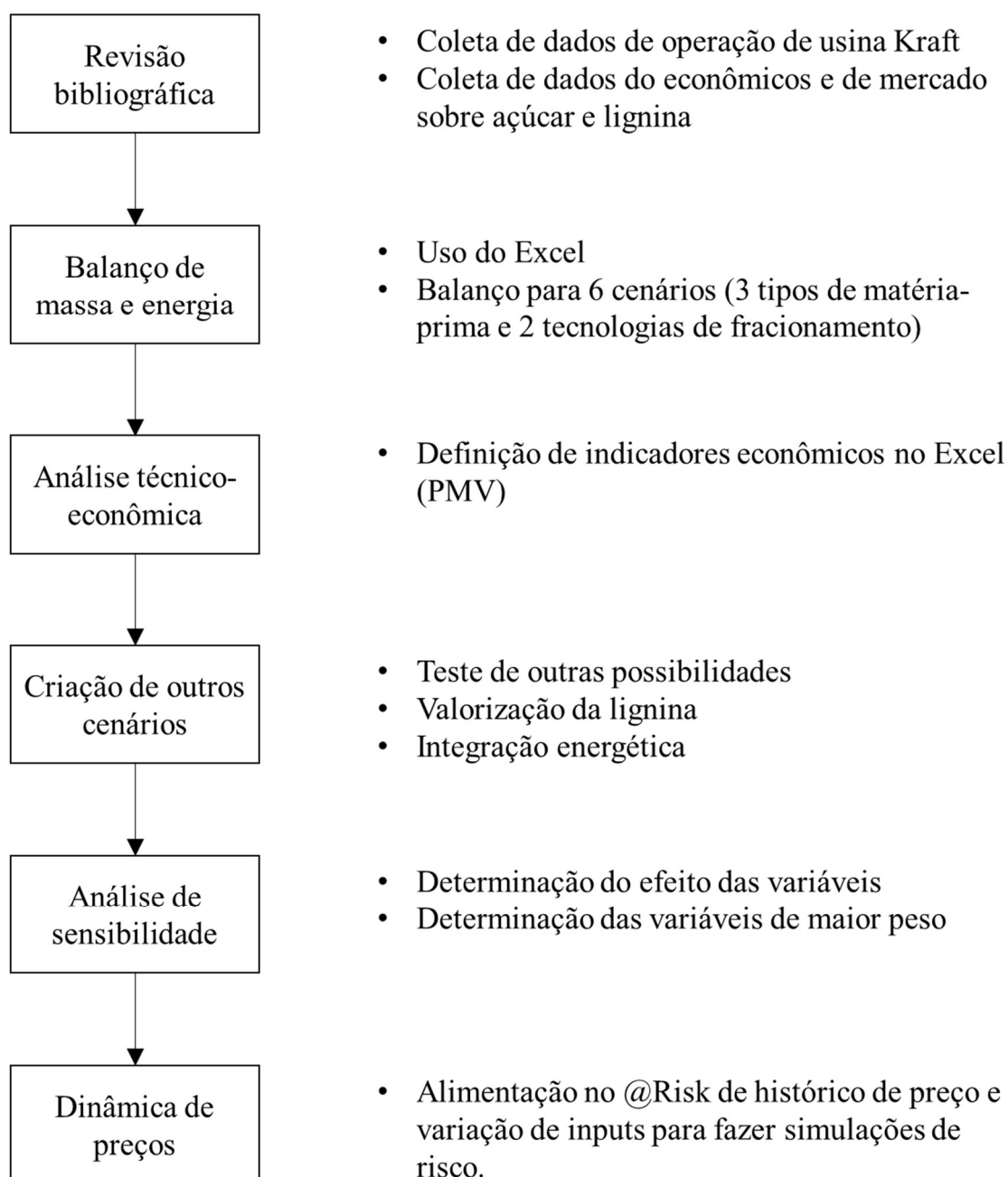
Uma vez definidas as variáveis de maior impacto, variando estas dentro de um

intervalo e estabelecendo o preço mínimo de venda encontrado para vender o açúcar (taxa interna de retorno igual à taxa de juros), qual seria o risco da oportunidade ou da perda de lucratividade do projeto (Valor presente líquido) em cada cenário?

Para resolver esta questão, foi utilizado o *software* @Risk, extensão do Excel, que a partir de funções de distribuições de entrada (como por exemplo, função de distribuição do histórico de preço da matéria-prima e outros insumos), são simuladas 1000 iterações. Desta forma, gera-se uma função de distribuição da variável de saída baseada no VPL, e é possível medir o risco financeiro de determinado projeto para obter sucesso desde que as variáveis tenham um mapeamento suficientemente preciso.

É importante notar que, mesmo para o cenário estático, o @Risk foi utilizado para encontrar a média dos preços que possuíam histórico, uma vez que o *software* é capaz de ajustar dados a uma função de distribuição e fornecer a média da mesma (ou seja, uma média mais provável do que a média aritmética simples). Para os casos em que não há histórico, como variáveis operacionais e/ou insumos que não possuem histórico de preços, foi utilizado uma função triangular, para qual são necessários três parâmetros: valor mínimo, máximo e mais provável. Estes parâmetros podem ser baseados em dados da literatura e quando não houver, experiência do orientador ou estimativas. Para estas variáveis sem histórico, o valor estático não é a média, mas o valor mais provável. Os estudos referentes a esta etapa estão ilustrados na Figura 15.

Figura 15 – Representação esquemática da metodologia de trabalho a ser empregada para atender ao objetivo específico 1.



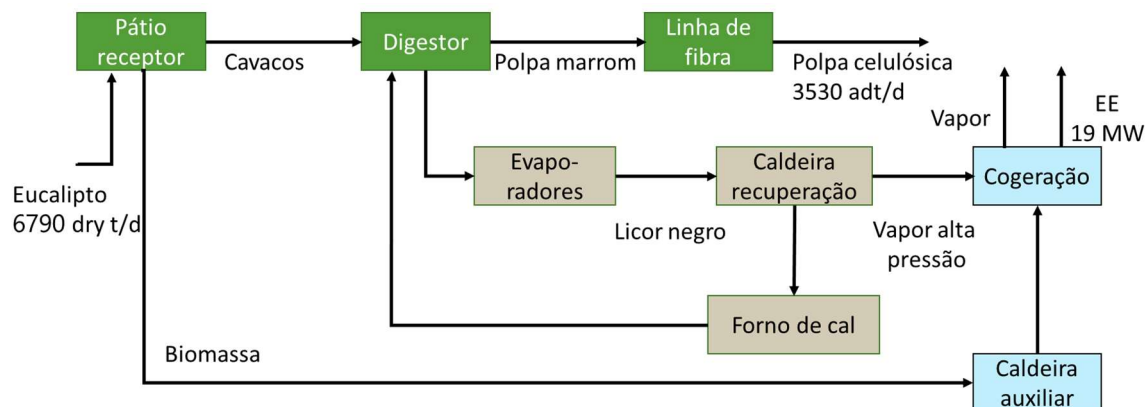
4.1.1. Design dos cenários de biorrefinaria

4.1.1.1. Integração entre biorrefinaria e indústria kraft

A indústria kraft de estudo tem uma capacidade de 2,4 milhões de tonelada seca de eucalipto por ano e produz 1,2 milhões de tonelada seca de polpa celulósica (Figura 16). O excedente de energia elétrica da indústria operando sozinha é de 19 MW ou

151.620 MWh ao ano.

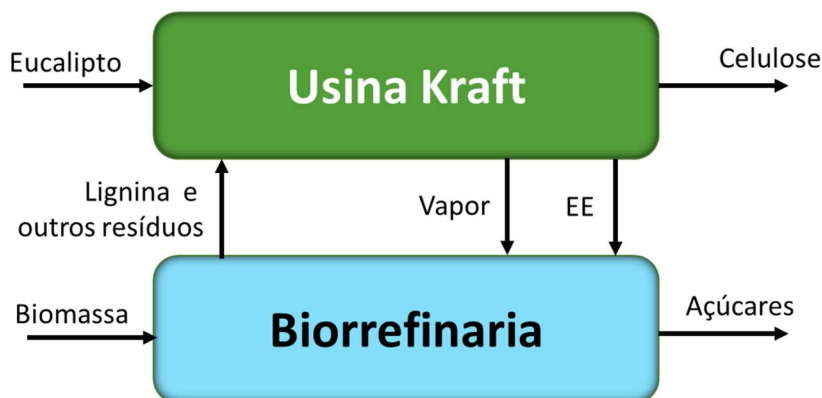
Figura 16 – Fluxograma indústria kraft



EE: energia elétrica

A indústria kraft fornece para biorrefinaria energia elétrica e vapor. Por sua vez, a biorrefinaria alimenta a caldeira auxiliar da mesma com lignina e celulose e hemicelulose não hidrolisadas (Figura 17).

Figura 17 – Integração entre usina kraft e biorrefinaria



EE: energia elétrica

4.1.1.2. Principais diferenças e semelhanças entre matérias-primas

No início deste trabalho, supunha-se que o eucalipto jovem (floresta energética) tivesse uma composição diferente do eucalipto maduro. Contudo, dados da indústria e pesquisa na literatura detalhados no item 3.1.2.1 deste trabalho mostraram que associação entre composição e idade não é significativa no intervalo de 2 a 7 anos (idade de floresta energética e eucalipto maduro, respectivamente). Desta forma, os balanços de massa serão iguais para o eucalipto e floresta energética. O que muda é o balanço econômico devido ao preço das matérias-primas serem diferentes e também por

ter sido considerado um cortador para a floresta energética e para o eucalipto maduro não. Isto porque as fibras do eucalipto mais jovem são menores e, portanto, não adequadas para a produção de papel, logo, estas matérias-primas não podem se misturar no cortador da indústria kraft. A produção no campo de floresta energética é superior ao de eucalipto (Tabela 9), mas não faz parte do escopo deste trabalho a produção florestal.

Tabela 9 – Característica e composição de eucalipto, floresta energética e cana-energia.

Característica	Eucalipto ¹	Floresta energética ²	Cana-energia ³
Composição			
Umidade (%)	45	45	60
Celulose (% base seca)	45,5	45,5	30,1
Hemicelulose (% base seca)	20,3	20,3	17,8
Lignina (% base seca)	29,7	29,7	16,3
Sacarose (% base seca)	0	0	24,4
Glicose/frutose (% base seca)	0	0	7,5
Produtividade no campo (t seca/ha)	11	20	75
Preço (USD/t seca)	52	56	39
Densidade ⁴ (kg/m ³)	452	365	N/A

1: Fonte: para composição foi utilizado dados de relatório interno, para a produtividade no campo a fonte é o relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores (2016) e para a densidade e o preço as fontes são SANTANA *et al.* (2012) e Instituto de Economia Agrícola (2017), respectivamente.

2: Quanto a produtividade, este manejo é mais nova que o eucalipto convencional e pode variar muito de acordo com técnica. Foi feito uma média baseada no trabalho de LEMOS (2014) que fez uma análise econômica do plantio e condução de eucalipto de curta rotação. Para o preço e densidade as fontes são SANTANA *et al.* (2012) e Instituto de Economia Agrícola (2017), respectivamente.

3: A composição é baseada no trabalho de MILANEZ (2015), para a produtividade foi feito uma média aritmética dos dois tipos de cana-energia (MILANEZ *et al.*, 2015) e o preço é baseado em BONOMI *et al.* (2016b).

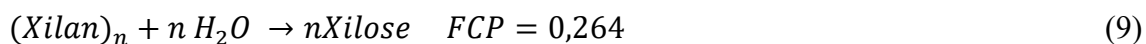
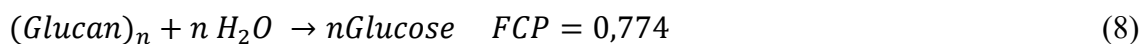
4: Fonte: SANTANA *et al.* (2012)

Para a floresta energética foi considerado pátio receptor e um equipamento para cortar em cavacos que consome 8,3 KWh por tonelada de madeira seca (dados da indústria). Para cana-energia é necessária uma unidade com moenda, calagem e decantação, isto quer dizer, processo análogo a moagem da cana e tratamento do caldo para produção de álcool (detalhado no tópico 4.1.1.5).

4.1.1.3. Cenário organosolv com eucalipto e floresta energética de eucalipto

Os dados da literatura utilizados como base deste projeto para o modelo de biorrefinaria com pré-tratamento organosolv foram de NITZSCHE; Budzinski e Gröngröft (2016) que simularam uma biorrefinaria a base de madeira para produção de etileno polimérico, lignina e combustível. Embora nesse trabalho a matéria-prima seja o fagus, um tipo de madeira mole, foi assumido os mesmos rendimentos na hidrólise e pré-tratamento para o eucalipto, floresta energética e cana-energia, por falta de dados na

literatura quanto a este tipo de pré-tratamento. A planta estudada no trabalho de NITZSCHE; Budzinki e Gröngroft (2016) tem uma capacidade de 400.000 t de matéria-prima seca por ano. O solvente utilizado foi etanol misturado com água, em uma razão mássica de 1:1, em uma proporção de solvente para madeira 4:1. Como catalisador, considerou-se ácido sulfúrico com concentração de 1% adicionado a taxa de 0,94% em relação a matéria-prima seca. As condições do reator de pré-tratamento são pressão de 1,8 MPa a 180°C e tempo de residência de 2h, antes de terminar a operação o reator é expandido a pressão atmosférica. A corrente de saída do reator é utilizada para aquecer o solvente que entra, e passa por uma prensa parafuso a fim de separar a fase líquida (composta principalmente de solvente e compostos solúveis) da sólida (fibras). A fração sólida é então lavada para limpar a fibra e remover resquícios de etanol e segue para a hidrólise enzimática. Água deve ser adicionada até atingir a quantidade máxima de sólidos diluídos, 25%, e a corrente é aquecida até 50°C. A taxa alimentação de enzimas é de 6,3g/kg de celulose, composta por celulase e beta-glucosidase, em razão mássica de 1:10 e o tempo de residência é de 48h. As principais reações no reator e o fator de conversão dos produtos (FCP) são representadas nas Equações 8 e 9.

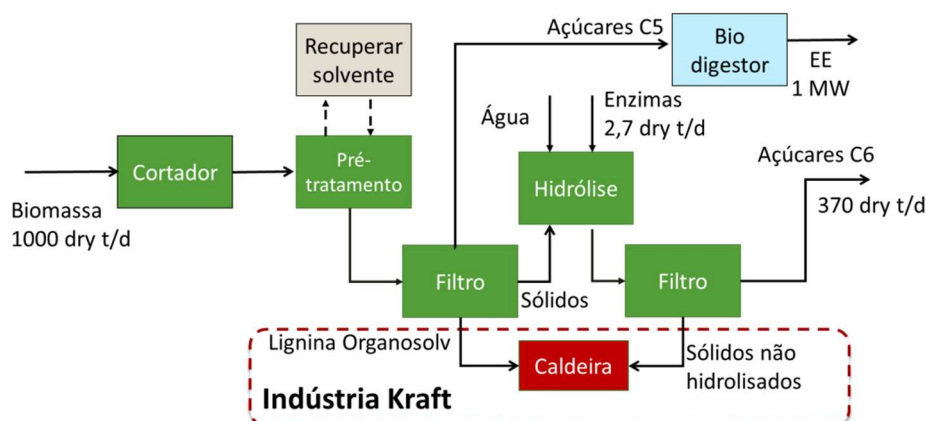


Logo após o reator de hidrólise, a corrente passa por uma prensa rosca para remover os sólidos que não reagiram (principalmente lignina) da solução líquida com açúcares. Os açúcares seguem então para fermentação, que não faz parte do escopo deste trabalho.

No processo organosolv, diferente do pré-tratamento explosão a vapor, há saída de lignina em duas etapas: no pré-tratamento e na hidrólise. A lignina do pré-tratamento é chamada lignina organosolv e apresenta alta pureza. Em alguns cenários deste trabalho é considerada também como produto (e não somente combustível para caldeira). Em contrapartida, a lignina da hidrólise é mais impura e, neste projeto, sempre é queimada.

O fluxograma do processo está indicado na Figura 18. Como a composição do eucalipto e floresta energética de eucalipto é igual e a alimentação de biomassa foi fixada em 1000 toneladas seca por dia, as correntes de saída também são iguais para estas duas matérias-primas.

Figura 18 – Fluxograma do cenário de organosolv com eucalipto ou floresta energética de eucalipto



Os valores referentes aos equipamentos das unidades industriais de pré-tratamento e hidrólise foram ajustados para o tamanho da planta deste trabalho, 350.000 toneladas de matéria-prima seca por ano, pela regra de seis décimos (detalhada em 4.1.2).

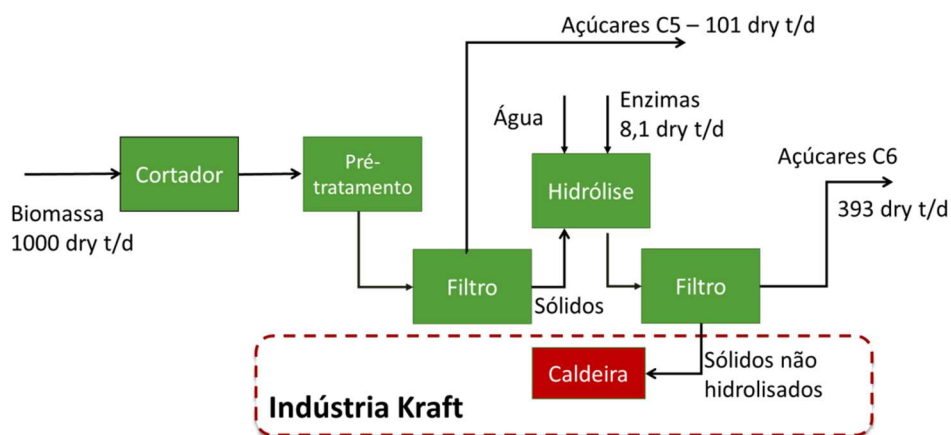
No caso do cenário organosolv, diferente do de explosão a vapor, como a corrente de pentoses é muito diluída, optou-se por colocar um biodigestor. Os dados de conversão, investimento e operação foram baseados no trabalho de MARIANO *et al.* (2013).

4.1.1.4. Cenário explosão a vapor com eucalipto e floresta energética de eucalipto

Quanto aos dados para o cenário de explosão a vapor, a base foi o trabalho de EFE, Straathof e Van der Wielen (2005) que avaliaram técnico-economicamente a produção de etanol e açúcar a partir de cana de açúcar e bagaço de cana de açúcar no Brasil por meio de explosão a vapor, considerando a tecnologia corrente (2005) e uma estimativa de tecnologia futura (2015). Também foi assumido que os rendimentos de pré-tratamento e hidrólise são iguais para o eucalipto, floresta energética e cana-energia. A planta do estudo é alimentada a uma taxa de 5 milhões de toneladas por ano. O pré-tratamento também é feito com catálise ácida, 1% de H_2SO_4 por bagaço seco. O reator é contínuo do tipo fluxo em pistão e as condições são 200° C de temperatura e 30 s de tempo de residência. A corrente de saída do reator passa por um filtro prensa parafuso para remover as fibras que não foram solubilizadas. Água é adicionada para atingir o teor máximo de sólidos no vaso de hidrólise de 20%. As enzimas são acrescentadas na proporção de 21 kg de celulase por tonelada de celulose. O tempo de residência para conversão de 90% da celulose é de 36 horas em regime contínuo. Depois, o hidrolisado

passa por uma prensa parafuso para remover as fibras que não reagiram. Estas fibras incluem lignina e outros componentes não hidrolisados. A torta de filtro é utilizada para alimentar a caldeira. O valor de CAPEX foi ajustado pela regra de seis décimos (detalhada em 4.1.2). O fluxograma do processo está indicado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma cenário explosão a vapor para eucalipto e floresta energética de eucalipto



4.1.1.5. Particularidades da Cana-energia

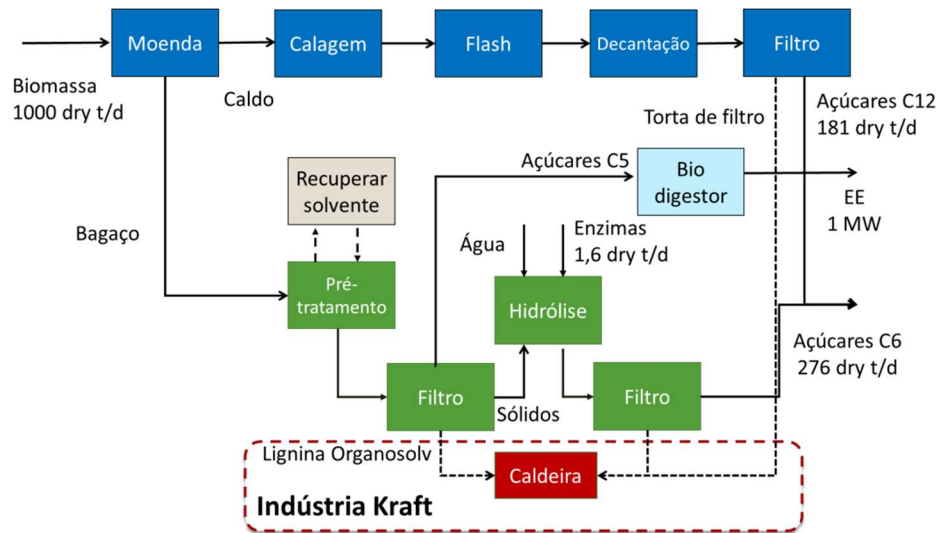
Quanto ao uso da cana-energia, é necessário considerar uma unidade para recepção da cana, extração e tratamento do caldo. Esta unidade também foi calculada com base no trabalho de EFE, Straathof e Van der Wielen (2005), que trata de cana convencional. Segundo BONOMI *et al.* (2016a), os rendimentos de tratamento e fermentação do caldo da cana convencional e da cana-energia podem ser considerados os mesmos. Com exceção da moenda, onde a eficiência de extração do caldo da cana-energia é inferior devido a mesma ser mais fibrosa, cerca de 90% enquanto que da cana convencional é possível extrair 96% dos açúcares, para moenda de 5 ternos. Na Figura 20 está representado o fluxograma da biorrefinaria (a) organosolv e (b) explosão a vapor com a unidade de extração e tratamento do caldo da cana-energia. A cana-energia passa por uma moenda de 5 ternos, onde 90% do caldo é extraído, depois ocorre a calagem. Esta etapa visa o controle do pH e favorece a decantação. Segundo EFE, Straathof e Van der Wielen (2005) é necessária uma proporção de 0,5 kg de óxido de cálcio (CaO) por tonelada de cana. A este óxido de cálcio é adicionado água em vaso de mistura em proporção estequiométrica para formar hidróxido de cálcio, que é adicionado ao caldo, segundo a Equação 10.



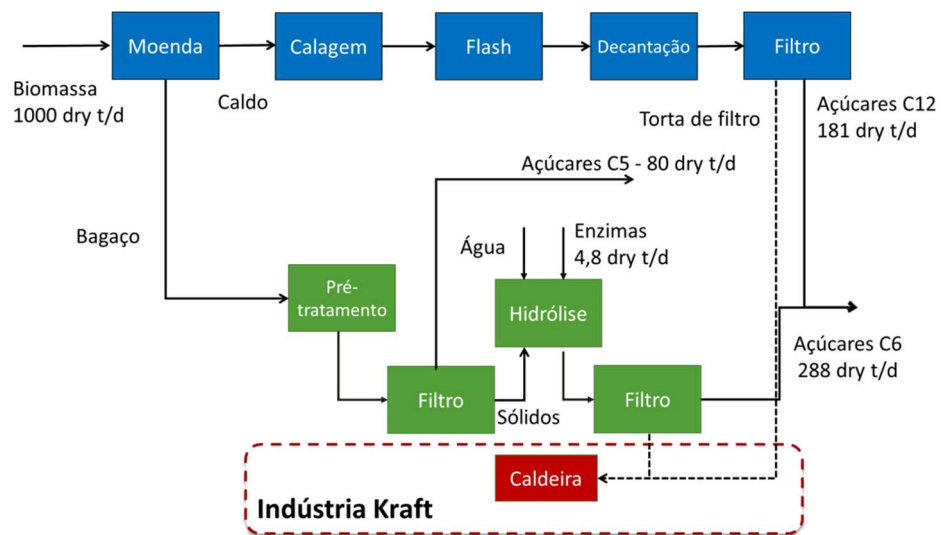
Depois da calagem, o caldo passa por um flash para concentração do mesmo e em seguida é decantado. No trabalho de EFE, Straathof e Van der Wielen (2005) somente ao caldo que será utilizado para produção de açúcar alimentício é adicionado agente floculante na decantação, e o mesmo também passa por um processo de sulfitação antes da calagem. Como não faz parte do escopo deste trabalho açúcares do setor alimentício esses fatores não foram levados em consideração. Após a decantação, o caldo passa por um filtro rotativo para remover impurezas e resquícios de fibra. O caldo clarificado, rico em sacarose, é misturado então com os açúcares C6 provenientes da unidade de pré-tratamento e hidrólise. Embora a cana-energia tenha uma quantidade de açúcares menor que a cana convencional, ela tem um percentual maior de frutose e glicose, enquanto que na cana convencional praticamente o único açúcar presente é a sacarose. Então, este caldo proveniente da unidade da cana também possui açúcares C6, ainda que seja mais rico em sacarose.

O valor de investimento para esta unidade é de 14,5 milhões de dólares, atualizados para o ano de 2016 e ajustados para a capacidade da planta de estudo neste trabalho pela regra de seis décimos (detalhada em 4.1.2), com base no trabalho de EFE, Straathof e Van Der Wielen (2005).

Figura 20 – Fluxograma da biorrefinaria alimentada com cana-energia e pré-tratamento (a) organosolv e (b) explosão a vapor.



a



b

4.1.2. Parâmetros da análise econômica

O CAPEX dos equipamentos dos trabalhos utilizados como base foram ajustados para a escala da planta deste trabalho pela regra de 6 décimos (ULRICH, 1984 *apud* Guthrie, 1974), um tipo de regra empírica muito empregada em estudo de viabilidade que relaciona capacidade com investimento de acordo com a Equação 11.

$$\frac{\text{Custo 1}}{\text{Custo 2}} = \left(\frac{\text{Capacidade 1}}{\text{Capacidade 2}} \right)^{0,6} \quad (11)$$

O fator de Lang foi utilizado para representar os investimentos indiretos (melhoria do terreno, instalação hidráulica e elétrica, obras, etc) considerando uma unidade anexa a uma planta já existente para uma planta de processamento sólido-fluído (fator 3). É um fator multiplicativo aplicado ao preço dos equipamentos. Os preços foram atualizados segundo o índice CPCI (*Chemical Engineering's Plant Cost Index*) e devido ao trabalho de NITZSCHE; Budzinski e Gröngroft (2016) estar em euros, os investimentos foram convertidos para dólares segundo a cotação média do ano de X-RATES (2017).

O principal indicador econômico utilizado neste trabalho foi o preço mínimo de venda (PMV) dos açúcares glicose e sacarose (este último presente nos cenários de cana-energia). A corrente de pentoses também é considerada como produto, e foi determinado que o seu preço fosse de 80% em relação aos açúcares C6 e C12 (açúcares de 6 e 12 carbonos, glicose e sacarose, este último presente apenas nos cenários de cana-energia). A depreciação é linear e a TIR escolhida foi de 10%, a mesma praticada pelo NREL (*National Renewable Energy Laboratory*, laboratório dos Estados Unidos reconhecido mundialmente no setor de energia renovável) como por exemplo no trabalho de HUMBERT *et al.* (2011). Outros parâmetros para análise econômica e preços de matéria-prima estão indicados na Tabela 10 e 11, respectivamente. Preços que possuíam histórico, como por exemplo, eucalipto, floresta energética, energia elétrica e etanol foram calculados com base na média da distribuição de preços (curva ajusta pelo método AIC no @Risk) dos últimos 6 anos.

A quantidade de operadores e horas homem foi calculada segundo proposto por ULRICH (1984).

Tabela 10 – Parâmetros da análise econômica

Parâmetro	Valor
Tempo de vida do projeto	25 anos
Taxa mínima de atratividade	10%
Impostos	34%
Manutenção (em relação ao CAPEX)	3%
Depreciação (linear)	10% a.a.

Tabela 11 – Preço das matérias-primas e insumos

Matéria-prima/Insumo	Valor	Fonte
Eucalipto (USD/t seca)	51,3	Instituto de Economia Agrícola (2017)
Floresta energética (USD/t seca)	57,3	Instituto de Economia Agrícola (2017)
Cana-energia (USD/t seca)	39	BONOMI et al. (2016b)
Enzimas (USD/kg)	5,0	LIU; ZHANG; BAO (2016) <i>apud</i> Kazi et al (2010)
Etanol anidro (USD/t)	708	CEPEA (2017a)
Ácido sulfúrico (USD/t)	103	Estimativa de mercado
Óxido de Cálcio (USD/t)	93	Estimativa de mercado
Energia elétrica (MWh)	57,3	ANEEL (2017)
Liginina (USD/t)	660	NITZSCHE <i>et al.</i> (2016)
Horas homem (USD/h.homem)	13	Estimativa de mercado
Água de processo (USD/t)	0,05	Estimativa de mercado

4.1.3. Análise de risco

Na análise de sensibilidade, onde varia-se o valor dos *inputs* e verifica-se o impacto no resultado final (PMV), por meio de gráficos de tornado, pode-se identificar variáveis para descartar na análise de risco, porque sua variação causa impacto muito pequeno no projeto, como por exemplo, preço da água, do ácido sulfúrico, do óxido de cálcio. Essas variáveis têm impacto pequeno devido ao seu ao seu preço e/ou consumo serem muito pequenos em relação as outras. Isso não significa que elas serão descartadas do balanço, apenas da análise de risco. Essa triagem é necessária porque na análise de risco se busca informações sobre a variação de um *input* dentro de possibilidades reais. Buscar informações sobre todas as variáveis pode demandar muito tempo e não necessariamente fornecer mais precisão ao projeto, que trata de uma tecnologia em desenvolvimento e, portanto, carrega intrinsecamente um certo grau de incerteza.

Então, a partir desta triagem, foi colocado modelos de distribuição como *input* no @Risk, um *software* que funciona como extensão do Excel e simula milhares de iterações para obter uma função de distribuição de saída. A distribuição do custo das variáveis eucalipto, floresta energética de eucalipto, eletricidade e etanol foram obtidas

a partir do histórico de preços (desde 2006) pelo método de ajuste AIC do @Risk. O modelo de distribuição, o valor mínimo, máximo e média, bem como a fonte do histórico e outras variáveis econômicas consideradas na análise de risco estão indicadas na Tabela 12. Os valores de mínimo e máximo são do modelo ajustado, e não necessariamente do banco de dados obtido. No APÊNDICE 1 estão representadas as funções de distribuição do custo das matérias-primas.

Tabela 12 – Função de distribuição variáveis econômicas

Variável	Distribuição	Min	Mais provável	Max	Fonte
Eucalipto (US\$/t seca)	Kumaraswamy	42,2	51,3	57,8	IEA (2017)
F. energética (US\$/t seca)	Triangular	45,8	57,4	74,0	IEA (2017)
Cana-energia (US\$/t) ^a	Triangular	8,2	13	14,4	Milanez <i>et al.</i> (2016) ^b
Enzimas (US\$/t)	Triangular	1250	5000	6270	Liu; Zhang; Bao (2016)
Elettricidade	Triangular	25,2	57,3	113	ANEEL (2017)
Lignina	Triangular	531	660	1063	Nitzsche <i>et al.</i> (2016)
Etanol	BetaGeneral	410,9	707,6	890,3	CEPEA (2017a)
Preço da xilose ^c	Triangular	60%	80%	95%	
CAPEX ^d	Triangular	-30%		+50%	

^aO preço da cana-energia está em dólares por tonelada, o preço por tonelada seca é 39 dólares conforme indicado na Tabela 11.

^bFonte valores de mínimo e máximo: JUNQUEIRA (2015) e BRESSIANI (2017).

^cPreço fixado a uma taxa do preço mínimo de venda da glicose.

^dTaxa de variação do valor inicialmente estimado para o CAPEX.

Demais distribuições de variáveis, que não possuíam histórico, como variáveis operacionais e outras de custos, foram plotadas como distribuição triangular. Este modelo necessita de 3 parâmetros: valor mínimo, mais provável e o máximo. O valor mais provável é aquele já calculado para o balanço de massa no Excel. Os limites foram indicados conforme pesquisa na literatura, experiência do orientador, informações pessoais ou do grupo de pesquisa. Algumas distribuições são triangulares também mesmo obtidas por meio de histórico, por conta de um melhor ajuste do método para esta função. Isto quer dizer, toda distribuição que não foi originada de um histórico é triangular, mas nem toda distribuição triangular não possui histórico. O CAPEX é um exemplo de variável sem histórico e foi delimitado de -30 a +50% do seu valor estimado dentro de uma distribuição triangular. Embora os cenários de cana-energia foram modelados para operar o ano inteiro, na análise de risco foi incluída a opção da cana-energia operar com um mínimo de 300 dias e o mais provável (e também limite máximo) de 350 dias. Esta e outras variáveis operacionais foram indicadas na Tabela 13. Como neste caso todas são distribuições triangulares e foram baseadas na experiência

do orientador, essas informações não foram adicionadas na tabela.

Tabela 13 – Função de distribuição variáveis operacionais

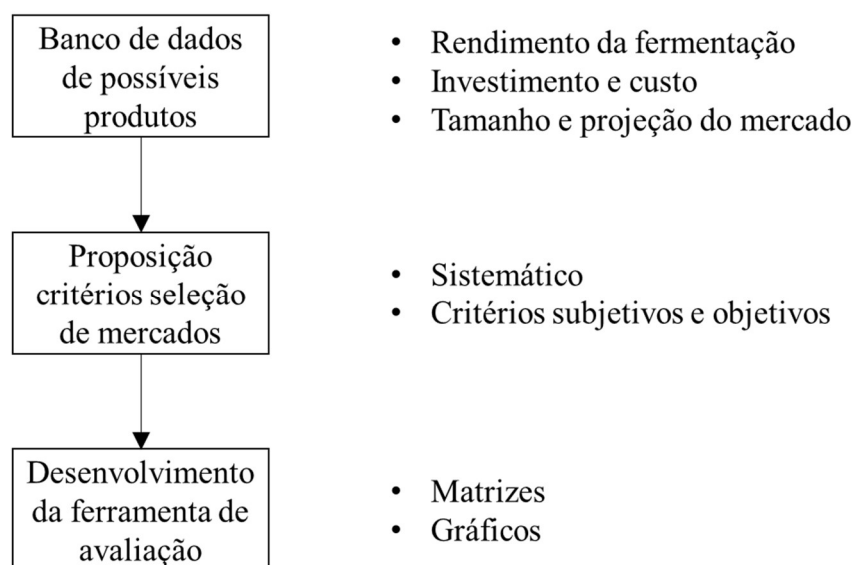
Variável	Min	Mais provável	Max
Tecnologia organosolv			
Conversão de C5 no pré-tratamento	0,33	0,39	0,45
Conversão glicose na hidrólise	0,65	0,774	0,90
Consumo de enzima (g/kg de celulose)	3,0	6,3	10,0
Tecnologia explosão a vapor			
Conversão de C5 no pré-tratamento	0,85	0,90	0,95
Conversão glicose na hidrólise	0,83	0,90	0,95
Consumo de enzima (g/kg de celulose)	14,7	21,0	29,4
Cana-energia			
Dias de operação	300	350	350

Há também outras variáveis operacionais que seriam interessantes para inserção na avaliação de risco, como por exemplo consumo de energia elétrica dos equipamentos (principalmente moenda e cortadores) e de vapores. Porém como não há na literatura limites claros da variação destes consumos e neste trabalho não foi feito balanço de energia, eles foram desconsiderados.

4.2. Metodologia para seleção de mercados para açúcares lignocelulósicos produzidos em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto (objetivo específico 2)

A fase inicial dessa etapa do trabalho consistiu na geração de um banco de dados que contivesse informações chaves sobre produtos químicos e biocombustíveis de interesse: rendimento da fermentação, capacidade de fermentação de açúcares C5 (p.ex., xilose), tamanho e projeção de crescimento do mercado, número de fornecedores de tecnologia, e outros a serem definidos. Em seguida, baseando-se no banco de dados, foram criados critérios que expressassem riscos técnicos e de mercado e também o potencial desempenho econômico. Esses critérios têm como função contabilizar diferentes aspectos (econômicos e de risco). Um componente importante desse tipo de ferramenta é a forma de comunicação dos resultados. Considerando que os interlocutores finais da ferramenta serão executivos (tomadores de decisão) das empresas de celulose, foram propostas matrizes ilustrativas elaboradas para facilitar a visualização dos resultados. As principais etapas descritas acima estão resumidas no esquema apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Representação esquemática da metodologia de trabalho a ser empregada para atender ao objetivo específico 2.



4.2.1 Seleção dos parâmetros

Para avaliar a aplicabilidade dos xaropes de açúcar estudados neste trabalho, este estudo analisou potenciais produtos de biorrefinaria da plataforma de açúcares. Isto quer dizer, produtos ou tecnologias que utilizam açúcares como intermediários em especial do segmento de economia sustentável. Para tal, foi elaborada uma ferramenta que engloba análise econômica do produto, análise tecnológica e análise de mercado. Os produtos selecionados foram escolhidos de acordo com os relatórios de WERPY e Petersen (2004) e de JONG *et al.* (2012).

Para a análise econômica, levantou-se informações a respeito dos seguintes tópicos:

- Projeção de mercado para 2020 (ou o mais próximo de 2020 o possível): a pontuação é proporcional à projeção;
- Tamanho do mercado atual: uso de valores mais recentes o possível para uma pontuação mais verossímil;
- Crescimento estimado do mercado.

Em termos de tecnologia, este estudo avaliou 3 características:

- Principais fabricantes do produto em questão: quanto maior a produção deles maior a pontuação.
- O nível de prontidão tecnológica, segundo metodologia da NASA (2017) (ANEXO 1).
- Geração de subprodutos que possam agregar valor.
- Organismos geneticamente modificados (OGM): se é indispensável o uso desse tipo de microrganismo no processo isso é negativo pois pode ser polêmico e até mesmo impedido em alguns países.
- Rendimento da fermentação/reação para açúcares C6 e C5 (hexoses e pentoses). O rendimento para hexoses tem um peso maior porque neste trabalho a premissa é que os açúcares C6 sejam mais valiosos.
- CAPEX e OPEX: estimados para 145 kton (produção média dos cenários estudados) de xarope de açúcar por ano.

Referente ao aspecto de mercado, avaliou-se 3 tópicos:

- *Drop-in*: se o produto é *drop-in* significa que ele é de origem renovável, mas é um substituto perfeito de um produto de origem fóssil (substâncias idênticas, porém provenientes de rotas distintas). Se ele não é *drop-in* então é um produto novo, que pode ser substituto de outro produto de origem fóssil com adaptações. Se o produto é *drop-in* então ele terá aplicações e cadeia de suprimentos bem estabelecidas, mas sofrerá mais impacto de concorrência. Por outro lado, produtos que não são *drop-in* demandam um esforço maior para desenvolver aplicações, mas também existe a possibilidade de se encontrarem novas aplicações, além disso em geral são biodegradáveis. Neste estudo os não *drop-in* ganharam uma pontuação maior, porém esta questão trata-se de um *trade-off* e cabe ao usuário definir qual a situação de maior vantagem. Empresas mais tradicionais provavelmente ficarão mais confortáveis com *produtos drop-in*, e empresas mais arrojadas, dispostas a explorar novos mercados e

enfrentar maiores riscos, podem optar por produtos *drop-in* receberem pontuação maior.

- Se o mercado está maduro ou apresenta novas aplicações: se o mercado está maduro significa que provavelmente todas as possibilidades daquele produto já foram exploradas.
- A flexibilidade de possíveis mercados: quanto maior a quantidade de mercados maior sua pontuação.

Para classificar qual dos produtos é o mais indicado para a utilização de xarope de açúcar no processo, foi estabelecido previamente pontuações e pesos (de 1 a 3) para os parâmetros de mercado, tecnológico e financeiro conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 14 – Classificação e peso para metodologia de seleção de melhor processo para uso de xarope de açúcar.

	Pontuação	Peso
Projeção de mercado	Até 1 bi - 1; Entre 1 e 5 bi - 2; Acima de 5 bi - 3	1
Tamanho do mercado atual	Até 100 kton - 1; Entre 100 e 1000 kton -2; Acima de 1000 kton - 3	3
Crescimento do mercado	Até 5% - 1; Entre 5 e 15% -2; Acima de 15% - 3	2
Principais produtores	Até 10 kton/a - 1; Entre 10 e 50 kton/a -2; Acima de 50 kton/a - 3	2
Nível de prontidão de tecnologia	Até nível 5 -1; Entre nível 5 e 7 - 2; Acima de 7 - 3	3
Geração de subprodutos	Nenhum - 1; Um subproduto - 2; Mais de um subproduto - 3	2
Organismos geneticamente modificados	Sim - 1; Não - 2	1
Rendimento C6 (%)	Até 85% - 1; Entre 85% e 90% - 2; Acima de 90% -3	3
Rendimento C5 (%)	0% - 1; Até 80% - 2; Acima de 90% -3	2
CAPEX (145kt açúcar/ano)	Até 100 MMUSD - 3; Entre 100 MMUSD e 200 MMUSD - 2; Acima de 200 MMUSD - 1	3
OPEX (145kt açúcar/ano)	Até 50 MMUSD -3; Entre 50 e 100 MMUSD - 2; Acima de 100 MMUSD - 1	3
Drop-in	Sim -1; Não -2	2
Maturidade do mercado	Maduro -1; Novos mercados - 2	1
Flexibilidade de mercado	Até 3 mercados -1; Entre 3 e 6 mercados - 2; Acima de 6 mercados - 3	3

4.3 Premissas

Premissas importantes para a elaboração deste trabalho estão indicadas abaixo:

- As eficiências de pré-tratamento e hidrólise foram assumidas iguais mesmo tratando-se de matérias-primas diferentes por falta de mais dados na literatura (o que também justifica a importância da pesquisa).
- Para os casos do eucalipto convencional não foi considerado o

investimento do cortador de eucalipto, baseando-se na hipótese de que o eucalipto para biorrefinaria poderia ser cortado junto com o eucalipto para a planta kraft. No caso da floresta energética, como o eucalipto jovem não é adequado para a produção de celulose (por conta do tamanho das fibras) foi calculado o investimento e operação de um cortador de eucalipto específico para esta matéria-prima.

- O consumo energético do cortador de eucalipto jovem (floresta energética) foi considerado igual a de um eucalipto adulto.
- O tratamento do caldo da cana da energia é igual ao tratamento do caldo da cana convencional para a produção de etanol. A única diferença é a eficiência da extração do caldo na moenda. Enquanto que as moendas padrões de 5 ternos tem uma eficiência de 96% de extração de caldo cana convencional, esta eficiência é de 90% tratando-se da cana-energia (BONOMI *et al*; 2016a).
- Foi considerado que a biorrefinaria opera 350 dias no ano, inclusive a de cana-energia. Segundo BONOMI *et al* (2016a) e MILANEZ *et al* (2015) esta cultura pode ser colhida no período entressafra.
- O custo da cana-energia inclui o transporte da mesma com uma distância de 35 km da plantação até a fábrica (e o transporte tem um impacto de 31% no custo da matéria-prima) (MILANEZ *et al*; 2016).
- O preço da floresta energética e eucalipto convencional foi obtido de Instituto de Economia Agrícola (2017) que apresenta histórico de cotações de madeira do estado de São Paulo. Ou seja, representam o preço de mercado. Mas as indústrias de celulose muitas vezes são donas das fazendas de eucalipto e lhes custaria apenas o custo de produção (e, como a plantação geralmente é nas redondezas o custo do transporte não é tão significativo neste caso).
- Nos cenários de explosão a vapor, a xilose é vendida a 80% do preço mínimo de venda da glicose. Nos cenários com tecnologia de organsolv como a corrente de xilose está muito diluída, esta foi processada em um biodigestor.
- Foi considerada a compra de uma nova turbina de condensação para a biorrefinaria nos casos em que a integração gerou mais energia do que a

planta kraft operando sozinha (ou seja, considerou-se que a turbina da planta kraft estava no limite de operação).

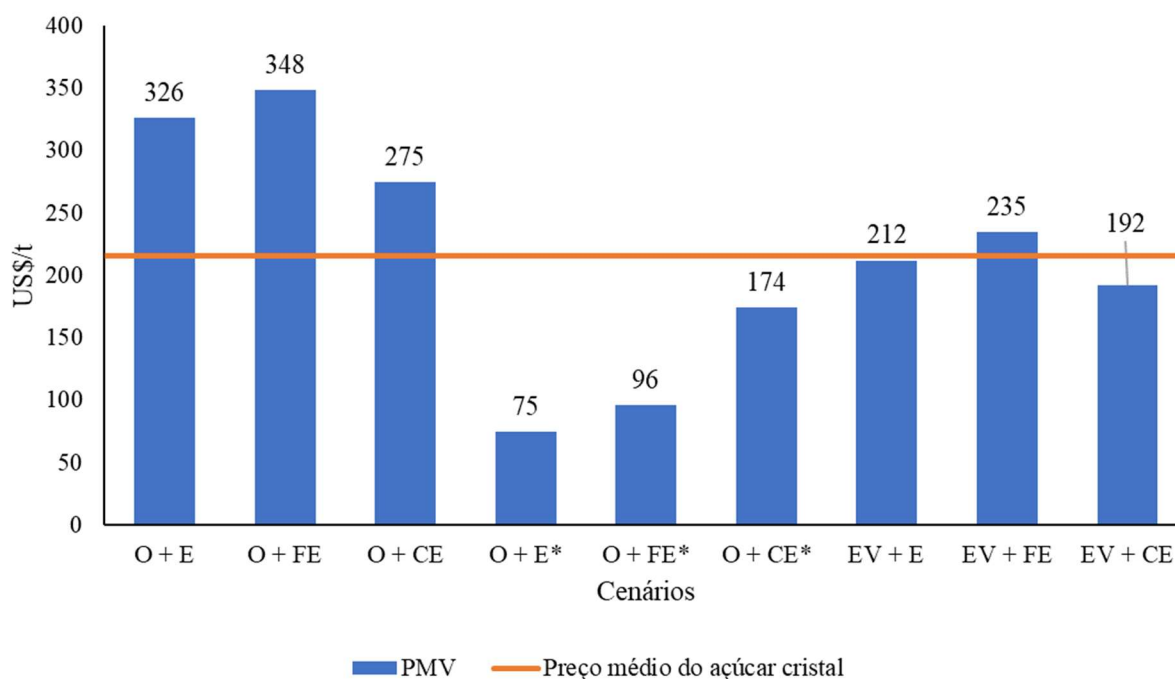
- A planta kraft de estudo possui duas caldeiras (como geralmente acontece no setor): caldeira de recuperação (onde o licor preto é recuperado) e caldeira auxiliar (onde são queimados outros resíduos para geração de energia). E, todos os resíduos fornecidos pela biorrefinaria são queimados na caldeira auxiliar para não interferir na reação de recuperação do licor preto.
- Quando na integração há produção de excesso de energia elétrica, porém este excedente é menor do que quando a planta kraft opera sozinha, foi considerado o custo de oportunidade da variação de energia elétrica vendida.
- Quantidade de mão-de-obra necessária foi calculada conforme proposto por ULRICH (1984) e inclui apenas quantidade de operadores, demais áreas como pesquisa, administração, vendas, logística, etc., poderia ser absorvido pela empresa, já que se trata de uma integração de unidades.
- Quando não estiver explícito no trabalho usado como base, a umidade transpassada pelos filtros do processo é de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de preço mínimo de venda para a tecnologia organsolv variaram entre 241-318 USD/t, com venda de lignina foi de 46-139 USD/t, e, para explosão a vapor 182-233 USD/t. Estes valores foram comparados com a média aritmética do preço do açúcar cristal no Brasil entre 2014 e 2016 (CEPEA-ESALQ/USP, 2017b) (Figura 22). Embora sejam produtos diferentes, ou seja, um é açúcar cristal para consumo alimentício e o outro é açúcar em solução proveniente de origem lignocelulósica e produto intermediário, como não há histórico de preço de açúcar lignocelulósico considerou-se que o preço do açúcar cristal seja um bom referencial. Isto quer dizer, é o produto mais semelhante e possível de consultar histórico de preço confiável.

Quando há venda de lignina (preço a 660 USD/t conforme citado por NITZSCHE; Budzinski e Gröngroft (2016)) o preço mínimo de venda do açúcar cai muito, de 241-318 USD/t a 46-139 USD/t. Isso acontece porque este estudo avalia um produto sem muito valor agregado (açúcar lignocelulósico) no cenário da lucratividade mínima (com taxa de retorno a 10% e tempo de projeto relativamente longo, 25 anos). Então, ao inserir um produto como a lignina, que embora ainda não tenha um mercado consolidado, apresenta um grande potencial, o preço mínimo (que reflete a lucratividade mínima) cai muito. Principalmente, no caso de eucalipto convencional e floresta energética, que possuem maior quantidade de lignina em sua composição. Note que, quando a cana-energia é avaliada isoladamente, esta queda não é tão drástica (cerca de metade, enquanto que para madeira o PMV cai entre um quinto e um sexto do valor).

Figura 22 – Preço mínimo de venda para os seis cenários



EC: Eucalipto convencional; FE: Floresta energética de eucalipto, CE: Cana-energia; O: organosolv; EV: explosão a vapor
*: Venda de lignina organosolv

Os cenários que envolvem cana-energia foram calculados para operar 350 dias no ano, assim como as outras matérias-primas. Pois, segundo BONOMI et al (2016a) e MILANEZ et al (2015) esta qualidade de cana pode ser colhida o ano inteiro. Mas, e na hipótese do maquinário do campo não estar totalmente desenvolvido para colheita na entressafra, e a biorrefinaria operar apenas 220 dias, qual seria o seu resultado econômico? Neste caso, o resultado do PMV é 284, 183 e 213 USD/t, para tecnologia organosolv, organosolv com venda de lignina e explosão a vapor, respectivamente (Tabela 16).

Tabela 15 – PMV em outras variações dos cenários

PMV em variações dos cenários			
	Organosolv	Organosolv*	Explosão a vapor
PMV CE – 220 dias	283,6	182,5	212,5
Variação do PMV	3,1%	4,9%	10,7%
PMV EC cortador	339,1	87,5	222,9
Variação PMV	4,0%	16,7%	10,7%

CE: Cana-energia; *: Venda de lignina organosolv.

Caso não seja validada a possibilidade da cana-energia ser colhida o ano inteiro,

ao pensar na tecnologia de explosão a vapor, a melhor opção seria o eucalipto que apresenta o mesmo PMV (220 USD/t) e é uma matéria-prima de maior acesso às indústrias kraft de celulose. No caso do organosolv, em que a maior vantagem é a venda de lignina, o eucalipto é a melhor opção, não havendo necessidade de usar cana-energia, independente da quantidade de dias de operação.

Outra questão é a premissa de que não seria necessário cortador no cenário de eucalipto convencional. Se há espaço na capacidade do cortador da indústria kraft, ele poderia ser aproveitado já que as matérias-primas são iguais. Isso não vale para floresta energética, porque ainda que a composição seja a mesma, o tamanho das fibras da madeira mais jovem é diferente e isso prejudica a produção de papel. Porém, se o cortador da indústria kraft estiver no limite e for necessário um novo, como isso impactaria o PMV? Isso inclui o investimento e instalação do equipamento, custo de mão-de-obra de operação, manutenção e energia elétrica. Neste caso, o resultado do PMV é 339, 88, 223 USD/t, para tecnologia organosolv, organosolv com venda de lignina e explosão a vapor, respectivamente (Tabela 16). No caso do organosolv com venda de lignina, o eucalipto continua se saindo melhor e, para explosão a vapor, caso se concretize as duas hipóteses expostas anteriormente (se a cana-energia operar apenas 220 dias e for necessário cortador para o eucalipto), a cana-energia se sai melhor com a explosão a vapor.

Como a análise econômica deste estudo é principalmente baseada no PMV, se julga pertinente também calcular o PMV da lignina organosolv. O preço da lignina utilizado para obter os resultados da Figura 22 foi 660 USD/t (Tabela 12), contudo, este preço é uma estimativa, em vista de que a lignina não é produto de mercado consolidado. Como não é possível avaliar dois preços mínimos de uma única vez, o preço do açúcar foi fixado em 192 USD/t, menor PMV dos cenários sem venda de lignina (explosão a vapor e cana-energia), por motivos de comparação. Isso mostrou que, se o valor da lignina estiver a partir de 403 USD/t o organosolv tem condições de competir com o cenário de explosão a vapor, mesmo sendo uma tecnologia de maior investimento (Tabela 16).

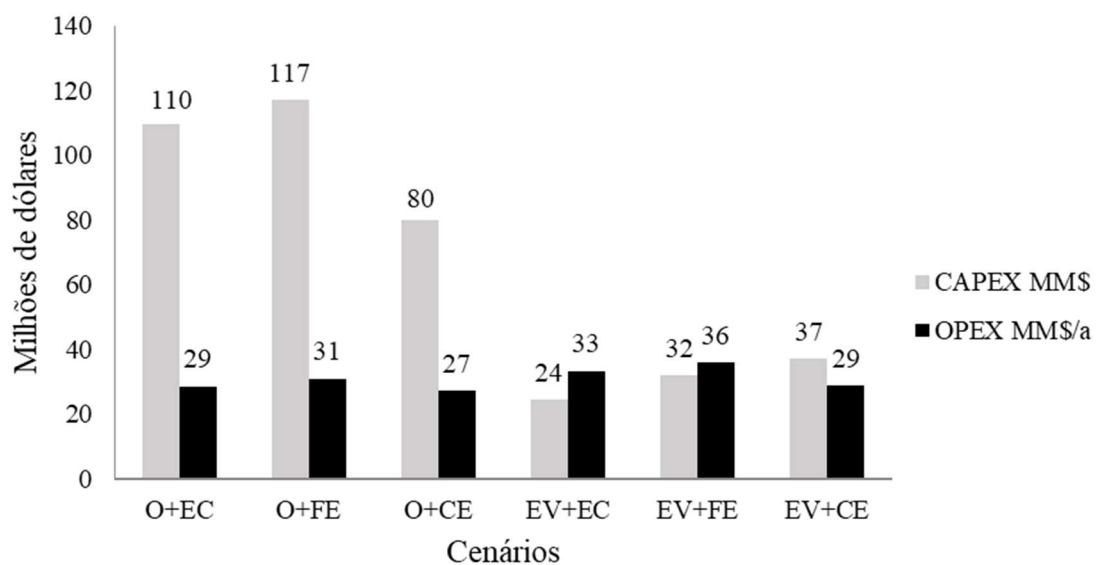
Tabela 16 – Preço mínimo de venda da lignina organosolv (TIR=10%)

Cenário	Preço mínimo de venda lignina organosolv (USD/t)
Eucalipto convencional	403
Floresta energética	450
Cana-energia	560

5.1 Estrutura de CAPEX e OPEX

Na Figura 23 estão indicados os valores de CAPEX e OPEX para os seis cenários. O CAPEX dos cenários de explosão a vapor correspondem a cerca de 30% daqueles de organosolv. Ou seja, o investimento elevado do organosolv provoca um PMV maior, porque os custos operacionais das duas tecnologias não é tão distinto assim. Nos cenários de cana-energia os valores de CAPEX e OPEX são menores, porque embora a cana-energia tenha uma unidade de extração e tratamento do caldo, ela tem menos material lignocelulósico o que faz com que os equipamentos de pré-tratamento e hidrólise (que são os mais impactam no investimento) sejam menores. Além do que, a cana-energia é muito mais barata que o eucalipto e a floresta energética (Tabela 12) o que contribui para diminuir o OPEX. Na Figura 23 não estão indicadas os cenários de venda da lignina, porque o investimento é o mesmo (com ou sem venda da lignina), embora o OPEX sofra uma variação (pela menor quantidade de combustível queimado na caldeira).

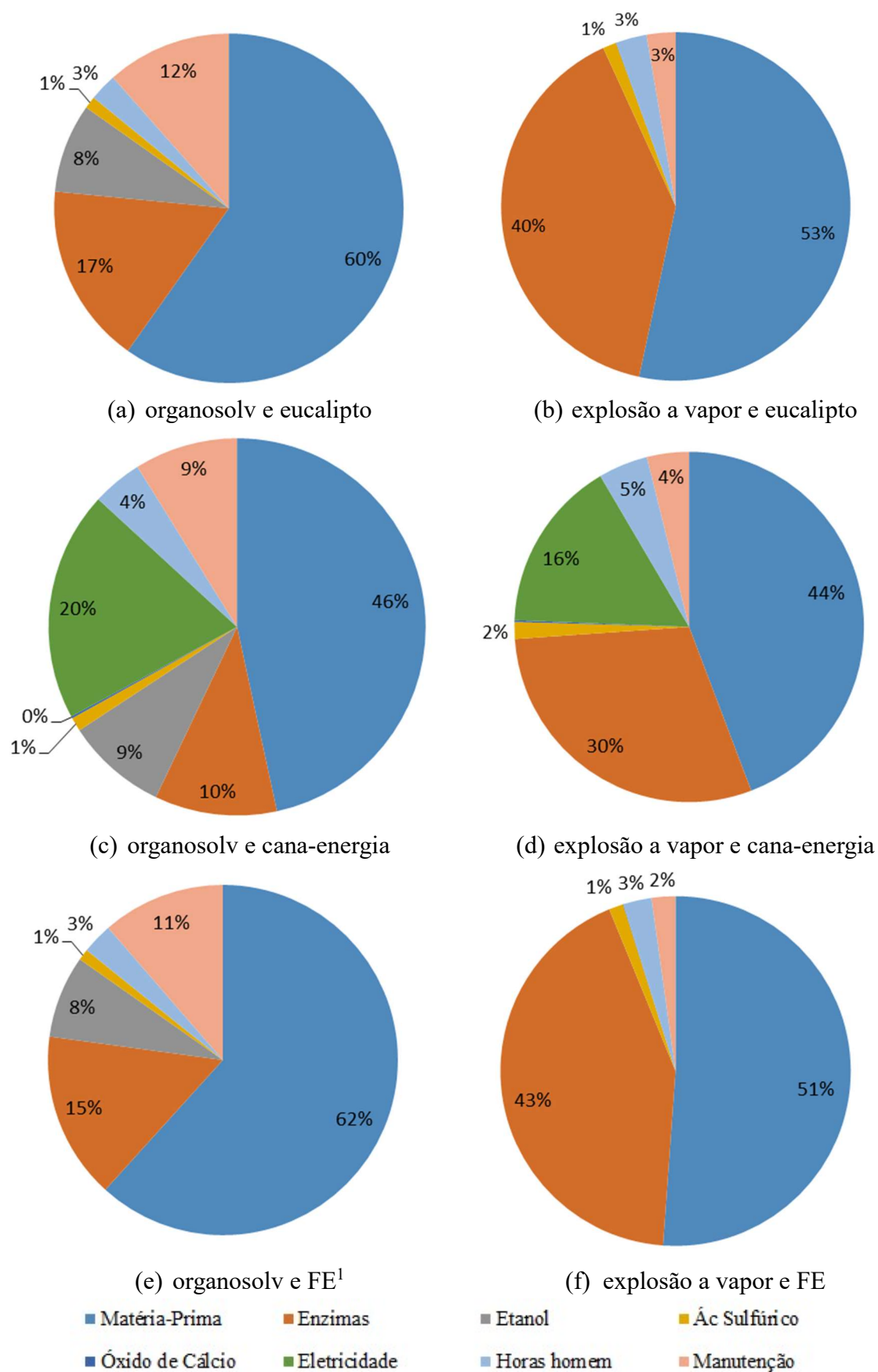
Figura 23 – Valores de CAPEX e OPEX para os seis cenários



EC: Eucalipto convencional; FE: Floresta energética de eucalipto, CE: Cana-energia; O: organosolv; EV: explosão a vapor.

As variáveis de maior importância no OPEX foram matéria-prima e enzimas (Figura 24).

Figura 24 – Decomposição detalhada do OPEX

¹FE:Floresta energética

O etanol é o solvente utilizado no pré-tratamento organosolv, por isso o seu impacto só aparece nos cenários com esta tecnologia. Mesmo que ele seja recuperado, uma parte é perdida (5%). A manutenção também aparece com maior destaque na tecnologia organosolv do que na explosão a vapor. Isso acontece porque ela é fixada em 3% ao ano em relação ao CAPEX, e como CAPEX do organosolv é maior, o impacto do custo de manutenção também é mais significativo.

Na maioria dos cenários não há impacto da energia elétrica no OPEX (Figura 24), pois, as biorrefinarias conseguiram gerar o mesmo excedente de energia elétrica ou superior a indústria kraft de celulose operando sozinha. Isso acontece porque embora o novo processo consuma vapor e energia elétrica, também gera bastante combustível para caldeira e ainda havia capacidade livre na caldeira auxiliar da usina. Os únicos cenários que não conseguiram produzir o mesmo excedente de energia elétrica foi o de cana-energia e o de organosolv com venda de lignina. Isso se dá porque a moenda consome muita energia elétrica, sendo 4 MW somente da moenda enquanto que o consumo total da biorrefinaria completa de eucalipto com a tecnologia organosolv e explosão a vapor consome 8,4 e 0,7 MW de energia elétrica, respectivamente. O tratamento do caldo também consome vapor e a cana-energia gera menos material lignocelulósico residual para queimar na caldeira, porque tem mais sacarose na sua composição. Ainda assim, a cana-energia consegue gerar excedente de energia elétrica, só que não a mesma quantidade que a usina kraft operando sozinha (Tabela 17), então, neste trabalho foi considerado o custo de oportunidade da diferença de energia elétrica gerada. Isto quer dizer, abater da receita o tanto de energia elétrica que deixou de ser vendida. Vale ressaltar que no caso de eucalipto e floresta energética de eucalipto também foi considerado uma unidade receptora e equipamento para corte que consome 0,4 MW de acordo com dados da indústria. Na Tabela 17 está indicado a variação de energia elétrica excedente da biorrefinaria operando de forma integrada em relação a indústria kraft operando sozinha. Isto quer dizer, o novo excedente de energia elétrica (obtido com o resíduo da indústria kraft e da biorrefinaria queimados na caldeira) é subtraído da energia elétrica produzida no processo operando de forma autônoma (19 MW) e do consumo da biorrefinaria. Esse valor é subtraído porque é uma receita contabilizada no processo kraft. Vale informar que a biorrefinaria também consome vapores que entram neste balanço.

Tabela 17 – Variação da energia elétrica excedente em relação à indústria kraft operando de forma autônoma (19 MW).

Cenário	Variação de energia elétrica excedente (MW)	Consumo de energia elétrica da biorrefinaria (MW)
O+EC ¹	4,5	8,1
O+FE ¹	4,2	8,4
O+CE ¹	-24,6	12
O+EC ²	-9,4	8,1
O+FE ²	-9,8	8,4
O+CE ²	-31,3	12
EV+EC	3,6	0,4
EV+FE	2,9	0,7
EV+CE	-14,3	4,3

¹ Considerando que toda lignina é queimada na caldeira

² Lignina organosolv é vendida

EC: Eucalipto convencional; FE: Floresta energética de eucalipto, CE: Cana-energia; O: Organosolv; EV: Explosão a vapor.

Embora o cenário organosolv tenha um consumo maior de eletricidade, ele possui um biodigestor que também produz energia elétrica (1 MW) e gera resíduos de material lignocelulósicos mais concentrados. A escolha do biodigestor se deu pelo fato da corrente de pentoses (originadas da dissolução da hemicelulose no pré-tratamento) ser muito diluída (15 g/L no cenário de cana-energia e 23 g/L com o eucalipto convencional ou floresta energética). Portanto, seria mais vantajoso converter a corrente de pentoses em energia elétrica do que tentar vendê-la (o custo de transporte poderia inviabilizar a venda) ou ainda, tentar concentrá-la (demandaria alto consumo de vapor e, consequentemente, perda de energia elétrica).

No caso dos cenários que possuem uma variação de energia elétrica excedente positiva, foi incluído no CAPEX a compra e instalação de uma nova turbina, considerando-se que a turbina de condensação da usina kraft já estaria no limite, segundo os preços informados no trabalho de EFE, STRAATHOF e VAN DER WIELEN (2005), adequado as devidas proporções.

5.2 Dados da corrente de produto

A concentração dos açúcares de glicose na corrente de produto é de 160-180 g/L quando a matéria-prima é eucalipto ou floresta energética (Tabela 18). A corrente de pentoses no organosolv é de 23 g/L enquanto que no explosão a vapor é de 93 g/L. Já a cana-energia apresenta correntes mais diluídas (85-95 g/L de açúcares C6 e C12 e 15 e 67 g/L de açúcares C5 no organosolv e explosão a vapor, respectivamente) porque tem

mais umidade na sua composição e também devido a adição de água na moenda. Neste cenário a corrente final de açúcares contém glicose proveniente da hidrólise e glicose/frutose e sacarose do caldo da cana. Estes valores de concentração (90 a 180 g/L) são adequados para uma fermentação de açúcares hidrolisados.

Tabela 18 – Concentração dos açúcares

Cenário	Concentração de açúcares	
	Açúcares C6 e C12 (g/L)	Açúcares C5 (g/L)
Organosolv + eucalipto ¹	177	23
EV + eucalipto ¹	166	93
Organosolv + cana-energia	94	15
EV + cana-energia	86	67

¹Os valores são os mesmo para floresta energética

EV: Explosão a vapor

Embora a cana-energia seja a matéria-prima que produza os açúcares na forma mais diluída, ela produz a maior quantidade de açúcares fermentescíveis, com 20,1-20,6 t/h contra 16,2-17,2 t/h do eucalipto ou floresta energética (Tabela 19). A cana-energia possui caldo rico em sacarose, ainda que em quantidade menor que cana convencional, e também 2,5% de glicose e frutose na sua composição original, embora a cana comum não possua quantidade significativa destes açúcares.

Tabela 19 – Vazão e composição da corrente de produto

Componente	Vazão (t/h) da corrente de produto			
	O+EC ¹	O+CE	EV+EC ¹	EV+CE
Glicose/Frutose	9,7	16,2	17,2	10,2
Sacarose	10,4	0,0	0,0	10,4
Xilose	0,6	0,7	1,4	1,1
Água	191,9	74,9	84,6	171,2
Total	212,6	91,9	103,5	193,5

¹ Os resultados para eucalipto convencional e floresta energética são iguais.

EC: Eucalipto convencional, CE: Cana-energia; O: Organosolv; EV: explosão a vapor.

Outros resíduos como lignina, celulose, hemicelulose, extrativos, furfural, hidroximetilfurfural, ácido acético e enzimas também podem estar presentes nas correntes de produto em uma vazão de até 0,03 t/ h.

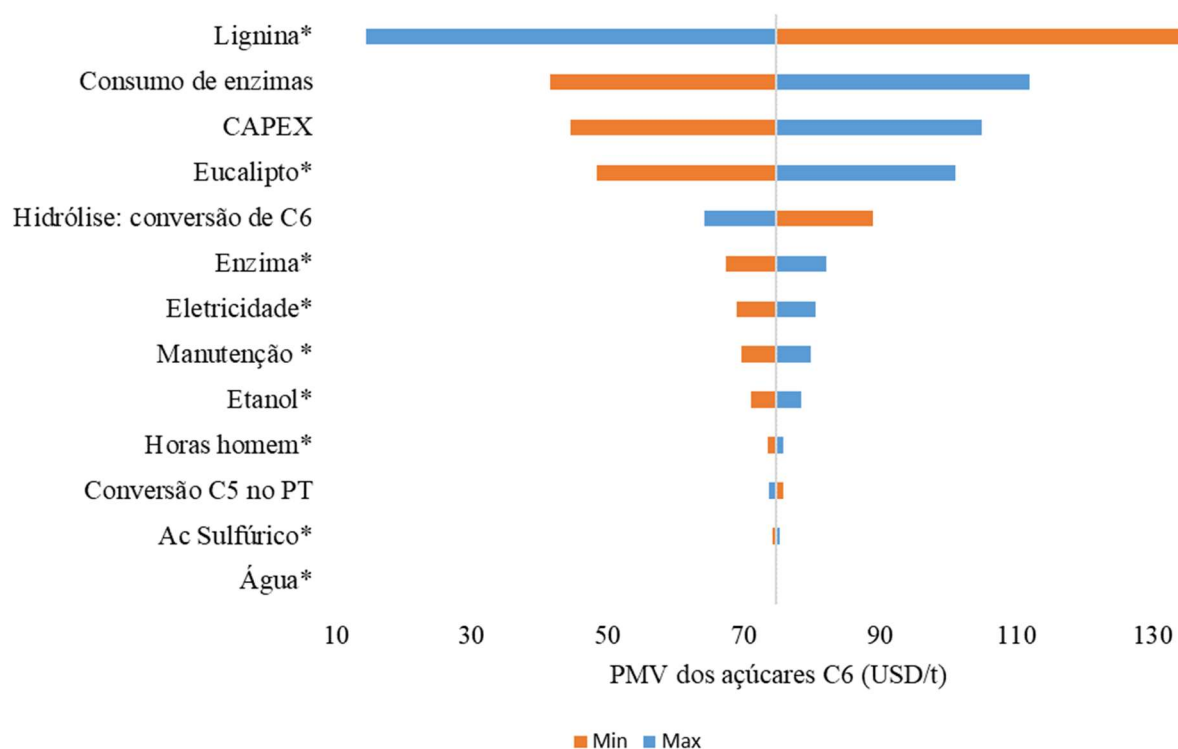
5.3 Análise de risco

Uma questão é: se utilizássemos o preço mínimo de venda para de fato precificar os açúcares lignocelulósicos, qual seria o risco de oportunidade e/ou de perda além dos 10% (TIR fixado para solução do PMV) de retorno já estipulados? Se vendêssemos o açúcar baseado no PMV, mas os outros parâmetros (preço da matéria-prima, enzimas, entre outros) variassem dentro do esperado (de acordo com o histórico, dados da literatura ou informações pessoais), será que isso produziria um ganho financeiro a mais ou uma perda?

Para resolver esta questão, simulamos no @Risk (1000 iterações) o valor presente líquido (VPL) com a taxa de desconto igual ao TIR fixado para o cálculo do PMV, 10%. Isso significa que, sem a consideração da variação dos *inputs* do modelo, o VPL seria igual a zero ou bem próximo disso (em virtude que não é uma relação linear).

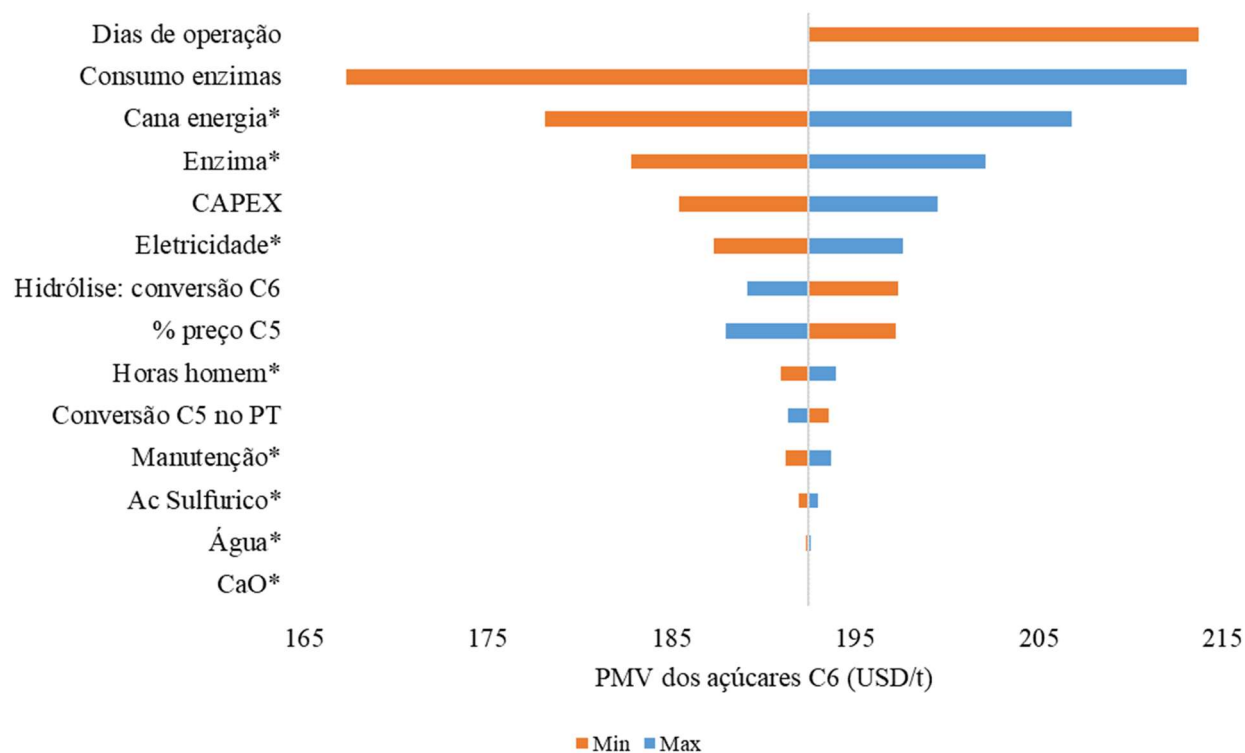
Todas as funções de entrada para esta simulação foram especificadas no tópico 4.1.3. Elas foram escolhidas com base na análise de sensibilidade, onde se variou $\pm 20\%$ o preço das variáveis e as variáveis operacionais dentro de um limite especificado (Tabela 14). Nas Figuras 25 e 26 estão indicadas as análises de sensibilidade do PMV do organosolv com eucalipto e venda de lignina e explosão a vapor com cana-energia, respectivamente. Estes cenários apresentaram menor PMV e as análises dos demais cenários estão apresentadas no APÊNDICE 2. Baseado na análise de sensibilidade, foram selecionadas para análise de risco as funções de dias de operação (cana-energia); conversão de glicose na hidrólise; conversão de xilose no pré-tratamento, consumo de enzima, CAPEX; preço dos açúcares C5, da eletricidade, enzima e matéria-prima. Referente ao preço da xilose (açúcares C5) foi estipulado na análise de risco uma variação de uma taxa de 60 a 95% (função triangular) do PMV dos açúcares C6. Para fins de fermentação, a xilose tem menor procura do que a glicose, porque não são todos os microrganismos capazes de fermentar este tipo de açúcar.

Figura 25 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto com venda de lignina



*Preço do insumo ou produto

Figura 26 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + cana-energia

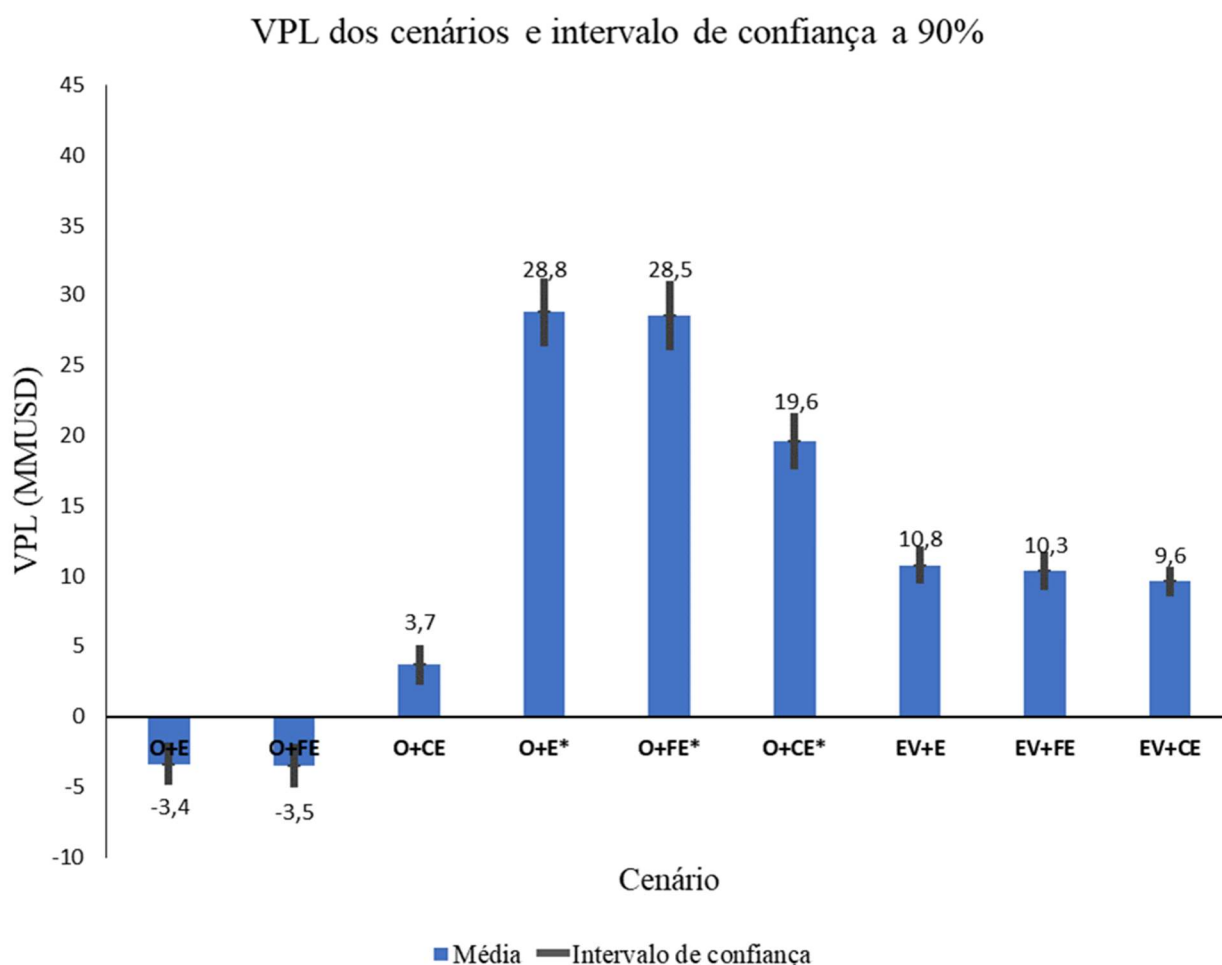


*Preço do insumo ou produto

A maioria os cenários apresentaram VPL positivo (Figura 27 e APÊNDICE 3 para simulações com mais detalhes). Isso é interessante porque demonstra que a biorrefinaria tem margem para obter maior retorno do que o esperado. Os cenários com maior retorno econômico foram os da tecnologia organosolv com venda de lignina, especialmente eucalipto e floresta energética que possuem maior quantidade de lignina na sua composição. Abaixo do resultado de organosolv com venda de lignina, temos explosão a vapor com qualquer matéria-prima com VPL de 10 milhões de dólares. Os únicos cenários que apresentaram VPL negativo são organosolv sem venda de lignina com o eucalipto e floresta energética (-3,5 milhões de dólares). De fato, o organosolv é uma tecnologia de alto investimento e o seu projeto não é justificado se não há um fim mais nobre para a lignina do que a queima.

A cana-energia apresenta menor quantidade de lignina na sua composição e a consequência disso é que ela se torna mais vantajosa economicamente nos cenários que não tem receita com a venda de lignina. Porém, quando se vende lignina, floresta energética e eucalipto apresentam uma receita maior.

Figura 27 – Análise de risco: valor presente líquido dos cenários



As barras em azul correspondem a média da função de distribuição do VPL obtido no @Risk. O valor dos rótulos é a média por extenso.

A barra cinza representa o intervalo de confiança da média a 90%.

EC: Eucalipto convencional; FE: Floresta energética de eucalipto, CE: Cana-energia; O: Organosolv; EV: Explosão a vapor

*: Venda de lignina organosolv

5.4 Ferramenta para seleção de mercados

Baseado nos relatórios de WERPY e Petersen (2004) e de JONG *et al.* (2012), foram selecionados quatro produtos para a análise: ácido succínico, ácido levulínico, butanol e ácido láctico. Essas substâncias, dentre outras, foram escolhidas por apresentarem maior potencial futuro de uso com processos em biorrefinarias (produzidos a partir de açúcares) e pelo seu alto valor de mercado.

O ácido succínico figura como um grande promissor no futuro por ser considerado um importante *building block*, ou seja, é um precursor para geração de um grande portfólio de outros produtos. Ácidos carboxílicos de quatro carbonos tem capacidade de

derivar em compostos químicos usados como especialidades como também commodities. Pode ser produzido através de fermentação aeróbica de fungos ou leveduras, por ação de bactérias em fermentação (anaeróbica ou aeróbica), ou ainda por meio de bioconversão enzimática (WERPY; PETERSEN, 2004).

O ácido levulínico é reconhecido por ser um dos mais reconhecidos *building blocks* disponível através de carboidratos e vem sendo sugerido como precursor de uma gama de compostos. Pode ser produzido somente a partir de rotas químicas e catalíticas de açúcares (WERPY; PETERSEN, 2004).

Assim como o ácido succínico, o ácido láctico também é um precursor para sínteses de outras moléculas, porém em menos quantidade. Ele possui um mercado maduro com mais aplicações, por já ser utilizado há anos para síntese de poliácido láctico (PLA), dentre outras substâncias. Além disso já tem estudos estabelecidos para processos flexíveis para produção de commodities como o etanol (JONG *et al.*, 2012).

O butanol possui um mercado muito estabelecido por ser explorado da indústria do petróleo e utilizado como biocombustível. Recentes avanços nas tecnologias de fermentação aliadas ao preço crescente do petróleo estão viabilizando a produção do bio-butanol. Além disso o ganho em redução de gases do efeito estufa é mais pronunciável nesse produto no que nos demais (JONG *et al.*, 2012).

A Tabela 21 apresenta a ferramenta de escolha de mercado para açúcares aplicada para os produtos escolhidos, subdivididos em análise financeira, tecnológica e de mercado. Para o cálculo de CAPEX, os valores de capital de investimento dos artigos de referência foram recalculados seguindo a regra dos seis décimos (detalhada em 4.1.2), baseando-se em um volume de 145 kton/ano de glicose. O OPEX foi calculado proporcionalmente à vazão de açúcar.

Tabela 20 – Análise de candidatos promissores em biorrefinaria na plataforma de açúcares.

	Ácido Succínico	Ácido Levulínico	Butanol	Ácido Lático
Projeção de mercado (2020)	\$1.1 bi [6]	\$19.65 mi [7]	\$9.9 bi [8]	\$3.82 bi [5]
Tamanho do mercado atual [5] (total)	58,5 kton (2015)	2,6 kton (2013)	1000 kton (Bio-butanol 2016)	1220 kton (2016)
Crescimento do mercado [5,9]	20% (2021)	14% (2021)	9,25% (2022)	18,6% (2020)
Principais produtores	BioAmber (30 kton/ano), Myriant (14 kton/ano), Reverdia (10 kton/ano)	GF BioChemicals (10 kton/ano)	GEVO (5700 m ³ /ano)	B&G (30 kton/ano), PURAC (10 kton/ano)
Nível de prontidão de tecnologia	Sistema Completo (8)	Demonstração (7)	Sistema completo (8)	Teste do sistema, lançamento e operações (9)
Geração de subprodutos	Ácido Fórmico e Furfural	Ácido acético e Ácido Fórmico	Acetona e Etanol	Gesso
OGM	Sim	Não	Sim	Sim
Rendimento C6 (%)	94% [9]	96% [10]	95% [2]	97% [3]
Rendimento C5 (%)	83% [9]	0% [10]	80% [2]	90% [11]
CAPEX (145kt açúcar/ano)	281 MMUSD [1]	118 MMUSD [4]*	53 MMUSD [2]**	418 MMUSD - [3]
OPEX (145kt açúcar/ano)	107,5 MMUSD [1]	149,1 MMUSD [4]*	18 MMUSD [2]**	26,7 MMUSD [3]
Drop-in	Não	Não	Sim	Não
Maturidade dos mercados	Novo	Novo	Maduro	Maduro

Flexibilidade de mercado	Bio-polímeros, plasticizante, tintas, produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares	Flavorizante, fragâncias, defensivo agrícola, solventes, produtos de higiene pessoal, fármacos, intermediários para polímeros, plasticizante, resinas e tintas.	Intermediário para polímeros, combustível, resinas e tintas.	Intermediário para polímeros, indústria farmacêutica e cosmética, indústria alimentícia
---------------------------------	---	---	--	---

*Baseado em kton de biomassa seca.

**Estimativa desconsiderando pré-tratamento e hidrólise enzimática

Fontes:

[1] EFE; Wielen; Straathof, 2013.

[2] PEREIRA *et al.* 2018

[3] DAFUL, Görgens, 2017.

[4] BIOFINE, 2018

[5] Market & Markets: <https://www.marketsandmarkets.com/>

[6] CLARK, 2018

[7] GRAND View Research, 2018a; GRAND View Research, 2018b

[8] Market Insider: <http://biznes.pap.pl/en/index/>

[9] MORDO Intelligence, 2018; TRANSPARENCY Market Research, 2017

A projeção de mercado futuro (2020) é promissora para maioria das substâncias analisadas. Com exceção do ácido levulínico que tem uma projeção menor (20 milhões de dólares contra 1-10 bilhões dos outros) pelo motivo de que o seu desenvolvimento em termos de processo e aplicação é mais recente. Ao analisar o tamanho do mercado atual, é possível observar que o butanol e o ácido láctico possuem maior proporção pois já são produtos tradicionais inseridos em mercados bem consolidados e explorados do seu produto concorrente de origem fóssil (no caso do butanol) ou pela fermentação do leite (no caso do ácido láctico). Apesar disso, o crescimento de mercado estimado para o ácido succínico e o levulínico é muito alto. O valor encontrado para o crescimento do mercado para o ácido láctico, diferente dos demais, inclui também outras formas de obtenção além da rota dos açúcares lignocelulósicos, a fermentação do leite, ocasionando um valor mais elevado.

Em termos de tecnologia, somente o ácido láctico já possui produção industrial com venda comercial de produtos – os demais também estão em escala avançada (demonstração e sistema completo), porém sem comercialização ainda. Os compostos analisados também possuem geração de subprodutos, principalmente por conta dos processos fermentativos, com exceção do ácido levulínico que é um processo químico catalítico e por conta disso não existe a possibilidade de utilizar algum organismo

geneticamente modificado na sua síntese. Esse parâmetro é importante pois há muitas discussões e polêmicas acerca dos transgênicos que podem levar a comprometer a aceitação do produto no mercado. Os rendimentos do processo indicados na tabela correspondem aos mais altos valores encontrados na literatura. Somente o ácido levulínico não possui rendimento a partir de xiloses, pois normalmente esse açúcar é transformado em furfural ao longo do processo.

É possível observar que o butanol possui um custo de capital bem inferior aos demais para uma mesma quantidade de matéria-prima. Os dados utilizados do ácido levulínico são da empresa BIOFINE Technology (2013), e há carência de análises técnico-econômicas confiáveis para essa substância na literatura. Apesar do ácido láctico possuir um alto investimento de capital para uma biorrefinaria, o seu custo operacional é baixo, o torna viável o seu processo dado o alto rendimento de fermentação. O ácido succínico possui um custo operacional bem elevado, o que é balanceado pelo seu alto valor no mercado.

Analizando a possibilidade de novos mercados e já existentes, somente o butanol não é um grande precursor. Isto porque é somente utilizado na síntese de propileno. Diferente do ácido succínico e o ácido levulínico que possuem possibilidade de geração de uma grande quantidade de químicos a partir de várias rotas e por isso levam a geração de novas aplicações e mercados para seu uso. Consequentemente possuem uma flexibilidade de mercado alta, podendo ser utilizados em mercados bem distintos, em detrimento do butanol e do ácido láctico.

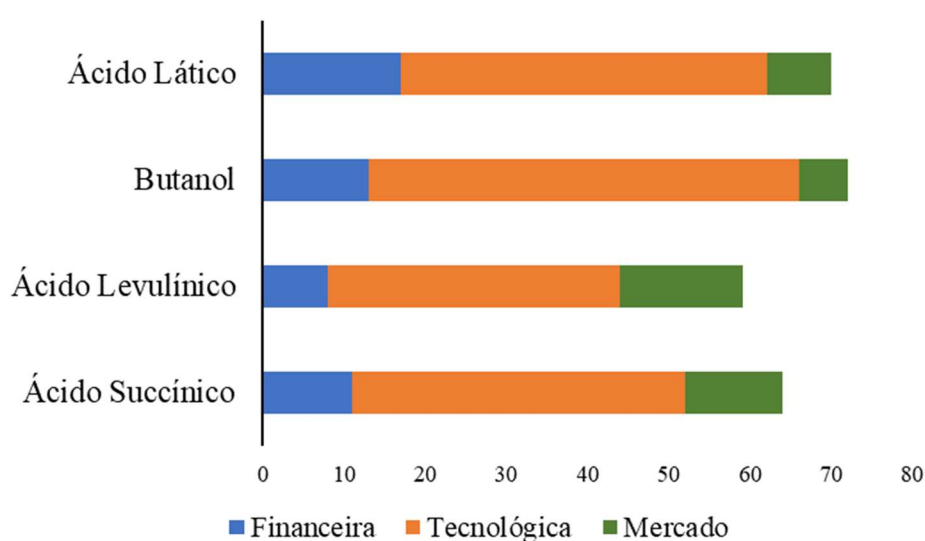
Ao utilizar a metodologia proposta neste estudo com os devidos pesos e pontuações (Tabela 21), os compostos químicos foram analisados e a pontuação final é apresentada na Tabela 22. Os aspectos argumentados anteriormente refletem no resultado final.

Tabela 21 – Resultado final da metodologia para escolha do produto

Tipo de análise	Pontuação dos produtos			
	Ácido Succínico	Ácido Levulínico	Butanol	Ácido Láctico
Financeira	11	8	13	17
Tecnológica	41	36	53	45
Mercado	12	15	6	8
Somatório	64	59	72	70

O ácido succínico e o levulínico possuem estudos e tecnologias em desenvolvimento, menos estabelecidas do que o butanol e o ácido láctico. Entretanto, a análise de mercado evidência que ambos possuem um grande potencial futuro para novos mercados e aplicações em detrimento do butanol e do ácido láctico que possuem mercados mais consolidados. O butanol e o ácido láctico apresentaram ligeira vantagem em relação aos outros compostos como mais vantajoso para uma biorrefinaria a partir de açúcares. Uma forma ilustrativa de demonstrar o resultado é por meio de um gráfico de barras empilhadas (Figura 28).

Figura 28 – Matriz para metodologia de mercado



Portanto a ferramenta se mostrou eficiente em quantificar aspectos financeiros, tecnológicos e de mercado para escolha de produtos a partir do xarope de açúcar. Além disso é possível de identificar que o mercado para síntese de compostos derivados de carboidratos é promissor, independente de qual produto selecionado.

A ferramenta aqui proposta é apenas uma sugestão e também cabe aos executivos, empreendedores ou empresas que venham a utilizar avaliar se é necessário alterar os pesos de cada tópico de acordo com as prioridades de seu planejamento estratégico. Também pode servir como base para avaliação de outros produtos e comparação com os expostos neste estudo.

6. CONCLUSÃO

Elaborou-se cenários cujos escopos se demonstraram economicamente viáveis para produzir açúcares de materiais lignocelulósicos em biorrefinaria anexa à indústria kraft, sendo levado em consideração parcerias com cliente no site ou nas redondezas, desconsiderando o custo da logística do transporte do produto até o cliente. Portanto, a localização da indústria kraft ou formação de contratos com clientes (para garantir a demanda a longo prazo) é crítica para o projeto. A corrente de açúcares está em uma concentração adequada para fermentação e, os custos com transporte e/ou concentração poderiam inviabilizar o projeto.

Outra premissa crítica para este projeto é a consideração de que as matérias-primas teriam o mesmo rendimento (proporcional a sua composição) nas etapas de pré-tratamento e hidrólise. À rigor, sabe-se que o rendimento não é somente uma função da composição, mas também influenciado por outras características, como dureza, densidade, humidade, etc. Contudo, a falta de dados na literatura converge para esta aproximação e também justifica a pesquisa, pois mesmo testes laboratoriais demandam investimento considerável.

Elaborou-se uma metodologia para seleção sistemática de mercados para açúcares lignocelulósicos, baseando-se em aspectos financeiros, tecnológicos e de mercado. O butanol e ácido lático foram selecionado como os mais adequados para investimento, mas apesar disso, foi observado que os açúcares lignocelulósicos podem servir como matéria-prima dada a projeção e crescimento de mercado de produtos obtidos a base de açúcares.

Os cenários com tecnologia organosolv utilizando-se eucalipto e floresta energética apresentaram melhor rentabilidade, quando se vende lignina como coproduto. Em termos de eficiência energética, os cenários com venda de lignina apresentaram menor ganho, pois a lignina deixou de ser queimada para gerar vapor. Além disso, os cenários com cana-energia apresentaram déficit energético relevante. O cenário de explosão a vapor apresenta bons resultados com cana-energia e também eucalipto (especialmente se for possível economizar em pátio receptor e equipamento cortador).

No médio prazo o projeto pode ser tornar ainda mais competitivo com o

desenvolvimento e avanço na produção de enzimas e consequentemente possível queda de preço das mesmas. Ela representa um dos custos de maior impacto no projeto e um setor de mercado bem restrito.

6.1 Trabalhos futuros

Como possíveis trabalhos futuros, pode-se apontar:

- Para cenários organosolv, avaliar introdução de anexo de biorrefinaria para gerar valor agregado através da geração de produtos derivados da lignina;
- Avaliar outras tecnologias de pré-tratamento para geração de açúcares lignocelulósicos, para comparação com as tecnologias abordadas neste trabalho;
- Analisar possíveis integrações energéticas nas etapas do processo proposto para mitigar consumo energético na biorrefinaria;
- Analisar custos de transporte e concentração.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

AGROICONE. **Oportunidades para florestas energéticas na geração de energia no brasil**. Curitiba/PR, 2015. Disponível em:

<<http://www.inputbrasil.org/wpcontent/uploads/2015/11/Oportunidades-Para-Florestas-Energéticas-Na-Geração-DeEnergia-No-Brasil-1.pdf>>.

ANDRADE, Allan Sulato. **Qualidade da madeira, celulose e papel em Pinus Taeda L.: Influência da idade e classe de produtividade**; Orientação de João Carlos Moreschi, Co-orientação de Umberto Klock. Dissertação. Curitiba, Paraná, 2006.

ANDRITZ. **Research and development in Pulp and Paper**. Disponível em: <<http://www.andritz.com/pp-pulp-and-paper/pp-research-development.htm>>. Acesso em: 12 set. 2016.

ANEEL. **Resultado de Leilões de 2005 a 2016**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/resultados-de-leiloes>>. Acesso em: 16 ago. 2017.

ASSUMPÇÃO, Daniel. **Flexibilização da tecnologia de fermentação à vácuo: produção de n-butanol e etanol a partir de eucalipto**. Orientação de Adriano Mariano. Campinas, São Paulo, 2017.

BAJPAI, Pratima. **Pulp and Paper Industry: Energy Conservation**. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2016. p. 268.

BIERMANN, Christopher J. Kraft spent liquor recovery. In: **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2a. ed. Elsevier, 1996. p. 754.

Biofine Technology. **Cellulosic Biodisel**. 32 slides. 2013. Disponível em <http://biofinetechnology.com/web_documents/final_presentation_for_aertc_may_1_2013.pdf>. Acesso em 26 out 2018

BONOMI, Antônio; CAVALETT, Otávio; CUNHA, Pereira Marcelo; LIMA, Marco. **Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization**. Springer International Publishing, 2016a.

BONOMI, Antonio; JUNQUEIRA, Tassia L; CHAGAS, Mateus F; GOUVEIA, Vera L R. Techno-economic and Environmental Assessment of Second Generation Ethanol:

Short and Long Term Prospects. **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, n. 2011, p. 439–444, 2016b.

BRESSIANI, José. Variedades Vertix de cana-energia para produção de biomassa e etanol. 2017. 19 slides. Disponível em:

<http://www.assocana.com.br/palestras/10o_Enc.Variedades_Palestra06.pdf>. Acesso em 26 abr. 2018.

BRODEUR, Gary; YAU, Elizabeth; BADAL, Kimberly; COLLIER, John; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN; Subramanian. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1–17, 2011.

CASTRO, Heisir. Apostila: **Processos Químicos Industriais II - PAPEL E CELULOSE. EEL - USP**. Disponível em:

<<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: 19 ago. 2016.

CEPEA-ESALQ/USP. **Indicador semanal do etanol hidratado e anidro**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 30 nov. 2017a.

CEPEA-ESALQ/USP. **Indicador de açúcar cristal**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/acucar.aspx>>. Acesso em: 30 nov. 2017b.

CLARK, Sara. Bio Succinic Acid Market by Application (1-Butanediol,4-Butanediol (BDO), Polyester Polyols, PBS, Plasticizers, Solvents & lubricants, Alkyd Resins, Resins, coatings, pigments, De-icer solutions) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2013 – 2020. **Allied Market Research**. 2014. Disponível em <https://www.alliedmarketresearch.com/bio-succinic-acid-market>>. Acesso em 26 out. 2018.

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

COLLARES, Daniela. Pesquisa e setor produtivo debatem diversificação de produtos de celulose. **Embrapa**, 14 abr. 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/buscade-noticias/-/noticia/2683859/pesquisa-e-setor-produtivo-debatem-diversificacao-deprodutos-de-celulose>>. Acesso em: 3 ago. 2016

COUTO, L.; NICHOLAS, I.; WRIGHT, L. **Short Rotation Eucalypt Plantations for Energy in Brazil**. IEA Bioenergy, 2011. (Nota técnica).

DAFUL, A. G.; GÖRGENS, J. F. Techno-economic analysis and environmental impact assessment of lignocellulosic lactic acid production. **Chemical Engineering Science**, v. 162, p. 53-65, 2017.

DIAS, Marina O S; JUNQUEIRA, Tassia L; CAVALETT, Otávio; CUNHA, Marcelo P; JESUS, Charles D F, ROSSELL, Carlos E V; MACIEL FILHO, Rubens; BONOMI, Antonio. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 152–161, 2012.

E4TECH; RE-CORD; WUR. **From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals: Final report for the European Commission Directorate-General Energy**. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC_Sugar_Platform_final_report.pdf>. Acesso em 03 mar. 2017.

EFE, Ç.; 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**. Delft, Holand. Disponível em: <<https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A5f3b7381-0da3-4d26-b3349b4856ecacda>>. Acesso em 03 mar. 2017.

EFE, Ç.; WIELEN, L. V. D.; STRAATHOF, A. J. J. Techno-economic analysis of succinic acid production using adsorption from fermentation medium. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 479-492, 2013.

FAA. Federal Aviation Administration. **New Alternative Jet Fuel Approved**. 2016. Disponível em < <https://www.faa.gov/news/updates/?newsId=85425>>. Acesso em 10 out. 2018.

FARINHA E SILVA, C. A.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. A Indústria de Celulose e papel no Brasil. **Celulose e Papel**, p. 20–32, 2016. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/artigos/2015_ABTCP_Panorama_Setorial.pdf>. Acesso em 5 jul. 2017.

FERONE, M.; RAGANATI, F.; OLIVIERI, G.; SALATINO, P.; MARZOCHELLA, A. Biosuccinic Acid from Lignocellulosic-Based Hexoses and Pentoses by *Actinobacillus succinogenes*: Characterization of the Conversion Process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 183, p. 1465-1477, 2017.

Fibria. **Fibria 2015 Report**. Disponível em: Bioresource Technology. Acesso em: 12 set. 2016.

FONTES, S. Fibria escolhe Aracruz para produzir óleo combustível. **Valor Econômico**, 3 out. 2013.

Granbio. **Somos uma empresa de biotecnologia com foco em geração de energia limpa**. 2018. Disponível em <<http://www.granbio.com.br/conteudos/conheca-a-granbio/>> Acesso em 10 out. 2018.

Grand View Research. **Levulinic acid market to grow at 5.7% CAGR from 2014 to 2020**. 2015a. Disponível em <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-levulinic-acid-market>>. Acesso em 5 out. 2018.

Grand View Research. **Bio-butanol Market Size To Reach \$17.78 Billion By 2022**. 2015b. Disponível em < <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-bio-butanol-market> >. Acesso em 5 out. 2018.

GONÇALVES, Armando; NEVES, Cesar; CALÔBA, Guilherme; NAKAGAWA, Marcelo; MOTTA, Regis da Rocha; COSTA, Reinaldo Pacheco. **Engenharia Econômica e Finanças**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

HUMBERT, D; DAVIS, R; TAO, L; KINCHIN, C; HSU, D; ADEN, A; SCHOEN, P; LUKAS, J; OLTHOF, B; SEXTON, D; DUDGEON, D. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. **Renewable Energy**, v. 303, n. May, p. 147, 2011.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ARVORES (IBA). **Relatório anual**. São Paulo/SP, Brasil: 2016.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. **Cotações de madeira de eucalipto para o produtor**. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/OUT/florestas.php>>. Acesso em: 3 ago. 2017.

Iogen Corporation. **Technology Scale-up and Validation**. 2015. Disponível em <http://www.iogen.ca/cellulosic_ethanol/scale-up.html> Acesso em 10 out. 2018.

JONG, E.; HIGSON, A.; WALSH, P.; WELLISCH, M. Bio-Based Chemicals: Value Added Products From Biorefineries. **IEA Bioenergy**. 2012. Disponível em: <<http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/>> Acesso em: 26 out. 2018.

JUNQUEIRA, Tassia. Techno-economic assessment of the competitive potential of E2G in Brazil. 2015. 53 slides. Disponível em <https://www.novacana.com/pdf/etanol2G_CTBE.pdf>. Acesso em 26 abr. 2018.

KUMAR, V.; SINGH, D.; SANGWAN, P; GILL, P. K. Global market scenario of industrial enzymes. In: BENIWAL, V.; SHARMA, A. K. **Industrial Enzymes: Trends, Scope and Relevance**. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2014. cap. 10. p. 173-196.

LEMOES, Stella V. **Análise econômica do plantio e condução do eucalipto de curta rotação para fins energéticos**. Orientação de Saulo Philipe Sebastião Guerra, coorientação de Luiz César Ribas. Dissertação. Botucatu, São Paulo, 2014.

LEMOES, S. V. SARTORI, M. EUFRASIO JUNIOR, H J; RIBAS, L C; GUERRA, S P. Geração energética de eucalipto de curta rotação. **Revista Energia na Agricultura**, v. 30, 2015.

LIU, S; CHAN, F T S; RAN, W. Decision making for the selection of cloud vendor: An improved approach under group decision-making with integrated weights and objective/subjective attributes. **Expert Systems with Applications**, v. 55, p. 37-47. 2016

LIU, G.; ZHANG, J.; BAO, J. Cost evaluation of cellulase enzyme for industrial-scale cellulosic ethanol production based on rigorous Aspen Plus modeling. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 39, n. 1, p. 133–140, 2016.

MAITAN-ALFENAS, Gabriela P. **Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for second generation ethanol production**. Orientação de Valéria Monteze Guimarães. Viçosa, Minas Gerais, 2014.

MAITAN-ALFENAS, G. P.; VISSER, E. M.; GUIMARÃES, V. M. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: converting food waste in valuable products. **Current Opinion in Food Science**, v. 23, p. 44-49, 2015.

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

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1446-1466, 2015b.

MARIANO, A. DIAS, M O S; JUNQUEIRA, T L; CUNHA, M P; BONOMI, A; MACIEL, R. Bioresource Technology Utilization of pentoses from sugarcane biomass: Techno-economics of biogas vs. butanol production. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 390–399, 2013.

MARIANO, A. P. How Brazilian Pulp Mills Will Look Like in the Future? **O Papel**, v. 76, n. 6, p. 55–61, 2015a.

MARIANO, J. **Cana-energia, a revolução sucroenergética está começando**. 2015b. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/variedades/especial-cana-energiarevolucao-sucroenergetica-201015/>>. Acesso em: 8 ago. 2017.

MARTIN, Caroline. Suzano Papel e celulose revela estratégias para diferentes segmentos de atuação. **O Papel**, v. 109, n. 1, p. 50–57, 2018.

MILANEZ, A. Y.; NYKO, D; VALENTE, M S; SOUSA; L C; BONOMI, A; JESUS; C D F; WATANABE, M D B; CHAGAS; M F; REZENDE, C A F; CAVALLET, O; JUNQUEIRA, T L; GOUVÊIA, V L R. De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar - uma avaliação do potencial

competitivo e sugestões de política pública. **Biocombustíveis BNDES setorial**, v. 41, p. 237–294, 2015.

Mordor Intelligence. **Bio-Butanol Market - Segmented by Application, and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2018 - 2023)**. 2018. Disponível em <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-butanol-market>>. Acesso em 10 out. 2018.

NARA Renewables. Production of Lignocellulosic Isobutanol by Fermentation and Conversion to Biojet. 2016. Disponível em <<https://nararenewables.org/2016/05/02/production-of-lignocellulosic-isobutanol-by-fermentation-and-conversion-to-biojet/>> Acesso em 10 out. 2018.

NASA. **Technology Readiness Level**. 2012. Disponível em: <https://www.nasa.gov/directorates/heo/scan/engineering/technology/txt_accordion1.html> Acesso em 26 out. 2018

NITZSCHE, R.; BUDZINSKI, M.; GRÖNGRÖFT, A. Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 928–939, 2016.

PEREIRA, Guilherme C Q. **Desenvolvimento de um bioprocesso com alta eficiência energética para a produção flexível de butanol/etanol integrado a uma usina kraft de celulose**. Orientação de Adriano Pinto Mariano; Coorientação de Marcelo Hamaguchi. Dissertação. Campinas, São Paulo, 2018.

PEREIRA, G C Q; BRAZ, D S; HAMAGUCHI, M; EZEJI, T C; MACIEL, R; MARIANO, A P. Process design and economics of a flexible ethanol-butanol plant annexed to a eucalyptus kraft pulp mill. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 345-354. 2018.

PEREIRA, L G; DIAS, M O S; MARIANO, A P; MACIEL FILHO, R; BONOMI, A; Economic and environmental assessment of n-butanol production in an integrated first and second generation sugarcane biorefinery: Fermentative versus catalytic routes. **Applied Energy**, v. 160, p. 120-131.

QUINTERO-RAMIREZ, R. Hydrolysis of lignocellulosic biomass. In: **Sugarcane bioethanol : R&D for Productivity and Sustainability**. São Paulo/SP, Brasil: Edgard Blücher Ltda, 2010. p. 717–732.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 487-498, 2015.

RENCORET, J; GUTIERREZ, A; NIETO, L; JIMENEZ-BARBERO, J; FRAULDS, C B; KIM, H; RALPH, J; MARTINEZ, A; DEL RIO, J. Lignin Composition and Structure in Young versus Adult Eucalyptus globulus Plants. **Plant Physiology**. v. 155, p. 667–682, 2011.

ROMANÍ, A; GARROTE, G; LÓPEZ, F; PARAJO J C. Eucalyptus wood by glycerolorganosolv pretreatment within the biorefinery concept: An integrated and intensified approach. **Renewable Energy**, v. 95, p. 1–9, 2016.

SANTANA, W. M. S. CALEGARIO, N; ARANTES, M D C; TRUGILHO, P F. Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal Eucalyptus. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 1–8, 2012.

SIDIRAS, D. K.; SALAPA, I. S. **Organosolv pretreatment as a major step of lignocellulosic biomass refining**. Biorefinery I: Chemicals and Materials From Thermo-Chemical Biomass Conversion and Related Processes. **Anais... Engineering Conferences: International ECI Digital Archives**, 2015.

SIFAEG. Sindicato da indústria de fabricação de etanol do estado de Goiás. **Cana-energia: Melhoramento genético**. 2014. Disponível em:
<<http://www.sifaeg.com.br/noticias/cana-energia-2/>>. Acesso em 11 dez. 2018.

SUN, Shaoni; SUN, Shaolong; CAO, Xuefe; SUN, Runcang. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 49–58, 2016.

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

TORRES, Guilherme Barreto. **Decision making at early design stages: economic risk analysis of add-on processes to existing sugarcane biorefineries**. Orientação de Roger Josef Zemp; Coorientação de Valdir Apolinário de Freitas. Dissertação. Campinas, São Paulo, 2016.

Transparency Market Research. **Bio-based Succinic Acid Market (Process Type - Ammonium Sulphate Process, Direct Crystallization Process, and Electrodialysis Process; End-User - Chemical Industry, Food, Pharmaceutical, Personal Care, and Agriculture; Application - 1,4 Butanediol, Polybutylene Succinate, Plasticizers, Polyester Polyols, Polymer and Esters, Solvents & Coatings, and Other Applications) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2017 – 2026**. 2017. Disponível em <<https://www.transparencymarketresearch.com/bio-succinic-acid.html>>. Acesso em 5 out. 2018.

ULRICH, G. D. **A guide to chemical engineering process design and economics**. New York: Wiley, 1984.

VALMET Foward. LignoBoost – lignin from pulp mill black liquor. 2018. Disponível em < <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/>> Acesso em 10 out. 2018.

VIDAL, A C F.; HORA, A B D A. A indústria de papel e celulose. **BNDES 60 anos - perspectivas setoriais**. Biblioteca digital, 2012. Disponível em

<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/livro60anos_perspectivas_setoriais/Setorial60anos_VOL1PapelECelulos e. pdf> Acesso em 10 mar. 2017.

WALTON, S. L.; BISCHOFF, K. L. W.; VAN HEININGEN, A. R. P.; VAN WALSUM, G. P. Production of lactic acid from hemicellulose extracts by *Bacillus coagulans* MXL-9. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 37, p. 823-830, 2010.

WANG, Y; EBADIAN, M; SOKHANSANJ, S; WEBB, E; ZERRIFFI, H; LAU, A; A novel risk analysis methodology to evaluate the economic performance of a biorefinery

and to quantify the economic incentives for participating biomass producers. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 12, p. 453-473. 2018.

WERPY, T; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. National. **Renewable Energy Laboratory (NREL)**. Agosto, 2004. Disponível em <<https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>> Acesso em 5 out. 2018.

ZHOU, C; XIA, X; LIN, C X; TONG, D S; BELTRAMIN, J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemicals Society Reviews**, v. 40, p. 5588-5617. 2011.

APÊNDICE 1

Funções de distribuição dos custos das matérias-primas:

Figura 29 – Função de distribuição do preço do eucalipto (em USD por tonelada seca)

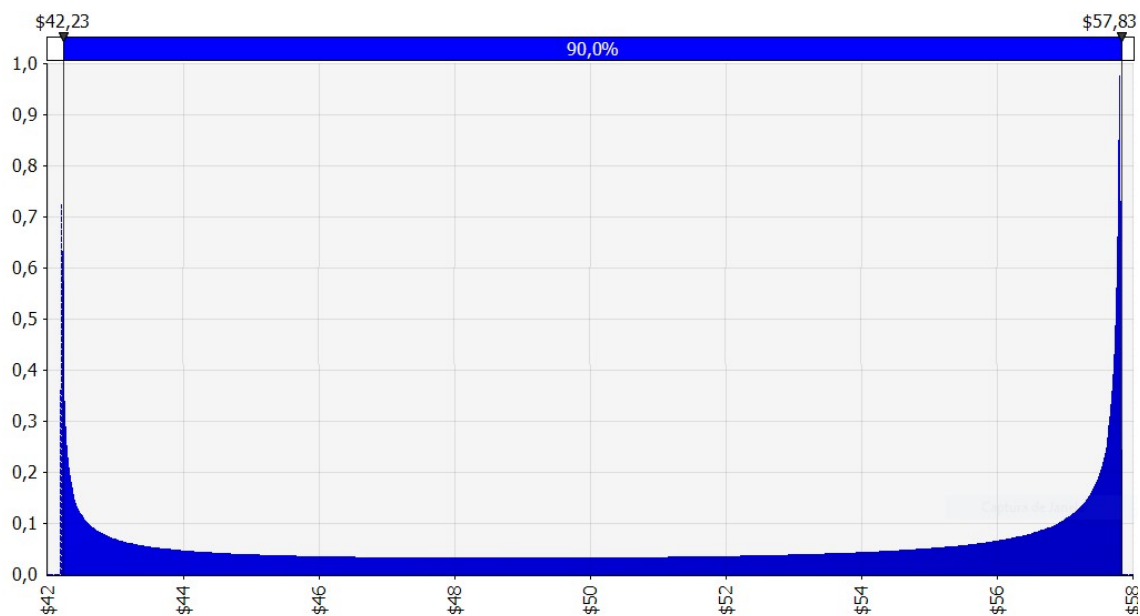


Figura 30 – Função de distribuição do preço da floresta energética (em USD por tonelada seca)

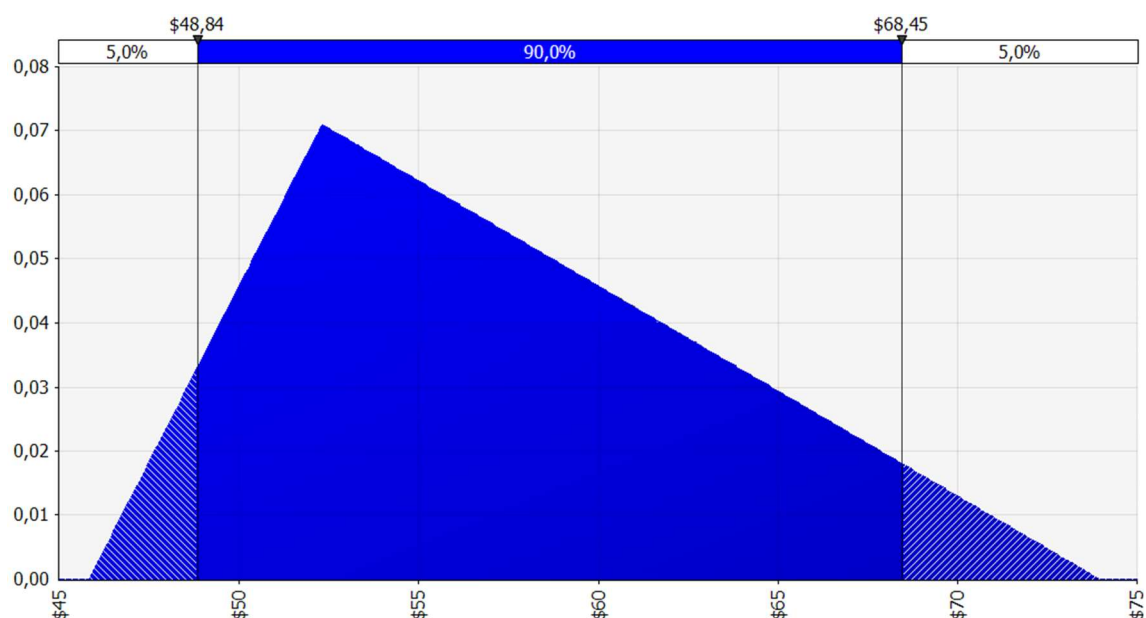
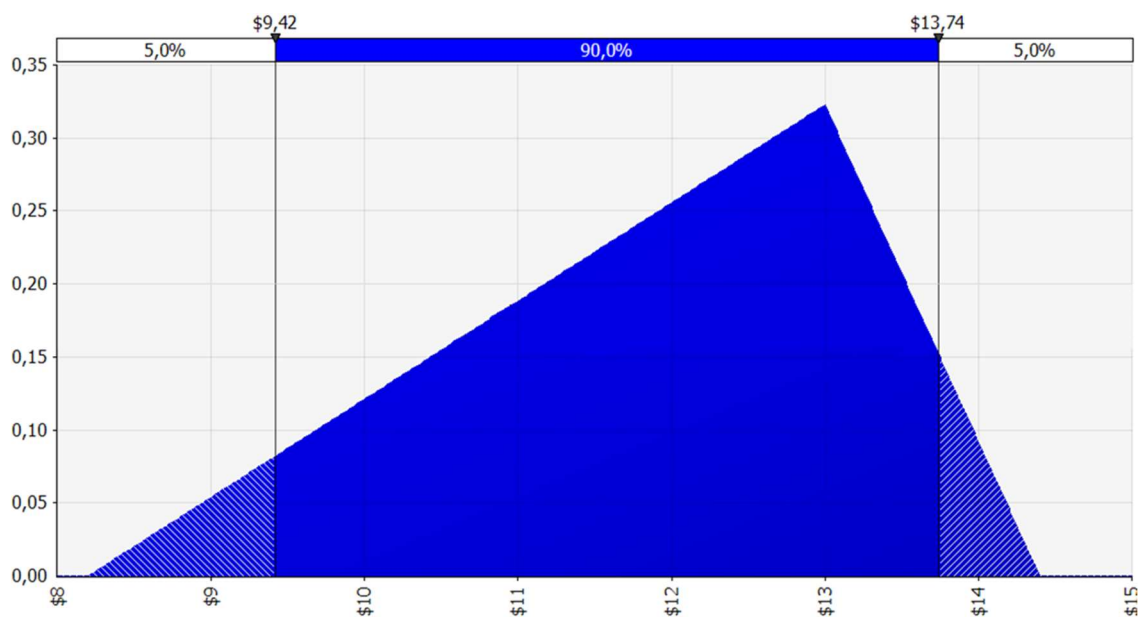


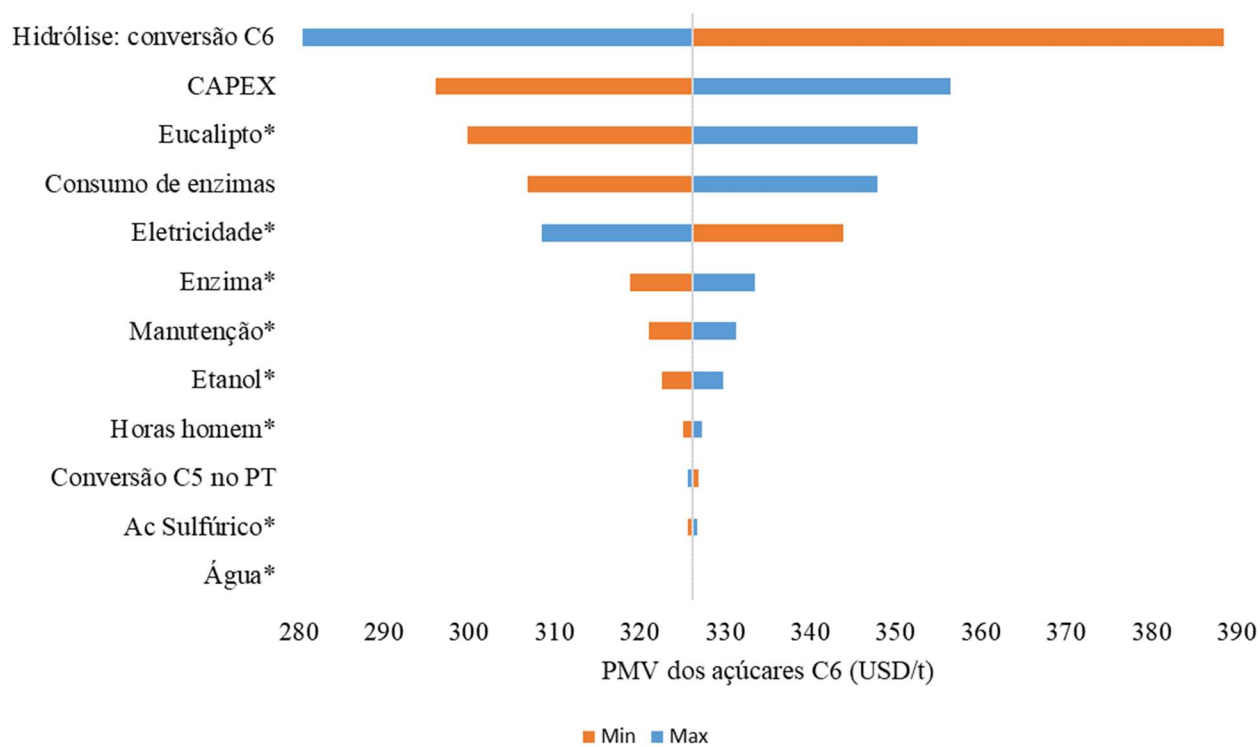
Figura 31 – Função de distribuição do preço da cana-energia (em USD por tonelada)



APÊNDICE 2

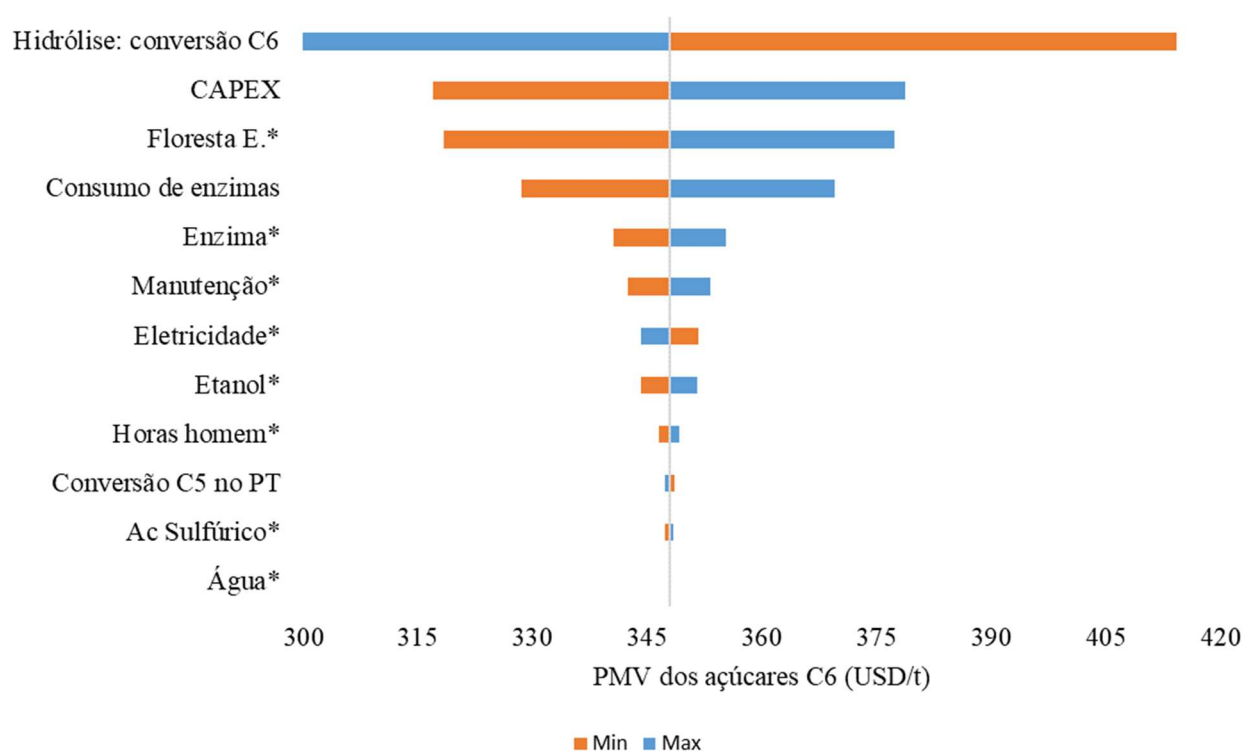
Análise de sensibilidade do preço mínimo de venda dos cenários:

Figura 32 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto



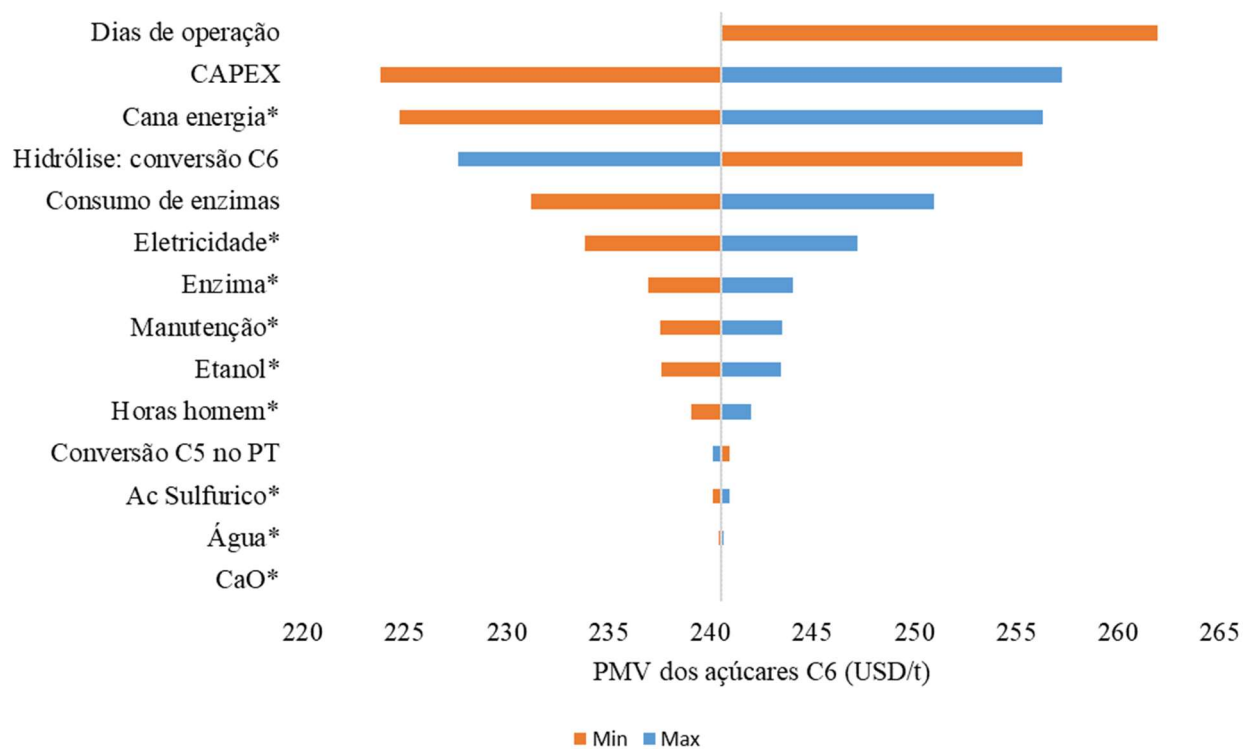
*Preço do insumo ou produto

Figura 33 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + floresta energética



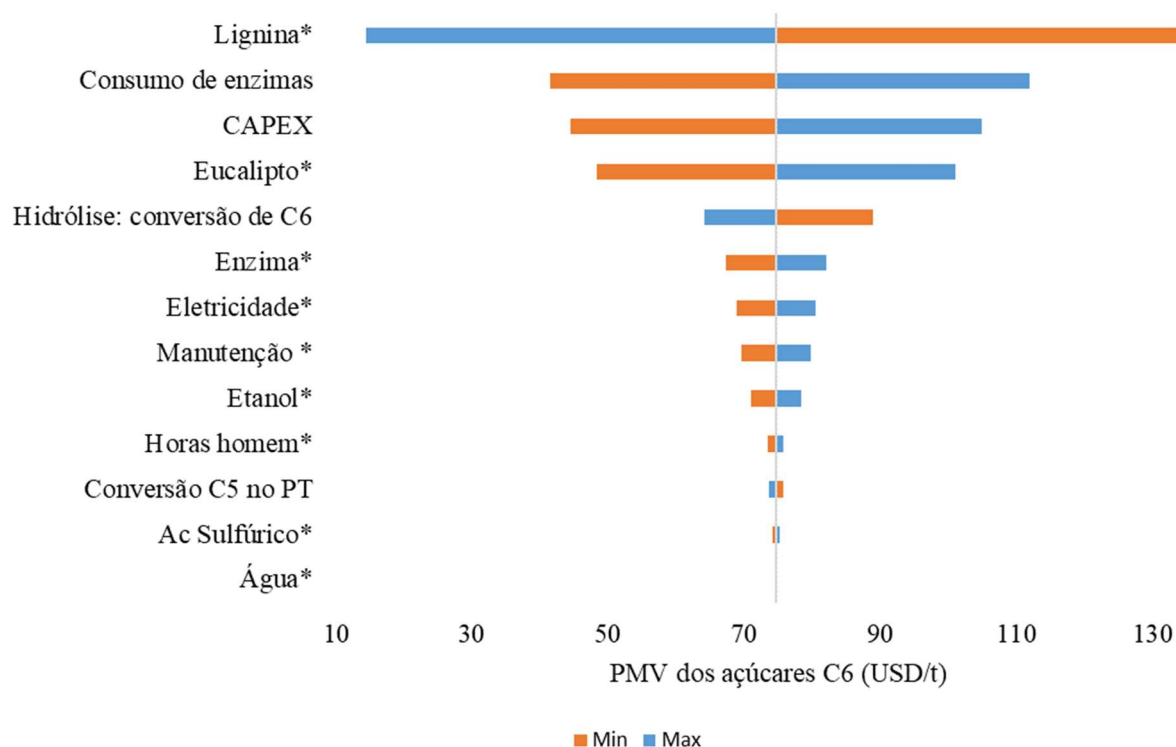
*Preço do insumo ou produto

Figura 34 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + cana-energia



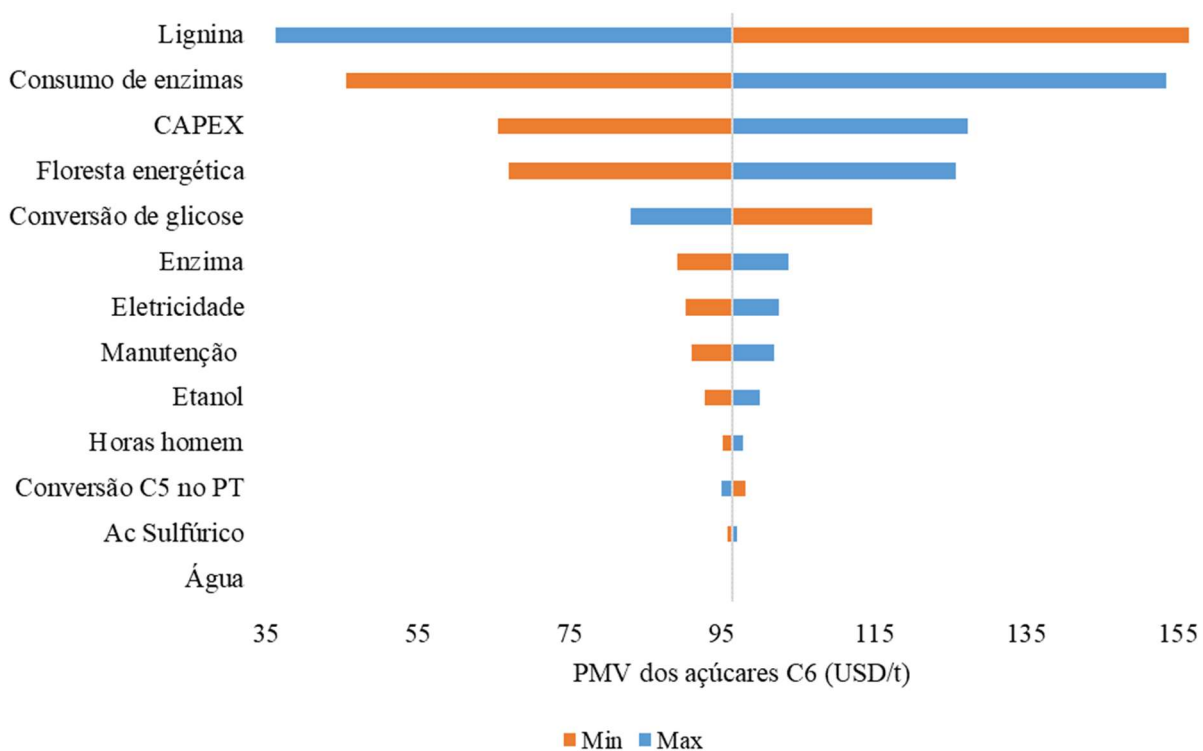
*Preço do insumo ou produto

Figura 35 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + eucalipto com venda de lignina



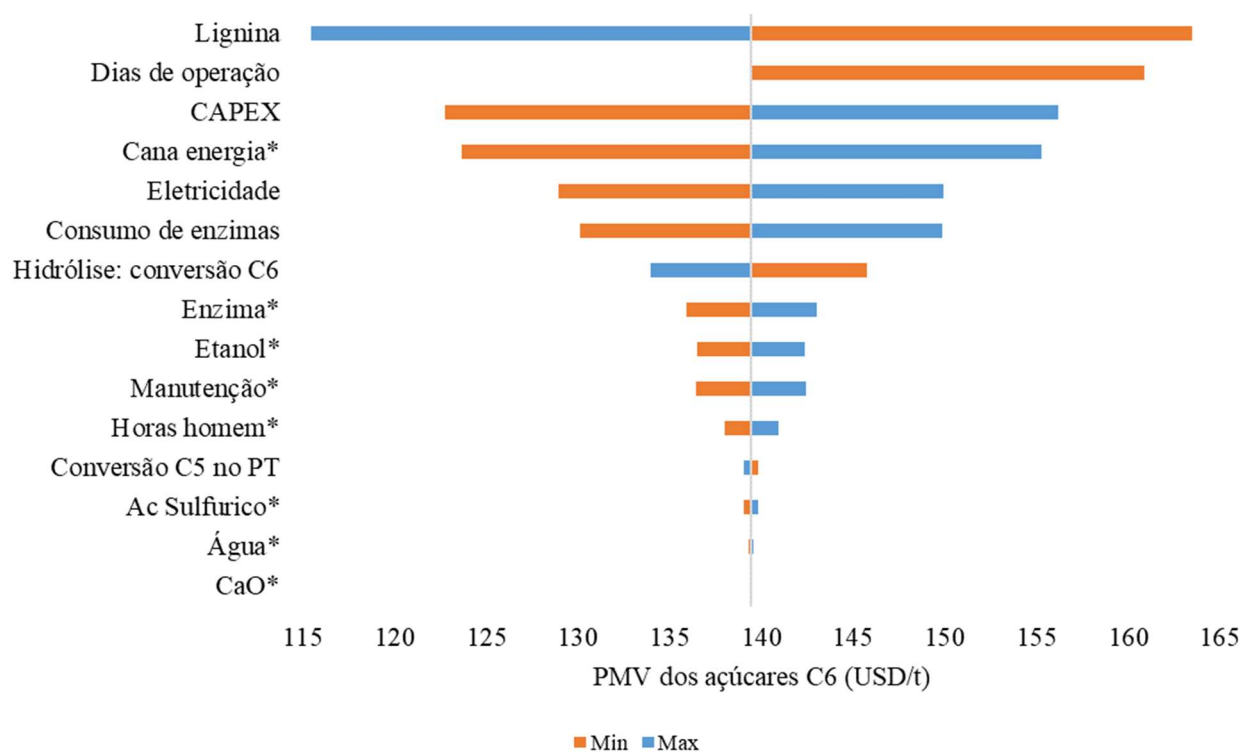
*Preço do insumo ou produto

Figura 36 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + floresta energética com venda de lignina



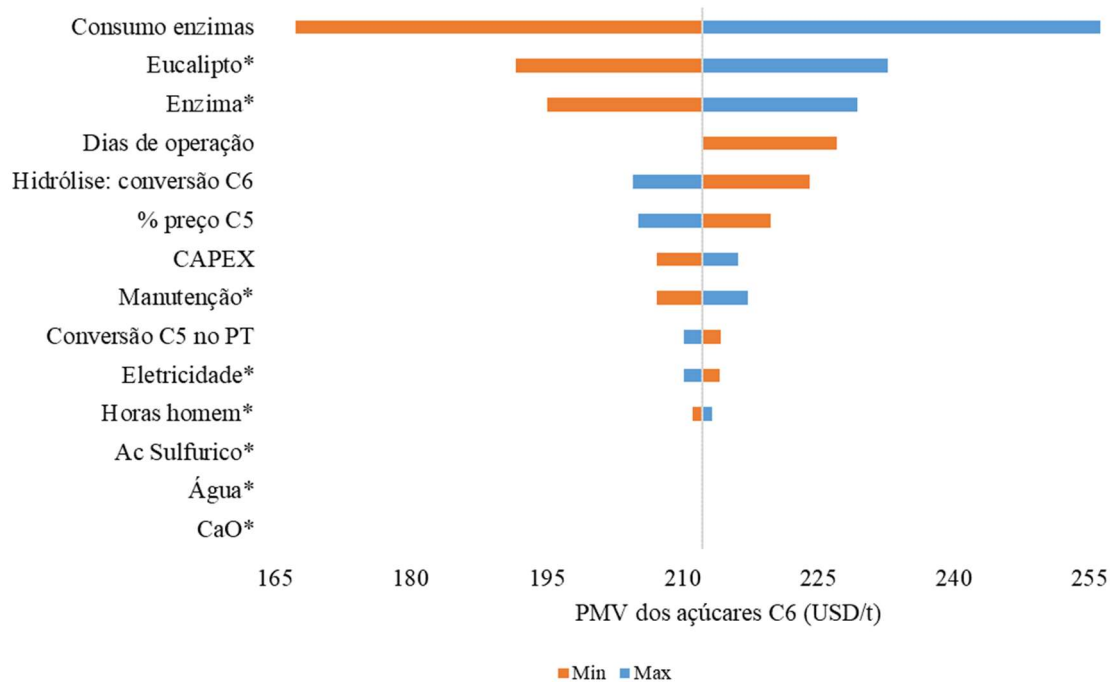
*Preço do insumo ou produto

Figura 37 – Análise de sensibilidade do PMV: organosolv + cana-energia com venda de lignina



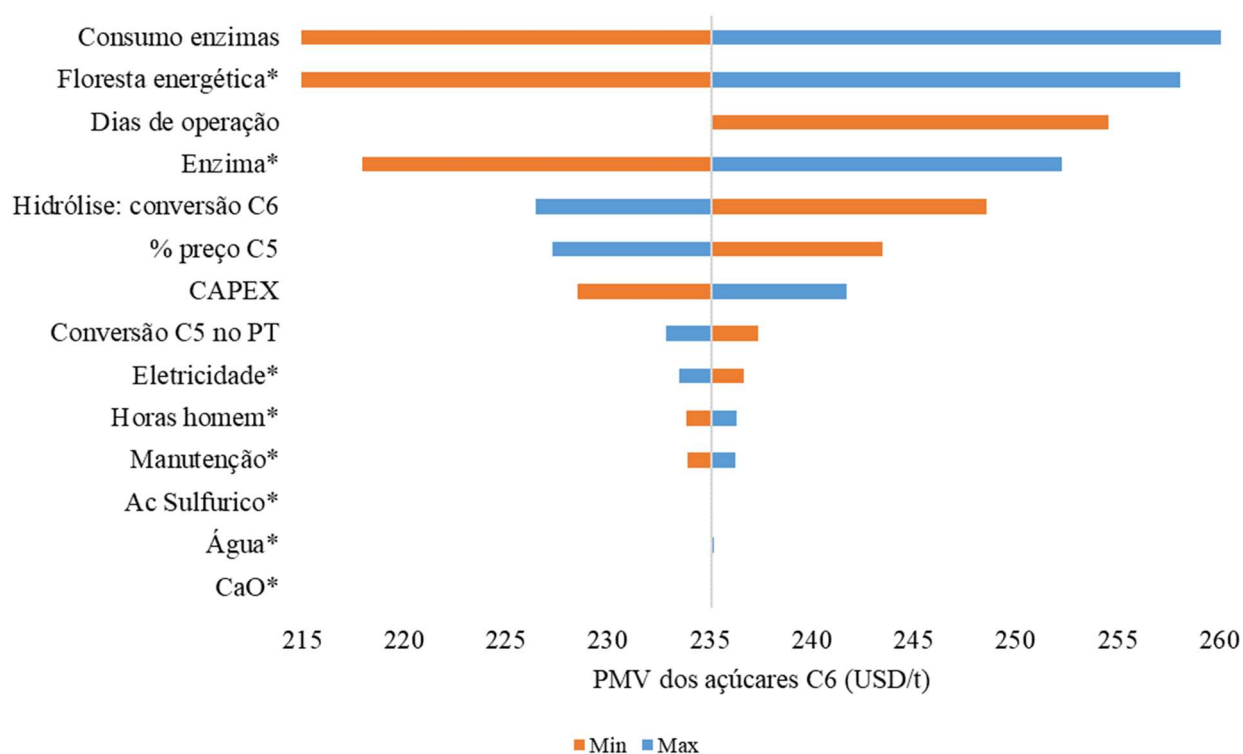
*Preço do insumo ou produto

Figura 38 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + eucalipto



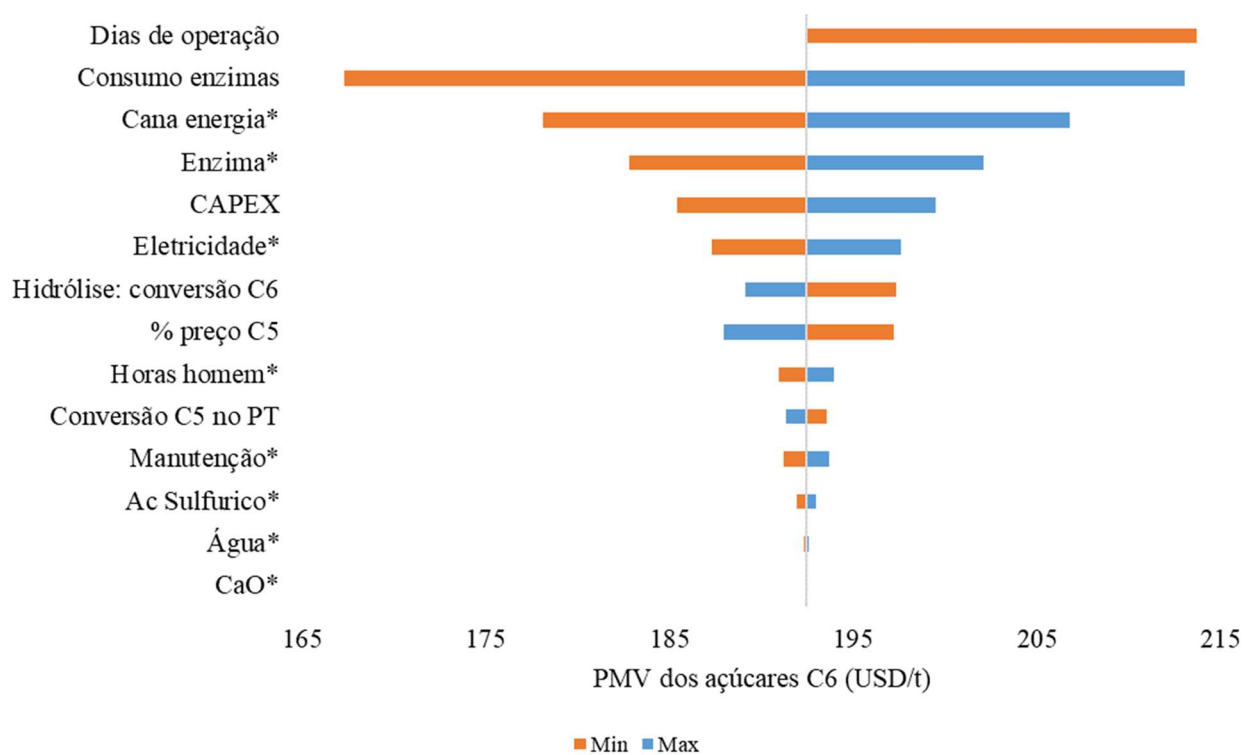
*Preço do insumo ou produto

Figura 39 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + floresta energética



*Preço do insumo ou produto

Figura 40 – Análise de sensibilidade do PMV: explosão a vapor + cana-energia



*Preço do insumo ou produto

APÊNDICE 3

Funções de distribuição do valor presente líquido dos cenários resolvidas pelo

@Risk:

Figura 41 – VPL organosolv e eucalipto

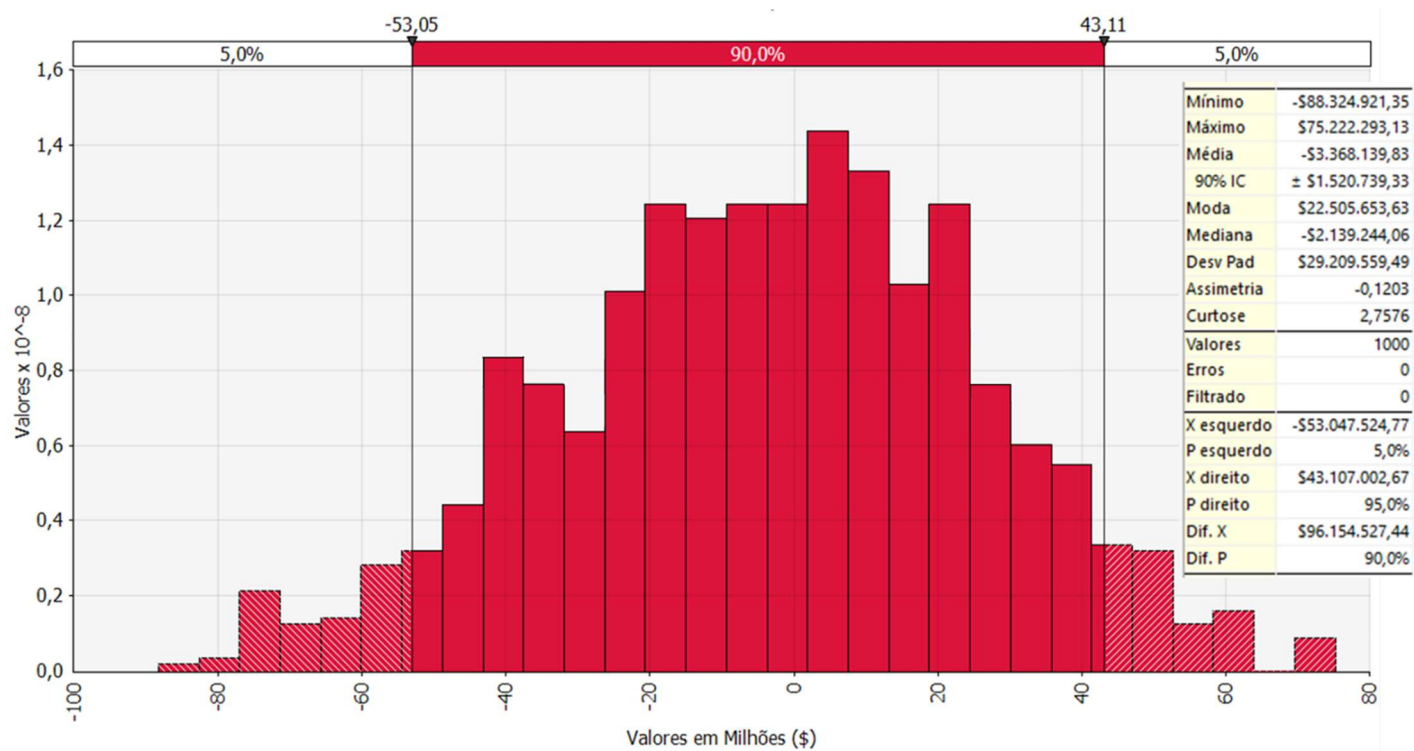


Figura 42 – VPL organosolv e floresta energética

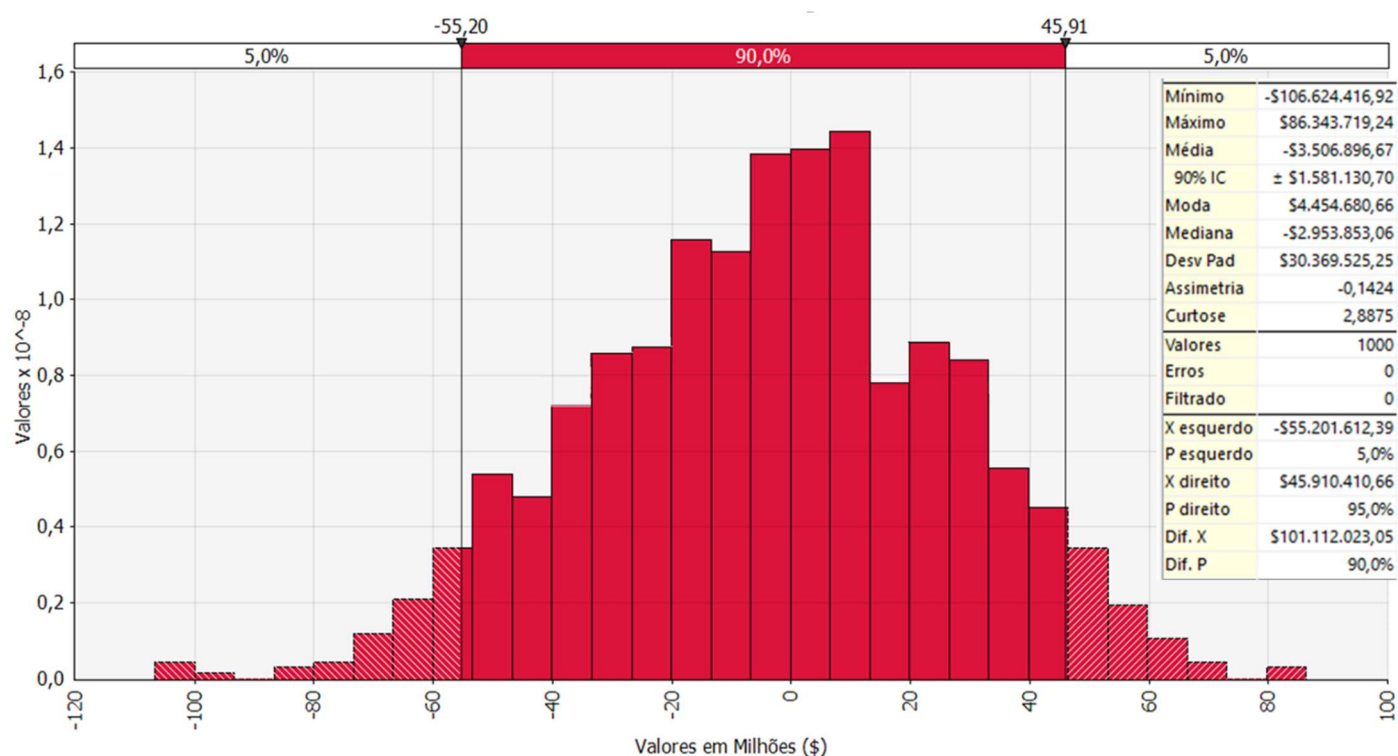


Figura 43 – VPL organosolv e cana-energia

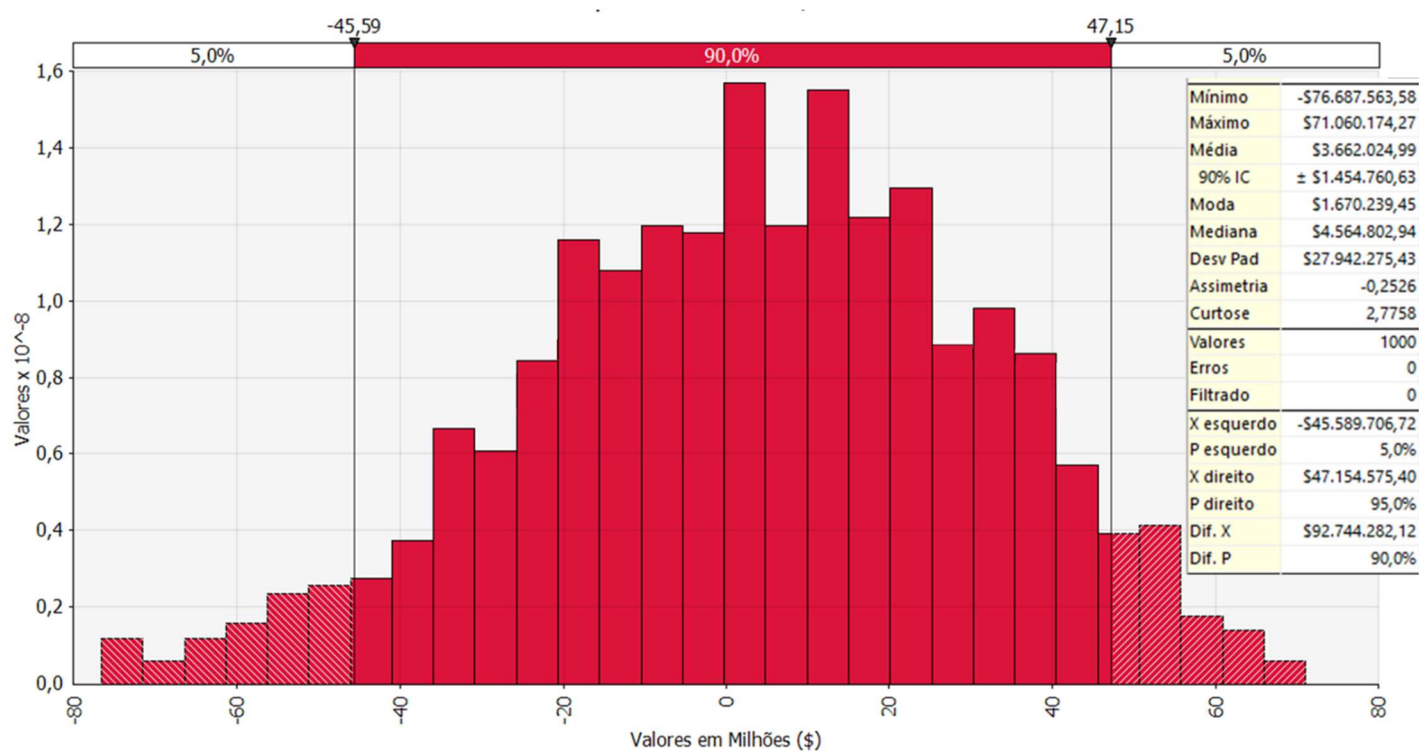


Figura 44 – VPL organosolv e eucalipto com venda de lignina

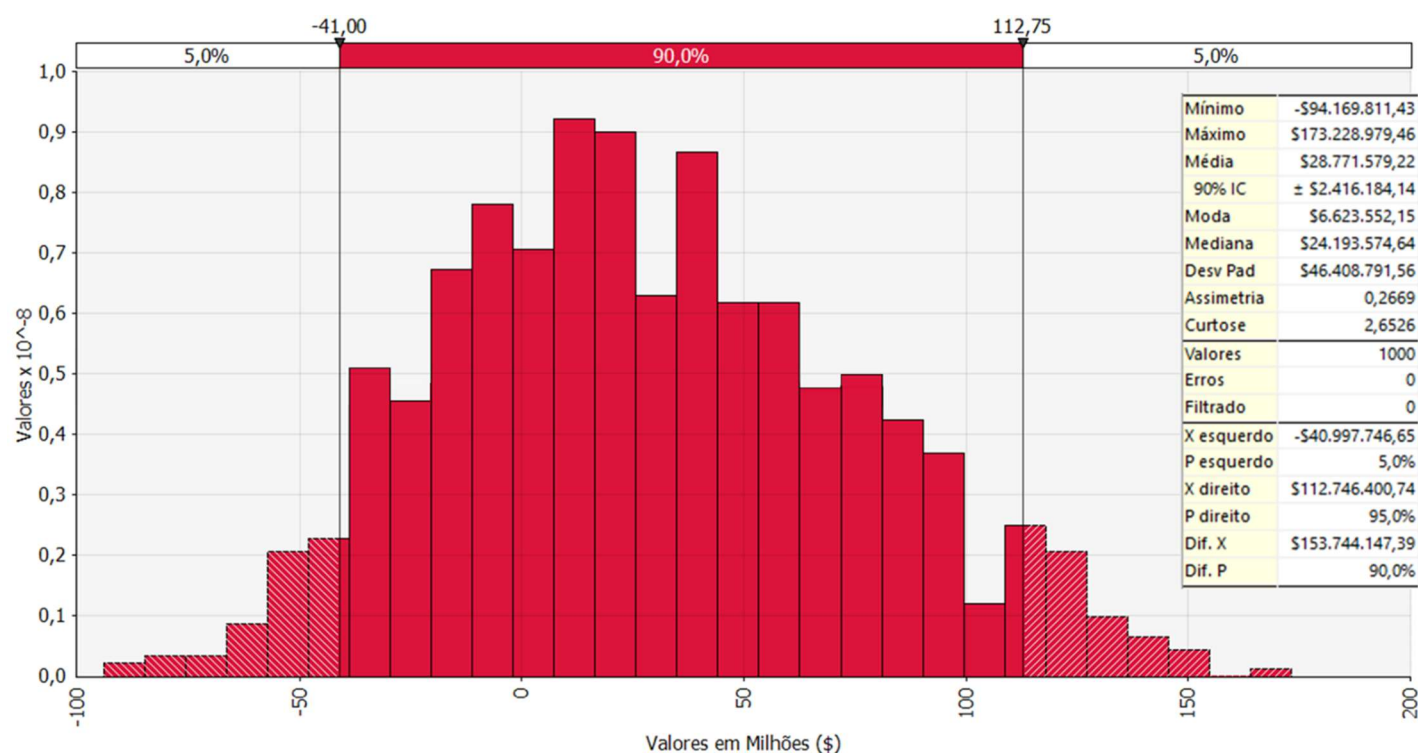


Figura 45 – VPL organosolv e floresta energética com venda de lignina

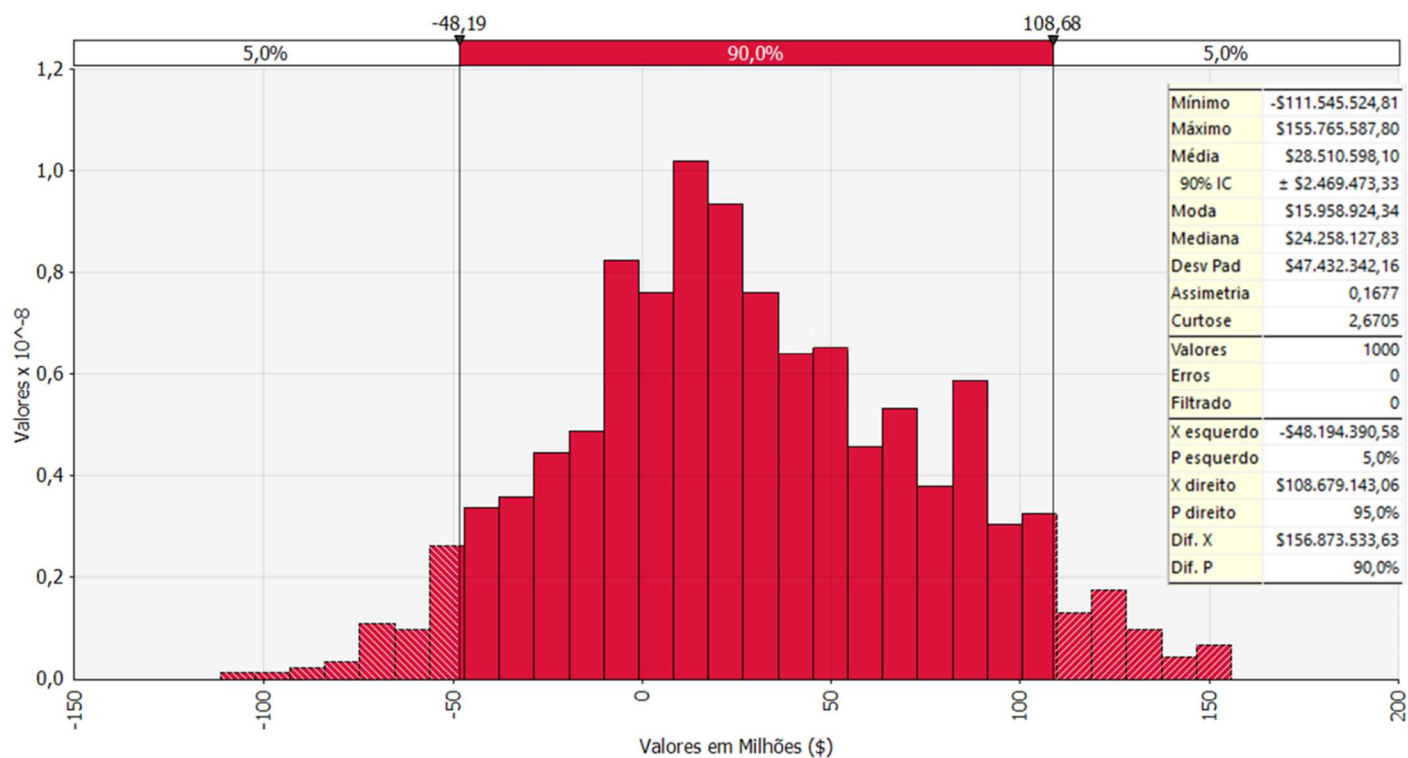


Figura 46 – VPL organosolv e cana-energia com venda de lignina

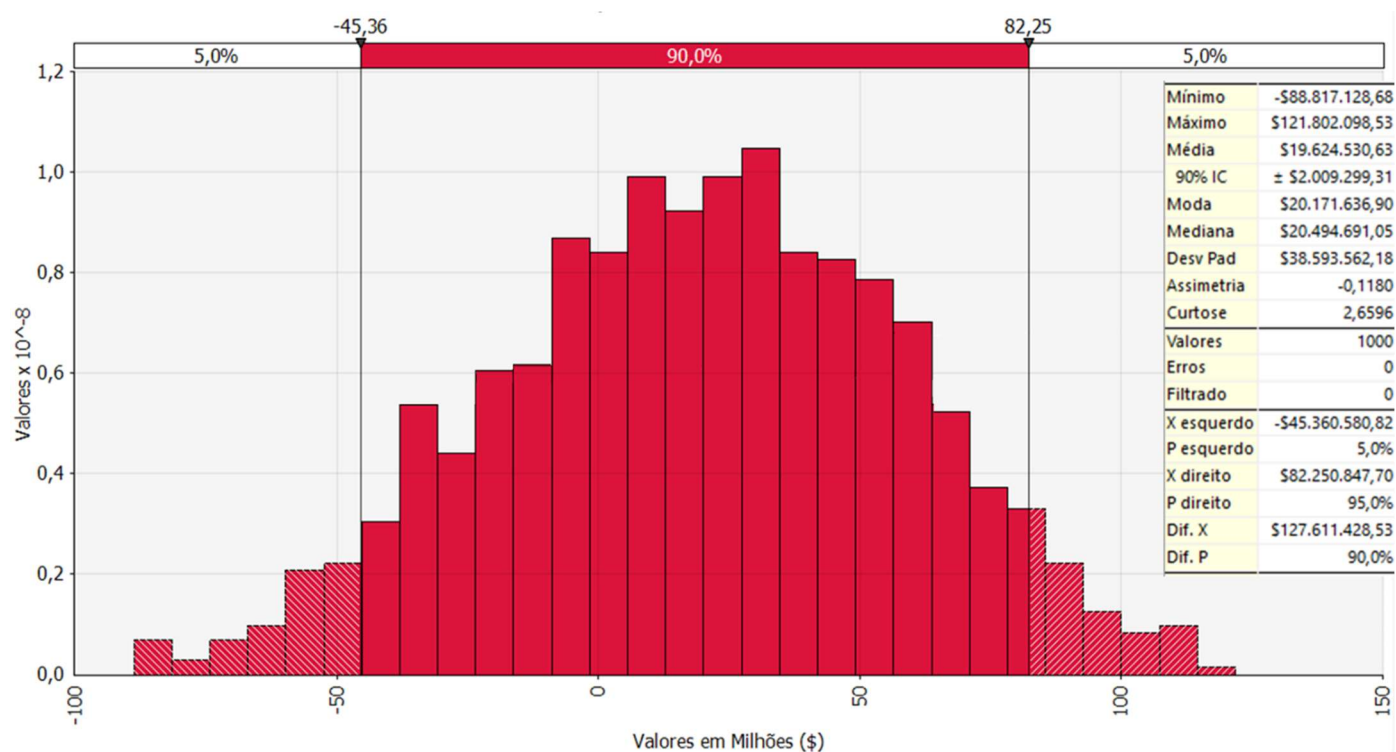


Figura 47 – VPL explosão a vapor e eucalipto

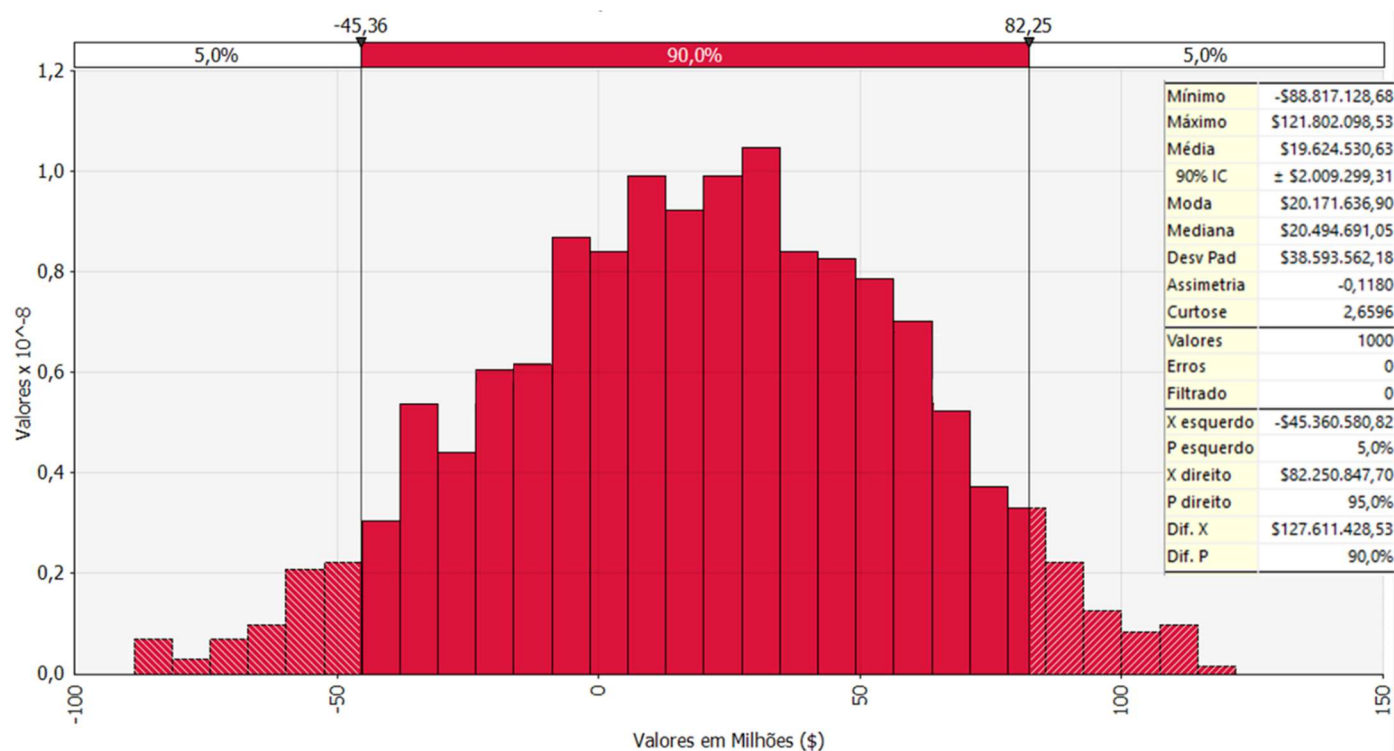


Figura 48 – VPL explosão a vapor e floresta energética

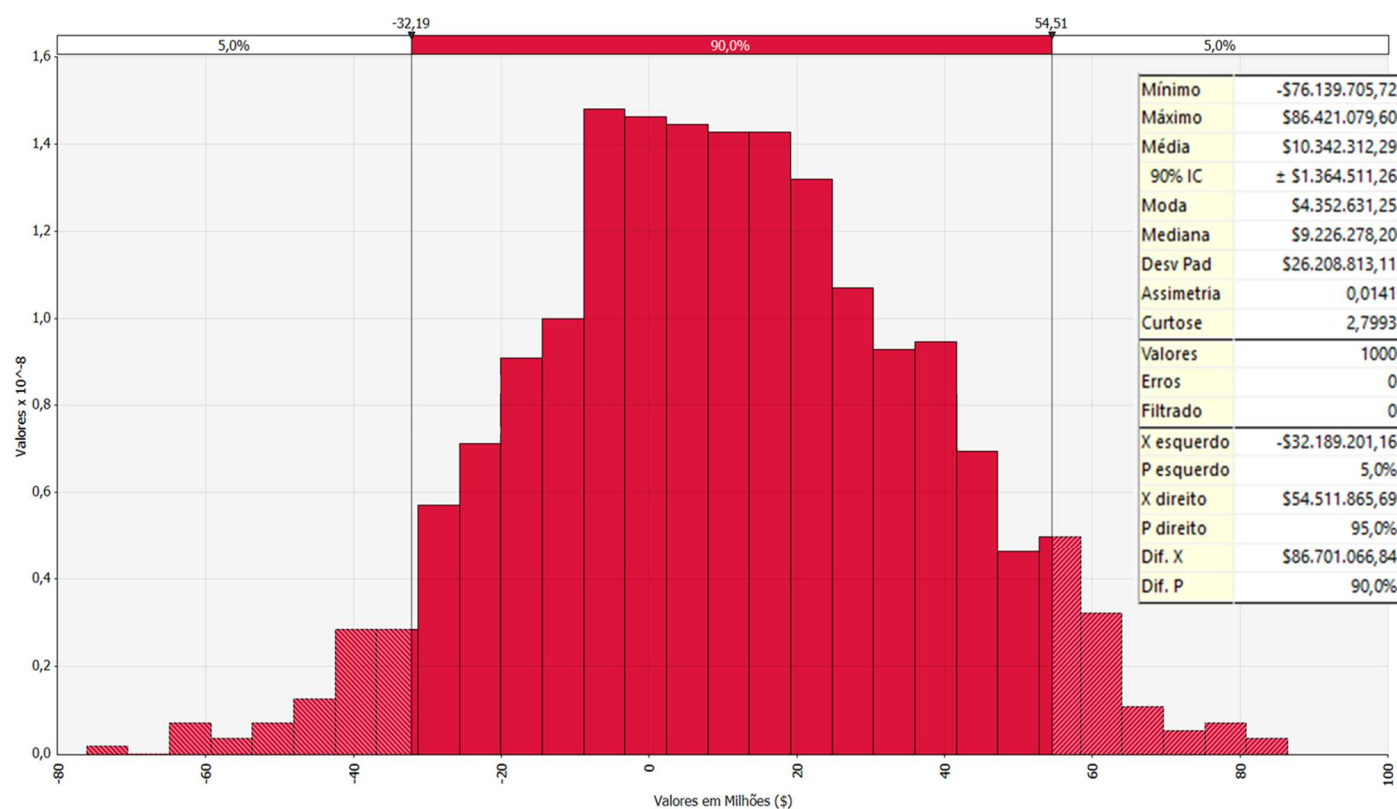
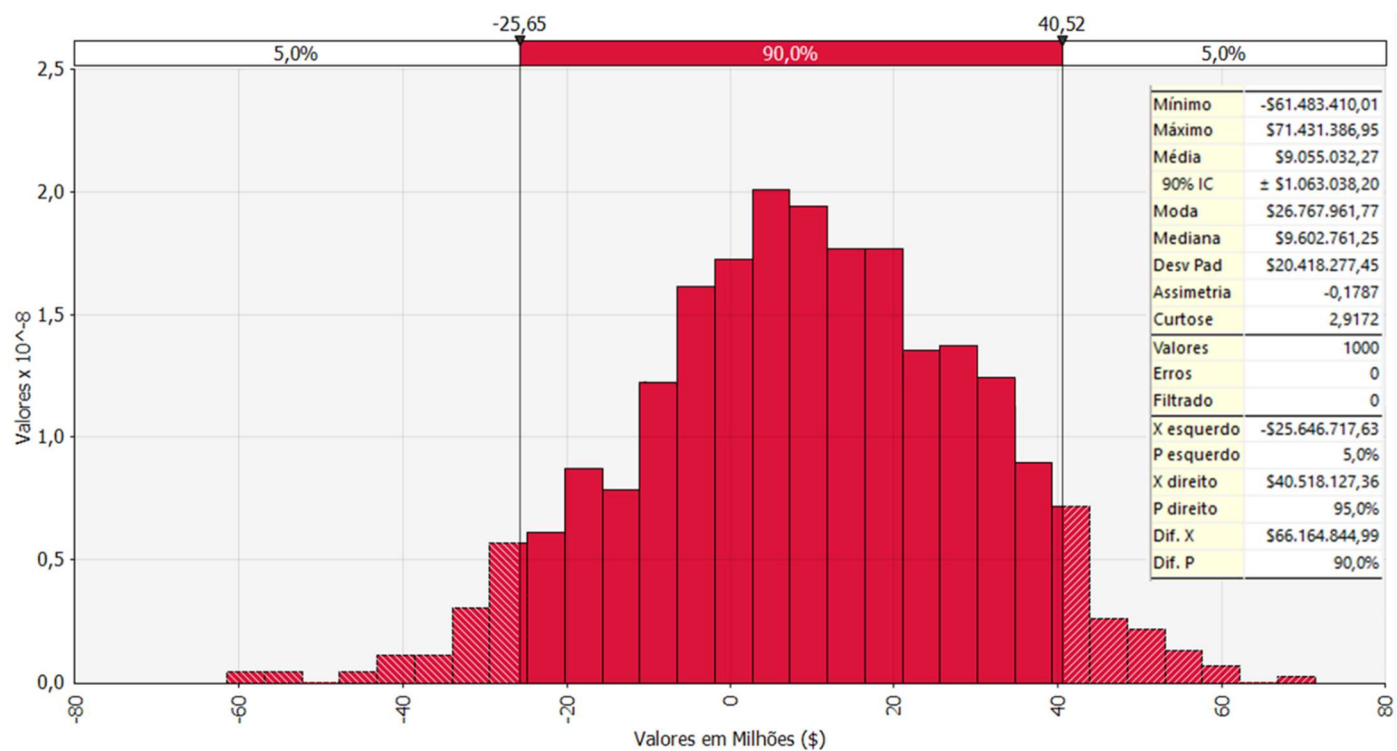


Figura 49 – VPL explosão a vapor e cana-energia



ANEXO 1

Níveis de prontidão tecnológica de acordo com a NASA (2017):

TRL 9	Sistema real testado por operações de sucesso
TRL 8	Sistema real completo qualificado para decolar para teste e demonstração
TRL 7	Demonstração de protótipo no espaço (ou ambiente equivalente)
TRL 6	Sistema/subsistema ou protótipo validado em ambiente relevante
TRL 5	Componente validado em ambiente relevante
TRL 4	Componente validado em ambiente experimental
TRL 3	Função crítica analítica e experimental e/ou característica que valida o conceito
TRL 2	Conceito de tecnologia ou aplicação formulada
TRL 1	Princípios básicos observados e reportados

Adaptado de <https://www.nasa.gov/>