

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Proposta de Um Modelo Conceitual de
Biorrefinaria Com Estrutura Descentralizada**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fernanda Cabral Borges

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Proposta de Um Modelo Conceitual de Biorrefinaria Com Estrutura Descentralizada

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Projeto de Processos

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Proposta de Um Modelo Conceitual de Biorrefinaria Com Estrutura Descentralizada*, elaborada por Fernanda Cabral Borges, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Eng. M.Sc. André Bello de Oliveira

Dr^a. Luciane Ferreira Trierweiler

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

DEDICATÓRIA

Aos meus amores, pelas minhas ausências, angústias e preocupações que sentiram por mim, pela paciência, incansável dedicação, amor e estímulo que sempre me ofereceram, dedico-lhes essa conquista com gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à prestimosa ajuda de meu orientador, Jorge, que sempre soube conduzir meus passos na realização do trabalho; pela paciência e carinho com que sempre me guiou.

Agradeço a todos os professores, funcionários e colegas pelo apoio e estímulo.

“Filho meu, se aceitares as minhas palavras e guardares contigo os meus mandamentos, para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido e para inclinares o teu coração ao entendimento; e se clamares por entendimento, e por inteligência alçares a tua voz, se como a prata a buscares e como tesouros ocultos a procurares, então entenderás o temor do Senhor, e acharás o conhecimento de Deus.”

Provérbios, 2:1-5.

Resumo

A busca por segurança energética tem feito com que a maioria dos países empenhe-se na busca por fontes alternativas de energia, procurando mitigar problemas econômicos, sociais e ambientais. Espera-se que a biomassa, disponível de forma geograficamente dispersa, venha a tornar-se um dos principais recursos renováveis na produção de alimentos, materiais, produtos químicos, combustíveis e energia. Nesse cenário, o desenvolvimento de biorrefinarias representa a chave para uma produção integrada, combinando rotas de conversões químicas, bioquímicas e termoquímicas, no processamento da biomassa, visando à utilização otimizada dos recursos disponíveis. As biorrefinarias com estruturas descentralizadas são uma alternativa à centralização de produções em grandes plantas industriais e à monocultura, pois utilizam biomassas disponíveis regionalmente, integram sistemas de produção, potencializando os recursos locais, reduzem custos com logística e impactos ambientais, além de melhorarem a distribuição da renda. O presente trabalho apresenta uma revisão da disponibilidade de biomassa no Brasil e no mundo, com especial interesse no aproveitamento de microalgas e resíduos orgânicos, dos principais produtos de interesse e conceitos de biorrefinarias existentes. O objetivo é discutir qual é o conceito que melhor se adapta às necessidades do cenário brasileiro, bem como propor um modelo com estrutura descentralizada em duas ou três etapas, visando à otimização de um processamento sustentável de biomassa para obtenção de vários produtos comerciáveis e energia, além de delinear diretrizes para investimentos na área. É apresentada uma metodologia para a tomada de decisões na concepção e análise de viabilidade do projeto conceitual de uma biorrefinaria, considerando-se também as restrições de ordem ecológica, econômica e tecnológica. Como estudo de caso, é proposta uma biorrefinaria a partir de microalgas. A escolha por microalgas como matéria-prima é baseada nas vantagens que sua utilização apresenta frente à de outras biomassas, dentre elas cita-se a capacidade de produção rápida e durante todo o ano, a captura do CO₂ necessário ao seu crescimento, a necessidade de menos água do que plantas terrestres, são cultiváveis em água salobra e terras não aráveis, apresentam elevado teor de óleo, seus nutrientes podem ser obtidos a partir de águas residuais, sua

composição bioquímica pode ser modulada por diferentes condições de crescimento e são capazes de produção fotobiológica de bio-hidrogênio. Das alternativas de rotas possíveis para seu processamento, são apresentadas duas que apontam como sendo as mais promissoras: o uso da microalga como substrato de algum outro microorganismo, visando à obtenção de compostos com maior valor agregado, tais como biopolímeros, e o uso do processo de pirólise rápida para obtenção de bio-óleo, que deve ser processado posteriormente, visando à especificação em biocombustível. As vantagens da otimização do cultivo, colheita, rotas viáveis de processamento e a análise do potencial econômico desse modelo, indicam uma excelente oportunidade para obtenção de um espectro de produtos de alto valor agregado e energia e um grande potencial de aplicação.

Palavras-chave: biorrefinaria; biomassa; microalgas; bioprodutos.

Abstract

The search for energy security has been doing with that most of the countries strive to seek alternative sources of energy that allows mitigating economic, social and environmental problems. It is expected that biomass, available on a geographically dispersed way, will become one of the major renewable resources for food, materials, chemicals, fuels and energy production. Additionally, the development of biorefineries represents the key to an integrated production, combining chemical, biochemical and thermochemical conversion routes for biomass processing, aiming the optimized use of available resources. Biorefineries with decentralized structure are an alternative to the centralization of production in large industrial plants and to the monoculture because it uses biomass regionally available, integrates production systems potentiating local resources, reduces logistics costs and environmental impacts, as well as improves income distribution. This work presents a review of: i) biomass availability in Brazil and in the world, focus on the use of microalgae and organic wastes; ii) the main products of interest; and; iii) concepts of existing biorefineries. The objective is to discuss which one is the concept that better fits the needs of the Brazilian scenario and propose a new model with decentralized structure in two or three stages, seeking to an optimized and sustainable biomass processing to obtain various marketable products and energy, and delineate guidelines for investment in the area. It is presented a methodology for making the conceptions decisions and feasibility analysis of the conceptual design of a generic refinery, considering also the ecological, economic and technological constraints. As a case study, it is proposed a biorefinery from microalgae. The choice of microalgae as a raw material is based on the advantages that their use offers over the others biomasses. Among the advantages it can be cited the ability for rapid production and during all the year, the capture of CO₂ for its growth, the need for less water than land plants, they can be cultivated in brackish water and non-arable land, have a high oil content, nutrients can be obtained from waste water, their biochemical composition can be modulated by different growth conditions and are capable of producing photobiology bio-hydrogen. Of the possible alternative routes for microalgae processing, are presented two as the most promising: the use of

microalgae as a substrate for some other microorganism in order to obtain compounds with high added value, biopolymers as an example, and use the process of fast pyrolysis for obtaining bio-oil, which will be processed later in order to specify biofuels. The advantages of the cultivation optimization, harvesting, processing viable routes and analyzing the economic potential of this model indicate an excellent opportunity to obtain a spectrum of value-added products and energy and its great potential for application.

Keywords: biorefineries; biomass; microalgae; bioproducts.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Desenvolvimentos de Biorrefinarias	2
1.2. Motivação Brasileira	3
1.3. Objetivo.....	5
1.4. Estrutura da Dissertação.....	5
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	7
2.1. Biomassa no Brasil e no Mundo	7
2.1.1. Fontes de Biomassa.....	9
2.1.2. Biomassas Competitivas no Brasil.....	12
Resíduos vegetais	13
Resíduos sólidos urbanos	14
Resíduos industriais.....	15
Resíduos animais.....	17
Resíduos florestais.....	18
Biomassa Aquática.....	20
2.2. Princípios de Biorrefinaria	25
2.2.1. Precursores	26
2.2.2. O Papel da Biotecnologia.....	28
2.3. Produtos	30
2.3.1. Blocos de Construção: Seleção Química e Potencial.....	31
Aproximação global	31
Seleção inicial para o Top 30	32
Seleção de Produtos Químicos Derivados do Açúcar.....	37
Seleção de Produtos Químicos Derivados do Gás de Síntese.....	38
Análise dos Blocos de Construção	38
2.4. Conceitos de Biorrefinaria	40
2.4.1. Biorrefinarias Convencionais.....	41
2.4.2. Biorrefinarias Verdes	41
2.4.3. Biorrefinarias de Cereais.....	43
2.4.4. Biorrefinarias de Lignocelulose	45
2.4.5. Biorrefinarias de Plataforma Dual	47
2.4.6. Biorrefinarias Termoquímicas	49
2.4.7. Biorrefinarias Aquáticas.....	50
2.4.8. Resumo dos Diferentes Conceitos de Biorrefinarias	51
Capítulo 3 - Metodologia Para Análise de Viabilidade de Uma Biorrefinaria	53
3.1. Matéria-Prima	54
3.1.1. Cenários de Produção.....	54
Produção Anual	55
Custo de Recuperação	55
3.1.2. Síntese e Caracterização.....	56

3.2.	Processamento.....	56
3.2.1.	Rotas e Produtos.....	57
	Hierarquia de Decisões.....	58
	Potenciais Econômicos.....	60
3.3.	Estruturas Centralizadas e Descentralizadas.....	61
3.3.1.	Avaliação Global de Viabilidade Econômica	63
Capítulo 4 - Estudo de Caso: Biorrefinarias a Partir de Microalgas.....		65
4.1.	Cenários de Produção.....	65
4.1.1.	Eficiência de Absorção	68
4.1.2.	Produção Anual.....	68
4.1.3.	Sistemas de Produção de Microalgas.....	69
	Tanques de Recirculação.....	69
	Fotobiorreatores	70
4.1.4.	Comparativo entre Tanques de Recirculação e Fotobiorreatores	73
4.2.	Processamento de Microalgas.....	79
4.2.1.	Colheita de Microalgas	79
4.2.2.	Recuperação de Óleo de Microalgas.....	79
4.2.3.	Rotas Bioquímicas, Termoquímicas e Produtos de Interesse	80
	Gaseificação	81
	Liquefação.....	82
	Hidrogenação	84
	Pirólise.....	85
	Transesterificação.....	89
	Fermentação	91
4.3.	Potenciais da Biorrefinaria Descentralizada a Partir de Microalgas	94
Capítulo 5 - Conclusão		97
5.1.	Trabalhos Futuros	99
Referências.....		101

Lista de figuras

Figura 1: Esquema dos produtos e classes de produtos obtidos a partir de matérias-primas biológicas.	8
Figura 2: Esquema das fontes de biomassa.	10
Figura 3: Esquema de paralelo entre o conceito de refinaria e o de biorrefinaria.	25
Figura 4: Esquema da visão geral dos princípios de uma biorrefinaria.	26
Figura 5: Esquema do fracionamento de matérias-primas biológicas para o desenvolvimento de famílias de produtos industriais.	27
Figura 6: Esquema possível de uma biorrefinaria para biomassa contendo precursores, com ênfase à linha do carboidrato.	28
Figura 7: Exemplo de aplicação de biotecnologias em quebra da biomassa.	28
Figura 8: Famílias de produtos obtidos do açúcar por processos biotecnológicos.	29
Figura 9: Representação visual da estratégia global de seleção.	32
Figura 10: Fluxograma de exemplos de produtos da Petroquímica.	33
Figura 11: Fluxograma de exemplos de produtos biobaseados.	34
Figura 12: Esquema geral de obtenção de produtos em biorrefinarias.	40
Figura 13: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Verde.	42
Figura 14: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinarias Verdes.	42
Figura 15: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Cereais com moenda seca.	43
Figura 16: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Cereais com moenda úmida.	44
Figura 17: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinaria de Cereais.	45
Figura 18: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Lignocelulose.	46
Figura 19: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinaria de Lignocelulose.	47
Figura 20: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Plataforma Dual.	48
Figura 21: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Termoquímica.	49
Figura 22: Esquema da degaseificação de biomassa com catálise em etapas.	50
Figura 23: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Aquática.	51
Figura 24: Estrutura do padrão atual de produção.	62
Figura 25: Estrutura do modelo proposto de produção.	62
Figura 26: Fluxograma do Processo MEA.	67
Figura 27: Esquema da vista aérea de um tanque de recirculação.	70
Figura 28: Esquema de fotobiorreator com passagem horizontal em tubos paralelos.	71
Figura 29: Esquema fotobiorreator com arranjo de tubos em “cerca”.	71
Figura 30: Esquema fotobiorreator com arranjo helicoidal dos tubos.	72
Figura 31: Desenho esquemático do fotobiorreator de placas planas.	79
Figura 32: Esquema de processos para conversão energética a partir de microalgas.	80
Figura 33: Esquema do modelo conceitual para produção integrada de biomassa.	81
Figura 34: Fluxograma de um sistema de gaseificação catalítica a baixas temperaturas.	81
Figura 35: Esquema de separação para liquefação de microalgas.	83
Figura 36: Esquema de um reator de leito fluidizado.	85
Figura 37: Fluxograma do processo de pirólise rápida.	87

Figura 38: Esquema do processo de produção do biodiesel.	89
Figura 39: Esquema da produção de etanol a partir das microalgas.	91
Figura 40: Esquema da descentralização da biorrefinaria em duas e três etapas.	94
Figura 41: Esquema de uma biorrefinaria que utiliza pirólise rápida para o processamento da biomassa.	95
Figura 42: Esquema da descentralização da biorrefinaria em três etapas.	96
Figura 43: Esquema de integração das rotas de processamento.	96

Lista de tabelas

Tabela 1: Produção de energia da biomassa nas principais regiões do mundo (10^6 equivalente barril de petróleo, ou bep).....	9
Tabela 2: Produção mundial dos principais produtos para a obtenção de energia.....	11
Tabela 3: Produção de energia primária no Brasil em 2003.....	12
Tabela 4: Produção de matéria-prima e seus resíduos no Brasil em 2004.....	13
Tabela 5: Índices de produção <i>per capita</i> de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana.....	14
Tabela 6: Geração de resíduos domiciliares nos municípios de São Paulo.	15
Tabela 7: Disponibilidade de resíduos agroindustriais.	16
Tabela 8: Efetivo dos rebanhos em 2004 comparativamente a 2003 no Brasil.	17
Tabela 9: Quantidade de excremento produzido por diferentes animais.	18
Tabela 10: Consumo industrial de madeira em toras no Brasil ($1.000m^3$).	19
Tabela 11: Volume de madeira consumida pelas empresas para a geração de energia. ...	20
Tabela 12: Exemplos de utilização de biomassa algal para uso humano.....	20
Tabela 13: Composição química das microalgas tendo como base a matéria seca (%). ..	23
Tabela 14: Composição em óleo das principais microalgas para utilização em biodiesel.	23
Tabela 15: Rendimento de extração de óleo vegetal.....	24
Tabela 16: Seleção de candidatos classificados por número de carbonos.	35
Tabela 17: Resultado da seleção Top 30.....	37
Tabela 18: Blocos de Construção derivados de açúcar.....	38
Tabela 19: Seleção final dos Blocos de Construção.	39
Tabela 20: Resumo das principais características dos conceitos de biorrefinarias.....	51
Tabela 21: Informações de entrada para o projeto de processo.	57
Tabela 22: Informações de reação.....	58
Tabela 23: Hierarquia de decisões.	58
Tabela 24: Primeiro nível de decisões.	59
Tabela 25: Segundo nível de Decisões.....	60
Tabela 26: Cenários de emissão direta de CO_2	66
Tabela 27: Potencial de produção de biomassa para os três cenários.....	69
Tabela 28: Comparativo de produtividade anual por hectare para diferentes culturas.....	74
Tabela 29: Comparativo entre os dois principais sistemas de produção de microalgas. ..	74
Tabela 30: Comparação entre fotobiorreatores e tanques de recirculação.....	76
Tabela 31: Custos de obtenção e área requerida para obtenção de microalgas para cada um dos três cenários.....	77
Tabela 32: Cenário com potencial de implementação do modelo proposto.	78
Tabela 33: Características e conversões de diferentes condições de pirólise.	88
Tabela 34: Produtividade máxima de produtos químicos obteníveis a partir de pirólise rápida.....	88
Tabela 35: Produção de etanol para cada cenário proposto.	92

Capítulo 1

Introdução

Atualmente, a segurança energética mundial depende em boa parte das decisões dos poucos países que integram a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Os riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis, as oscilações dos preços dos combustíveis fósseis, e os compromissos mais sólidos com a questão ambiental, desde a assinatura do Protocolo de Kyoto, têm feito com que a maior parte dos países se empenhe em buscar fontes alternativas de energia que permitam mitigar problemas de ordem econômica, social (empregos, rendas, fluxos migratórios) e ambiental (mudanças climáticas, poluição). O biodiesel, a célula combustível de hidrogênio e, principalmente, o etanol passaram a constar de forma definitiva na agenda dos governos e das políticas de praticamente todos os países.

Espera-se que, em menos de uma década, a biomassa venha a tornar-se um dos principais recursos renováveis para a produção de alimentos, materiais, produtos químicos, combustíveis e energia. O potencial global de provisão de biomassa é grande: a expectativa é que em 2050 a provisão mundial de biomassa seca ultrapasse 25 bilhões de toneladas por ano (HOOGWIJK, FAAIJ *et al.*, 2003). Contudo, como se espera que a demanda global aumente em grande extensão, é necessário que se estabeleça um pacote de medidas para que o cenário de uma sociedade sustentável seja alcançado. Dentre essas medidas pode-se citar o aumento em eficiência energética global, redução de consumo e substituição de recursos fósseis por alternativas renováveis, além da necessidade de se oferecer uma base que viabilize a transição da larga-escala à economia biobaseada, procurando-se evitar também a concorrência com a produção de alimentos.

A Holanda é um dos países que têm estabelecido metas para a substituição de recursos fósseis por alternativas biobaseadas. A meta, segundo o comitê do conselho governamental holandês, denominado *Platform Biobased Raw Materials* (em holandês: *Platform Groene Grondstoffen* (PGG)), é de que pelo menos 30% dos recursos fósseis utilizados no país sejam substituídos até 2030 (PLATFORM GROENE GRONDSTOFFEN, 2006). São quatro os

setores alvo dessas metas: química e materiais, biocombustíveis, energia e calor. A escolha entre as diferentes alternativas para as substituições depende, entre outros aspectos, dos custos (SANDERS, SCOTT *et al.*, 2005). Na opinião do conselho governamental holandês, a prioridade deve ser dada à substituição de matérias-primas fósseis mais escassas. Assim, primeiramente o petróleo seria substituído, em seguida a prioridade seria dada ao gás natural, e por último, ao carvão (REE e ANNEVELINK, 2007).

Com os dados obtidos a partir de um primeiro estudo realizado para verificar se a quantidade necessária de biomassa estaria disponível na Holanda, para que a meta de 30% de substituições fosse alcançada até 2030, concluiu-se que 60 a 80% da biomassa requerida ainda deveria ser importada pelo país. Então, um segundo estudo foi realizado concluindo que a biomassa a ser importada poderia ser reduzida para aproximadamente 55% da requerida se aquela que estivesse disponível no país fosse utilizada de uma forma otimizada (RABOU, DEURWAARDER *et al.*, 2006). Isso poderia ser alcançado através de algumas rotas estabelecidas para essa transição, tais como: aumento da eficiência na utilização de biomassa que existe no país, incluindo a biomassa que ainda não é utilizada, produção sustentável de biomassa aliada à melhora no rendimento e qualidade das colheitas, além de investimentos em produção de biomassa aquática.

Nos Estados Unidos a expectativa é de que antes de 2020, pelo menos 25% das substâncias químicas orgânicas de origens fósseis (comparando-se com o ano de 1995), usadas como matérias-primas industriais, e 10% dos combustíveis líquidos, sejam derivados de uma indústria de produtos biobaseados. Isto significa que mais de 90% do consumo de substâncias químicas orgânicas nos Estados Unidos e até 50% de combustíveis líquidos seriam supridos por produtos biobaseados (COMMITTEE ON BIOBASED INDUSTRIAL PRODUCTS, 2000).

Os exemplos da Holanda e dos Estados Unidos podem ser adotados e moldados à realidade de cada país, determinando para os diferentes cenários, as diretrizes e metas para os desenvolvimentos de processos sustentáveis de biomassa.

1.1. Desenvolvimentos de Biorrefinarias

Nos panoramas que se abrem, dois aspectos centrais devem ser considerados: por um lado, o desenvolvimento de novas tecnologias de produção com base na biomassa e, por outro, o desenvolvimento de biorrefinarias. Esses desenvolvimentos representam a chave para uma produção integrada de alimentos, substâncias químicas, diferentes materiais e combustíveis para o futuro, pois combinam biotecnologia e conversões químicas de substâncias para processamento de biomassa em produtos intermediários e finais. Este desenvolvimento é absolutamente necessário para que se utilize de forma otimizada o menor volume de biomassa, disponível de forma geograficamente dispersada, com maior eficiência e o menor impacto ambiental possível.

O conceito essencial de uma biorrefinaria é o de um processamento sustentável em uma planta industrial que integra os processos de conversão de biomassa para produzir

combustíveis, produtos químicos de valor agregado e energia (REE e ANNEVELINK, 2007).

Especialistas acreditam que as biorrefinarias possam vir a constituir uma indústria-chave do século XXI, responsável até mesmo por uma nova revolução industrial, em virtude da importância das tecnologias que empregam e dos efeitos sobre o paradigma industrial para produções integradas. Essas tecnologias são baseadas na utilização de toda a planta (todo o complexo de biomassa) e na integração de processos tradicionais e modernos (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a). Muitos consideram a conversão desses materiais um dos maiores desafios dos próximos cinquenta anos, em que os líderes serão os que conseguirem desenvolver tecnologias alternativas à economia do petróleo (CHEMICAL ENGINEERING, 2006). O foco principal é dirigido aos chamados precursores: carboidratos, lignina, óleos, e proteínas, e à combinação entre conversões biotecnológicas e químicas das substâncias para a obtenção de produtos intermediários e finais.

As pesquisas e desenvolvimento de tecnologias em biorrefinarias são necessárias para aumentar a compreensão científica acerca dos recursos provenientes da biomassa, além de melhorar a utilização desses recursos, otimizar a eficiência e desempenho em conversão de sistemas sustentáveis para o desenvolvimento de produtos biobaseados, criar um ambiente de mercado receptivo ao emprego desses produtos, além da oportunidade de estimular o desenvolvimento econômico de áreas rurais com grandes potências de produção de biomassas.

1.2. Motivação Brasileira

O Brasil é reconhecido mundialmente pelo pioneirismo na introdução do etanol em sua matriz energética, sendo um dos maiores produtores de álcool a partir da biomassa, e é responsável por mais de 1 milhão de empregos diretos (PESSOA, ROBERTO *et al.*, 2005).

A partir da crise do petróleo, na década de 1970, o Governo Brasileiro, numa atitude isolada internacionalmente, criou o programa Proálcool, estimulando a criação de uma indústria de bioetanol, e esse novamente recebeu atenção como biocombustível de extrema utilidade. O percentual de álcool anidro misturado à gasolina aumentou e o álcool etílico hidratado passou a ser utilizado em veículos cujos motores foram especialmente desenvolvidos para esse combustível. Isso conduziu o país a significativas melhoras econômicas, sociais e científicas.

No ano de 1984, 94,5% dos carros brasileiros utilizavam bioetanol como combustível. Porém, devido à crise de abastecimento ocorrida em 1989, esse percentual reduziu-se em curto espaço de tempo para cerca de 2% e manteve-se nesse patamar até o início de 2003 (PESSOA, ROBERTO *et al.*, 2005).

A partir da crise, o consumo de álcool apresentou queda gradual, sendo um dos motivos a alta no preço internacional do açúcar, o que desestimulou a fabricação de álcool. Em 1991, com o produto escasseando no mercado, o governo brasileiro iniciou a importação de etanol dos Estados Unidos ao tempo que ia retirando, progressivamente, os subsídios à

produção, promovendo a quase extinção do Proálcool. Durante a década de 1990, com altas inesperadas no preço do petróleo, o álcool seria misturado à gasolina como forma de amenizar o preço da gasolina ao consumidor, além de servir de aditivo visando o aumento da octanagem do combustível final.

No início do século XXI, priorizam novamente os investimentos na produção de etanol por um lado e, por outro, um amplo investimento na pesquisa e criação de novos combustíveis e produtos obtidos a partir da biomassa. Diante de uma situação nacional antiga e inconstante, justamente causada pelas altas e baixas do petróleo, as montadoras brasileiras aprofundaram as pesquisas e, dessa forma, lançaram a tecnologia dos carros dotados de motor bicomustível, fabricados tanto para o uso de gasolina quanto de álcool.

Em 2003 e 2004, 14,4 bilhões de litros de etanol foram produzidos no país e consumidos por uma frota de aproximadamente 4,3 milhões de automóveis que utilizavam o álcool. Desde sua implantação, os investimentos cumulativos do Proálcool totalizam US\$11 bilhões, e o país economizou US\$27 bilhões em importação de petróleo (PESSOA, ROBERTO *et al.*, 2005).

Em 2003, uma das maiores indústrias brasileiras de etanol começou a consumir cerca de 50% do bagaço residual da cana-de-açúcar para a produção de energia elétrica (60MW), introduzindo uma nova proposta de bioenergia ao mercado brasileiro (PESSOA, ROBERTO *et al.*, 2005). Desde então, outras tecnologias para usos comerciais do bagaço residual estão em desenvolvimento, sendo exemplos de aplicação a utilização como matéria-prima na produção de fibras naturais, adoçantes, proteínas, ácido láctico, enzimas microbianas, dentre outros produtos obtidos pela fermentação.

Assim, uma das principais razões para se focar no desenvolvimento de biorrefinarias no Brasil, onde biomassa é produzida em grande quantidade, é que, apesar de ainda permanecerem obstáculos técnicos ao uso de biomassa na indústria de bioprodutos, até o momento, vários projetos de pesquisa foram desenvolvidos, contribuindo para geração de dados úteis e criação de oportunidades para novos produtos de alto valor-agregado, com uma utilização otimizada de biomassa.

Outra razão importante é o fato que nosso país não só está produzindo para seu mercado doméstico, mas também para mercados de exportação, pois o Brasil, além de maior produtor e consumidor de etanol, é também o maior exportador no cenário global. A expectativa é de que o consumo mundial da ordem de 33,7 bilhões de litros por ano, salte para 79,4 bilhões em 2010. Só o Brasil tem uma demanda projetada de 27 bilhões para esse ano (SIMÕES, 2006).

Sem dúvida, a necessidade de fornecer etanol para o mercado interno em expansão e para o mercado internacional, que busca fontes renováveis de energia, traz excelentes oportunidades para incrementos ainda maiores no crescimento do setor. A estimativa é de uma expansão potencial das exportações brasileiras em 4 bilhões de litros, chegando então a 7 bilhões de litros exportados em 2012 / 2013, contra os 3,1 bilhões vendidos hoje no mercado

externo, o País poderá abastecer cerca de 10% desse mercado, sendo virtualmente a única origem de etanol porque é o único país com produção suficiente para exportar (SIMÕES, 2006).

Entretanto, diante dessa tendência, surge a preocupação relativa à expansão da monocultura para os diferentes tipos de biomassas competitivas, que por sua vez está vinculada à macroescala, ou seja, na centralização da produção em grandes plantas industriais. Esta opção implica no desgaste de recursos humanos e ambientais, baixa interação com a pecuária, destruição da diversidade ecológica e das pequenas economias locais onde as grandes indústrias se instalam, tendo um baixo poder de distribuição de renda (ORTEGA, WATANABE *et al.*, 2006).

A proposta de biorrefinarias descentralizadas é de grande interesse para o atual cenário brasileiro, pois apresenta uma alternativa à monocultura em macro-escala com produção em grandes plantas industriais. Esse modelo de produção possui características que reúnem condições de integrar sistemas de produção de bioprodutos, bionergia e alimentos, de forma ecologicamente correta e socialmente justa. A cultura diversificada é fundamental para a manutenção do bioma e também proporciona segurança financeira para o produtor decorrente do aumento do seu portfólio de produtos, podendo ainda ser combinada com a pecuária, e direcionada ao aproveitamento integral de subprodutos.

1.3. Objetivo

O objetivo deste trabalho é apresentar os desenvolvimentos e empreendimentos em biorrefinarias que existem atualmente no mundo, discutir qual é o conceito que melhor se adapta às necessidades brasileiras, bem como propor um novo modelo de biorrefinaria com estrutura descentralizada em duas ou três etapas, visando à otimização de um processamento sustentável de biomassa para obtenção de um espectro de vários produtos comerciáveis e energia.

1.4. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos, sendo que o primeiro capítulo introduz aos conceitos básicos de biorrefinarias e a motivação brasileira para pesquisas e desenvolvimentos na área, além de delinear o objetivo do trabalho.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica acerca do assunto. Os principais tópicos a serem abordados referem-se à biomassa como matéria-prima, sua disponibilidade e principais fontes, às definições, conceitos e sistemas de classificação das biorrefinarias, as principais rotas e produtos de interesse obtíveis no processamento.

O terceiro capítulo apresenta uma metodologia para a tomada de decisões na concepção e para a análise de viabilidade de um projeto conceitual de uma biorrefinaria genérica, tendo como foco a proposta de uma estrutura descentralizada, considerando-se também as restrições de ordem ecológica, econômica e tecnológica. É introduzida a

metodologia de Douglas (1988) para avaliar o potencial econômico das diferentes rotas do processo e de Peters e Timmerhaus (1991) para uma avaliação econômica global do modelo proposto.

O quarto capítulo apresenta um estudo de caso propondo um modelo de biorrefinaria a partir de microalgas. Com a sugestão de três diferentes cenários de disponibilidade de CO₂, são analisadas a síntese, produção anual, caracterização de diferentes espécies, colheita e separação de microalgas comercialmente disponíveis, além da análise do potencial de aplicação e potencial econômico das diferentes rotas de processamento de forma a indicar as mais promissoras, sua viabilidade, tipo de processo e produtos que devem ser focados.

O quinto capítulo traz as conclusões, apresentando uma síntese e discussão dos principais resultados obtidos em resposta aos objetivos do presente trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros e desenvolvimentos na área.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Biomassa no Brasil e no Mundo

A natureza é uma cadeia permanente de renovação de matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de substâncias químicas, diferentes materiais, combustíveis, cosméticos e fármacos. Atualmente, muitos produtos industriais resultam diretamente de tratamentos físicos, químicos, e biotecnológicos da biomassa. Esses processamentos permitem a obtenção de produtos de valor como etanol, butanol, acetona, ácido lático, ácido itacônico e aminoácidos. Porém, do total de biomassa produzido anualmente, somente 3 a 3,5% são destinados às áreas diferentes da alimentícia, como a química, por exemplo (ZOEBELEIN, 2007). A Figura 1 apresenta alguns produtos e as classes de produtos que podem ser obtidos a partir de matérias-primas biológicas.

As biomassas competitivas como matérias-primas em biorrefinarias têm origens aquáticas, como as microalgas, e em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais. Diferentes tecnologias para o processamento e transformação de biomassas têm sido apresentadas, mas todas as tecnologias atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: os custos de aproveitamento da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva.

A Agência Internacional de Energia (AIE) calcula que dentro de aproximadamente 20 anos cerca de 30% do total da energia consumida pela humanidade será proveniente das fontes renováveis, que hoje representam somente 14% da energia produzida no mundo, sendo que a biomassa tem 11,4% na participação desta oferta (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2004).

As principais regiões do mundo produtoras de energia da biomassa são a Ásia e Austrália, América Latina e Caribe, sendo também as regiões com maior potencial para incrementar o uso dessa fonte renovável. As regiões como Europa e Oriente Médio têm a

menor disponibilidade de biomassa e, conseqüentemente, as produções de energia com essa fonte são as mais baixas no mundo (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

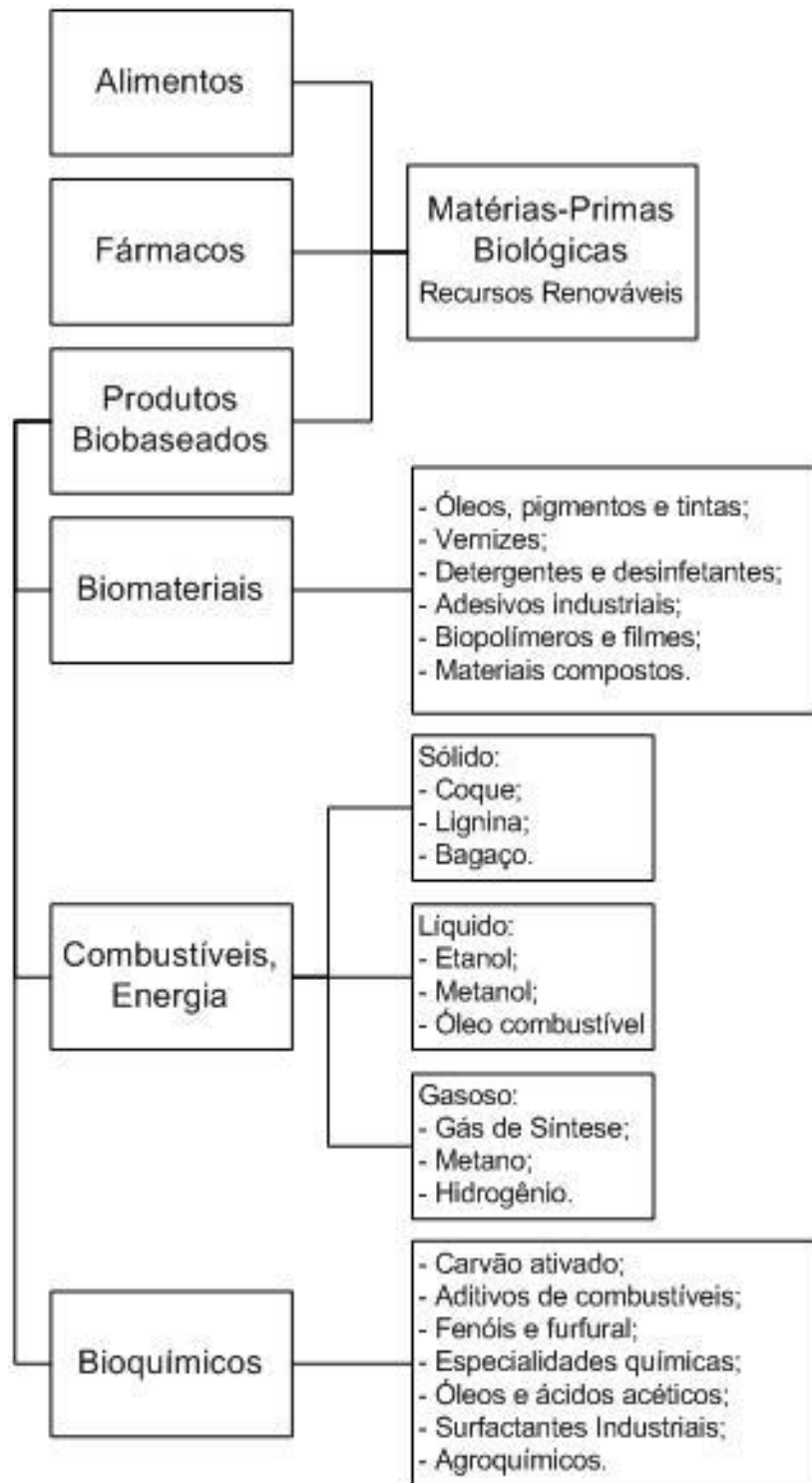


Figura 1: Esquema dos produtos e classes de produtos obtidos a partir de matérias-primas biológicas.

Baseado em: *Principles of biorefineries* (KAMM e KAMM, 2004).

A produção de energia da biomassa nessas regiões, de 1999 até 2003, é apresentada na Tabela 1, que mostra um incremento do uso da biomassa como fonte energética,

acompanhada em paralelo pelo desenvolvimento e redução dos custos das tecnologias, motivado pela alta dependência de petróleo e necessidade de redução dos gases de efeito estufa.

Tabela 1: Produção de energia da biomassa nas principais regiões do mundo (10^6 equivalente barril de petróleo, ou bep).

Anos	África	América do Norte	Ásia e Austrália	Europa Ocidental	América Latina	Oriente Médio	Rússia – Europa Ocidental	Total
1999	721,20	591,71	1.545,39	253,42	700,25	7,93	310,36	4.130,26
2000	722,64	593,55	1.548,49	253,93	678,54	7,93	310,98	4.116,06
2001	724,08	595,40	1.551,58	254,44	697,41	7,93	311,60	4.142,44
2002	725,53	597,26	1.554,68	254,95	712,78	7,93	312,23	4.165,36
2003	726,98	599,12	1.557,79	255,46	764,33	7,93	312,85	4.224,46

Fonte: *World energy production. Year base 2003* (OLADE, 2004).

A Tabela 1 mostra a região da América Latina como a que mais incrementou a produção de energia com a biomassa, em média 2,28% por ano. O crescimento médio mundial é 0,57% ao ano.

2.1.1. Fontes de Biomassa

A biomassa pode ser obtida de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, ou seja, os resíduos agrícolas, animais, urbanos e industriais. Assim como também se pode obter biomassa dos biofluidos, como óleos vegetais de mamona, soja ou microalgas, por exemplo. A Figura 2 apresenta um esquema das principais fontes de biomassa.

Segundo Cortez (2008), a principal fonte para o aproveitamento de biomassa está nos resíduos. Os resíduos gerados em todo mundo, sob uma adequada exploração, são recursos de grande potencial para a obtenção de produtos e energia.

Houve muitas tentativas de estimar a produção e o uso dos resíduos globais, mas todas apresentam muitas variações, pela existência de diferentes usos alternativos, como a ração animal, controle de erosão, o uso como fertilizante e medicinal; e também pela necessidade de se determinar o que é ou não um resíduo reutilizável, e assim determinar sua verdadeira disponibilidade. Estima-se que os resíduos vegetais, que ultrapassam 10^{10} bep (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008), sejam os principais resíduos utilizados em nível mundial.

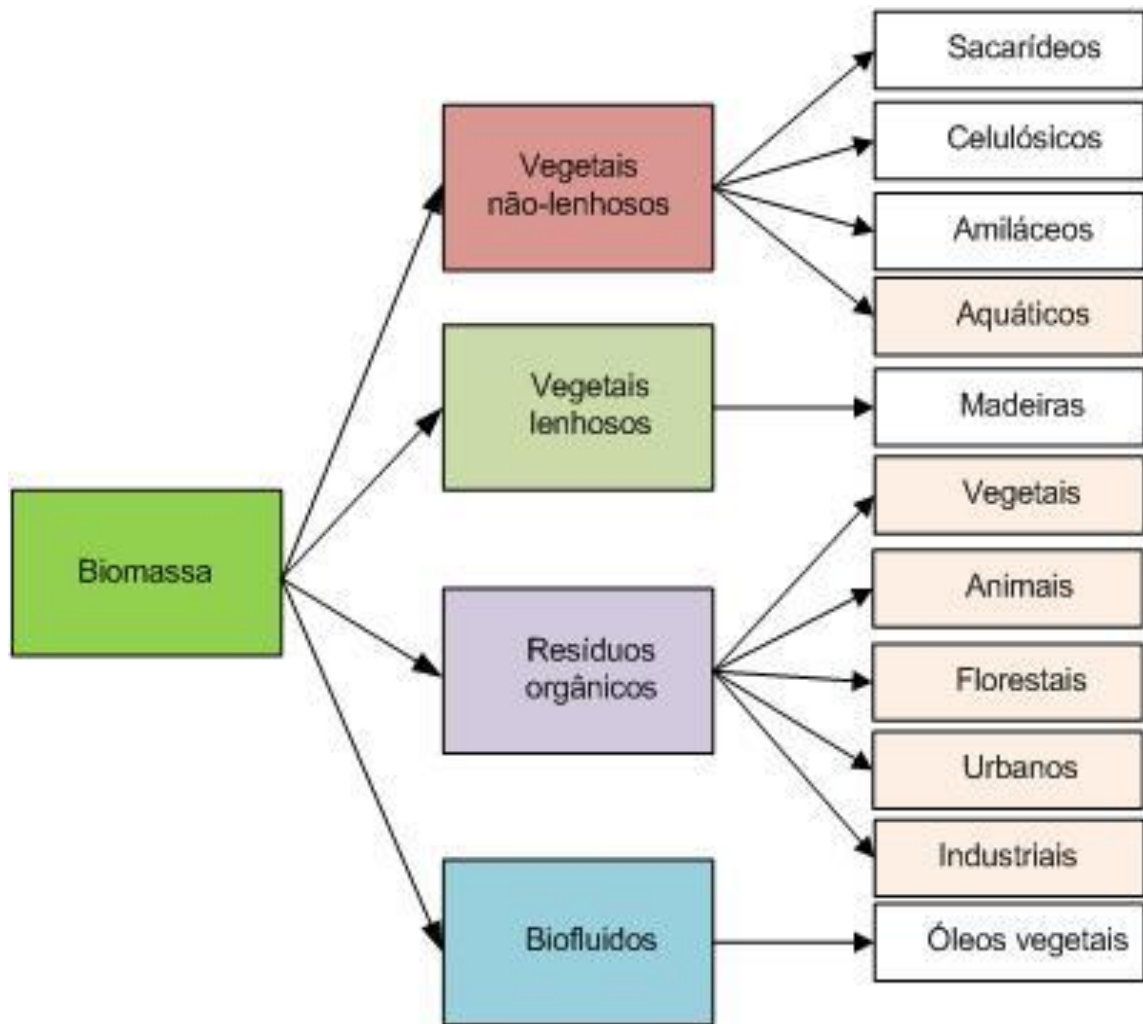


Figura 2: Esquema das fontes de biomassa.

Adaptado de: Biomassa para Energia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Atualmente a produção mundial dos principais produtos agrícolas utilizados na obtenção de produtos e energia é grande, e tem muitas possibilidades de incrementar sua competitividade, como é apresentado na Tabela 2, que mostra o total de produção processada, e a produção de resíduos resultante de cada cultura, após a separação.

A cana-de-açúcar é a matéria-prima de maior produção em todo o mundo. A produção é liderada pelo Brasil, com quase 400 milhões de toneladas de produção anual, seguido por Índia, China, Tailândia, Paquistão e México (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

No caso da cana-de-açúcar, considera-se que após o processamento, 70% da produção seja extraído na forma de caldo, enquanto os 30% remanescentes são considerados resíduos na forma de bagaço, essa separação é feita após o processamento primário de extração do caldo da cana, assim, a produção de resíduos está incluída no total da produção processada de cana. No caso das demais culturas apresentadas, a separação é feita logo após a colheita e antes do processamento, assim, o total da produção processada não contempla a quantidade de resíduos gerados para essa cultura.

Tabela 2: Produção mundial dos principais produtos para a obtenção de energia.

Matéria-prima	Produção (Mt)	Resíduos	Produção de Resíduos (Mt)
Cana	1.318.178.070	Bagaço	395.453.421
Arroz	608.496.284	Casca	172.934.643,9
Mandioca	195.574.112	Rama	58.261.527,96
Milho	705.293.226	Palha e sabugo	934.442.995,1
Soja	206.409.525	Restos de cultura	320.966.811,4
Algodão	67.375.042	Restos de cultura	16.843.760,5

Adaptado de: Biomassa para Energia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Outros resíduos importantes são os resíduos sólidos urbanos e industriais, mas é difícil desenvolver uma análise relevante em âmbito mundial, dado que sua natureza compreende muitos materiais orgânicos e inorgânicos, e a proporção da composição dos resíduos varia de acordo com o nível econômico e o desenvolvimento industrial de cada país, e também pelos diversos destinos desses resíduos.

Os resíduos florestais constituem parte importante na disponibilidade da biomassa em alguns países pelas grandes quantidades geradas na colheita e na ação industrial. Essa fonte está encontrando mercado, em consequência do desenvolvimento tecnológico e dos baixos custos que representa sua utilização eficiente, como a aplicação em indústrias de celulose, por exemplo.

Os resíduos animais representam importante quantidade de matéria-prima para a obtenção de energia gerada pelos principais rebanhos (bovino, ovino e suíno), e os países que possuem maior possibilidade para o seu aproveitamento são o Brasil, com os bovinos, e a China, com os ovinos e suínos, ultrapassando 160 milhões de cabeças para cada rebanho (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Quando se busca determinada disponibilidade de biomassa para obtenção de produtos e energia em um país ou região, é importante considerar as restrições de ordem ecológica, econômica (incluindo a social e política) e tecnológica. Somente assim toda a biomassa disponível pode assumir o conceito de reserva, a partir do qual se determina o potencial anual de produção. As restrições ecológicas estão associadas à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida. As limitações econômicas são analisadas em dois níveis: em primeiro lugar é necessário saber se a biomassa a ser explorada não tem outros usos mais econômicos ou mais nobres (industrial ou alimentício); em segundo lugar, se todos os custos da biomassa explorada são compatíveis com os benefícios energéticos e comparáveis com os demais combustíveis. Finalmente as restrições tecnológicas se devem à existência ou não de processos confiáveis e operações para conversão da biomassa em produtos e combustíveis de uso mais geral.

2.1.2. Biomassas Competitivas no Brasil

Atualmente, a segunda principal fonte de energia no Brasil é proveniente da biomassa. Na utilização de energias renováveis, o Brasil é dos poucos países no mundo com potencial para substituir as energias fósseis.

Na Tabela 3 mostra-se a produção de energia primária. A biomassa, com índice de 32,7%, situa-se como a segunda fonte energética primária, atrás do petróleo e derivados, que representam 41,9%.

Tabela 3: Produção de energia primária no Brasil em 2003.

Identificação	%	10⁶ bep
Petróleo	41,9	77,2
Biomassa	32,7	60,1
Hidráulica	14,3	26,3
Gás natural	8,5	15,7
Urânio	1,5	2,7
Outros	1,1	1,9

Fonte: Balanço Energético Nacional, 2004, Ano Base 2003 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2004).

Na produção de energia da biomassa estão incluídos álcool, carvão vegetal, bagaço, lenha e outros, que somam 60,1 x 10⁶ bep. Os produtos da cana-de-açúcar apresentaram maior crescimento na produção de energia primária da biomassa. Entre 2002 e 2003 a produção de álcool cresceu 15%, atingindo 249,3 x 10³ barris por dia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Atualmente, as tecnologias mais utilizadas para geração de energia elétrica a partir da biomassa são a combustão direta acoplada a um ciclo de vapor e a gaseificação. A primeira é altamente demandada pelo setor sucroalcooleiro, em que o consumo de bagaço de cana cresceu 11,6%, atingindo 97,3 x 10⁶ toneladas. Esse aumento no consumo ajudou o Brasil a dominar as tecnologias de projeto e fabricação, sendo hoje capaz de produzir os componentes a custos internacionalmente competitivos. Embora a maioria das plantas trabalhe com sistemas de cogeração, seus projetos primaram pela maximização do consumo da biomassa, produzindo apenas a quantidade de energia suficiente para as necessidades internas da usina (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Os principais consumidores de energia térmica e elétrica produzidas pela combustão da biomassa são a indústria, com 51,9%; o setor residencial, com 16,8%, que vem baixando o consumo ao longo do tempo, o setor energético, com 14,7%; e o de transportes, com 11,5%, que experimentou queda principalmente pelo consumo do álcool hidratado (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Para que esse crescimento continue e o uso da biomassa no Brasil seja otimizado, é preciso que, além do avanço tecnológico, sejam desenvolvidos modelos de gestão que garantam a sustentabilidade técnica, econômica e ambiental dessa fonte energética.

As fontes de biomassas competitivas para o uso em biorrefinarias no Brasil são os resíduos vegetais, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, resíduos animais e florestais, além de uma alternativa emergente que tem recebido especial atenção, as microalgas, sendo cada uma dessas fontes abordadas a seguir.

2.1.2.1. Resíduos vegetais

Os resíduos vegetais são produzidos no campo, resultantes das atividades de colheita dos produtos agrícolas. São constituídos basicamente de palha, folhas e caules, e têm um poder calorífico médio de 15,7MJ/kg de matéria seca (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

O Brasil é um grande produtor agrícola, e nos últimos anos a área plantada e a produção agrícola tiveram um crescimento importante. Essa produção gera uma grande quantidade de resíduos que podem ser aproveitados em virtude das tecnologias existentes, mas atualmente o país não aproveita mais de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais (CIRAD, 2004). Parte dos resíduos não aproveitados encontraria uso na ração animal, e nas áreas de medicina e fertilizantes.

A Tabela 4 apresenta dados de produção das principais matérias-primas no Brasil no ano base de 2004, a quantidade de produções agrícolas, produção de resíduos em base úmida, e produção total de resíduos com potencial de uso em biorrefinarias.

Tabela 4: Produção de matéria-prima e seus resíduos no Brasil em 2004.

Matéria-Prima	Produção Agrícola (t)	Produção de Resíduos (t/Ha)	Matéria Seca (%)	Produção Total de Resíduos (t)
Cana (bagaço)	396,012.158	7,0 – 13,0	23,4	59.401.824
Arroz (casca)	10.334.603	4,0 – 6,0	89,0	2.937.094
Café (casca)	2.454.470	-	-	1.662.658
Mandioca (rama)	21.961.082	6,0 – 10,0	90,4	6.542.206
Milho (palha e sabugo)	48.327.323	5,0 – 8,0	90,5	64.028.870
Soja (restos de cultura)	51.919.440	3,0 – 4,0	88,5	80.746.839

Fonte: Biomassa para Energia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

De acordo com o levantamento sistemático da produção agrícola feito pelo IBGE, para as safras de 2003 e 2004, a região Nordeste responde por 7,87% da produção total, e as

regiões Norte, Sudeste e Centro-Oeste são responsáveis por 2,40%, 13,30% e 32,03%; respectivamente, e a região Sul tem a participação de 44,40% na produção de cereais, leguminosas e oleaginosas do Brasil, sendo seus principais produtos o feijão, o milho, a soja e o arroz, o qual tem 47% da produção concentrada no estado do Rio Grande do Sul. Constatou-se um crescimento médio de 12,22% em comparação à safra anterior no país (IBGE, 2004a).

Dos principais fatores de crescimento, tem-se o zoneamento, refletido num melhor planejamento da ação agrícola, permitindo economia dos recursos e menor expectativa de frustração da safra; e também as tecnologias desenvolvidas nos últimos anos no país.

2.1.2.2. *Resíduos sólidos urbanos*

Os resíduos sólidos urbanos são obtidos dos resíduos domiciliares e comerciais. Segundo a Veja Engenharia, empresa de limpeza pública de atuação nacional, há um crescimento em torno de 5% ao ano na quantidade de lixo gerado (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), para estimar a quantidade de resíduos sólidos dispostos, adotou os índices de produção por habitante no estado de São Paulo, o que é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Índices de produção *per capita* de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana.

População	Produção (kg/hab.dia)
Até 100.000	0,4
De 100.001 a 200.000	0,5
De 200.001 a 500.000	0,6
Maior que 500.001	0,7

Fonte: Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares (CETESB, 2008).

Verifica-se que, quanto maior a população, maior a quantidade *per capita* de resíduos domiciliares que ela gera. Dentre os fatores que determinam essas diferenças pode-se citar o tipo de atividade produtiva predominante no município, nível sócio econômico, sazonalidade de ocupação, existência de programas de coleta seletiva e de ações governamentais que objetivem a conscientização da população quanto à redução da geração de resíduos.

Em pesquisa feita no ano de 2008, a CETESB coletou as informações dos 645 municípios do estado de São Paulo. Essas informações permitiram conhecer o índice de Qualidade de Aterros de Resíduos (IQR), cuja pontuação varia de 0 a 10, sendo que quanto maior o índice, melhores são as condições dos aterros. Já as quantidades de resíduos gerados nos municípios foram calculadas com base na população urbana de cada cidade e nos índices de produção de resíduos por habitante. Como referência oficial do número de habitantes, foi

adotado o censo demográfico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), publicado em 2000 e atualizado para 2008, com a aplicação de índices de crescimento fornecidos pelo próprio IBGE. Foram considerados os resíduos de origem domiciliar, ou seja, aqueles gerados nas residências, no pequeno comércio e em empreendimentos de pequeno porte. A Tabela 6 apresenta o resultado dessa pesquisa, mostrando a população do município em número de habitantes, quantos municípios no estado de São Paulo apresentam essa população, a distribuição do IQR médio em 2008, os resíduos gerados, em toneladas por dia, e a porcentagem de resíduos que essa parcela representa no estado.

Tabela 6: Geração de resíduos domiciliares nos municípios de São Paulo.

População do Município (habitantes)	IQR Médio (2008)	Municípios	Resíduos Gerados (t/dia)	% de Resíduos
Até 100.000	7,9	575	3.730	13,5
De 100.001 a 200.000	8,4	33	2.202	8,0
De 200.001 a 500.000	8,4	28	4.864	17,6
Maior que 500.001	8,9	9	16.832	60,9
Total	-	645	27.629	100,0

Fonte: Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares (CETESB, 2008).

O total de produção de resíduo domiciliar gerado em São Paulo é de 27.629 toneladas por dia. Como restrição para o aproveitamento energético desses resíduos, é preciso considerar uma população mínima de 300 mil habitantes num município.

O IQR mostra que nas maiores cidades do estado existem condições mais adequadas nos aterros sanitários, mas no geral a maioria dos municípios do estado tem suas condições controladas no tratamento e/ou na destinação dos resíduos sólidos domiciliares.

O teor de matéria orgânica (C, H, O, N) do lixo brasileiro está em 60% aproximadamente, o que lhe confere bom potencial energético. O Poder Calorífico Inferior (PCI) médio do resíduo domiciliar é de 1.300 kcal/kg, o que equivale a 5,44 MJ/kg (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008). Porém, deve-se salientar que o poder calorífico dos resíduos agrícolas é aproximadamente 3 vezes maior que o dos resíduos domiciliares, ou seja, 3 kg de resíduo domiciliar equivalem a aproximadamente 1 kg de resíduo agrícola.

2.1.2.3. Resíduos industriais

Os resíduos industriais são considerados aqueles provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, do uso do carvão vegetal no setor siderúrgico de ferro-gusa e aço e do gás de alto-forno a carvão vegetal.

A indústria madeireira (serrarias e mobiliário) produz resíduos a partir do beneficiamento de toras. Os tipos de resíduos produzidos são casca, cavaco, costaneira, pó de

serra, maravalha e aparas. As indústrias de alimentos e de bebidas produzem resíduos na fabricação de sucos e aguardente (laranja, caju, abacaxi, cana-de-açúcar e etc.), no beneficiamento de arroz, café, trigo, milho (sabugo e palha), coco da Bahia, amendoim, castanha de caju, etc.

Hoje, o uso energético dos resíduos agroindustriais é obtido, na maioria dos casos, por meio da queima direta em fornos e caldeiras ou, de maneira mais inovadora, através da biodigestão anaeróbia. O que determina o processo utilizado de conversão energética dos resíduos é seu teor de umidade, pois, em termos práticos, só é possível queimar resíduos com até 50% de umidade. Então, resíduos como os resultantes da produção do álcool, efluentes de matadouros, derivados do leite, dentre outros, são apropriados para a produção de biogás (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

A Tabela 7 apresenta um resumo das características de três dos principais resíduos industriais não aproveitados pelas indústrias brasileiras, seus poderes caloríficos, umidades e capacidades de suprimento energético na forma de vapor e eletricidade.

Tabela 7: Disponibilidade de resíduos agroindustriais.

Resíduos	Produção	Poder Calorífico Superior (MJ/kg) base seca	Disponibilidade (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	250 – 300 kg/t cana	18,4	100
Licor negro	2,5 – 2,8 t/t celulose	12,5	80
Borra de café	4,5 t/t café solúvel	14,6	60 a 80

Fonte: Biomassa para Energia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

No setor de papel e celulose, existem indústrias individuais de papel e de celulose, e também indústrias integradas, ou seja, que produzem ambos os produtos. Haverá nesses casos diferenças nos tipos de resíduos produzidos. Ainda assim, em linhas gerais, esse setor produz como resíduos a casca, cavaco e lixívia. Existem 220 companhias no Brasil com unidades industriais localizadas em 16 estados, utilizando madeira de reflorestamento, das espécies eucalipto (62%) e pínus (36%) (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

O setor siderúrgico a carvão vegetal também possui unidades integradas que produzem ferro-gusa e aço. O ferro-gusa é um produto intermediário para a produção do aço e importante produto de exportação. O gás de alto-forno é produzido durante a reação do carbono do carvão vegetal com o ferro do minério de ferro e reutilizado no processo, possibilitando o reaproveitamento do calor.

A siderurgia a carvão vegetal é responsável por cerca de 30% da produção siderúrgica brasileira e está concentrada principalmente no estado de Minas Gerais, com algumas unidades no Espírito Santo, Maranhão, Pará, Pernambuco, Rio Grande do Norte e Mato

Grosso do Sul (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Os resíduos industriais no Brasil ainda são pouco controlados, o que revela que o país desconhece dados sobre a própria geração de resíduos industriais. Dos 5.471 municípios do país, apenas 551 fizeram o controle dos resíduos gerados pelo setor produtivo privado em 2003, e 1,4 milhão de toneladas de resíduos foi gerado somente nos principais pólos industriais do Brasil. De acordo com esse estudo, são geradas anualmente no Brasil aproximadamente 2,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais, sendo que 600 mil toneladas, aproximadamente 22%, recebem tratamento adequado (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

2.1.2.4. Resíduos animais

São determinados pela capacidade de produção de excrementos das criações mais importantes, variável de acordo com as práticas de manejo, pois, no caso de criações em confinamento, o custo e a viabilidade da coleta são consideravelmente melhorados.

Na Tabela 8 é apresentada a quantidade de animais vivos por tipo de rebanho no Brasil, e na Tabela 9, a quantidade de excremento produzido por tipo de rebanho.

Tabela 8: Efetivo dos rebanhos em 2004 comparativamente a 2003 no Brasil.

Rebanho	Efetivo 2003	Efetivo 2004	Varição 2004/2003
Bovino	195.551.576	204.512.737	4,58
Suíno	32.304.905	33.085.299	2,42
Equino	5.828.376	5.787.250	-0,71
Asinino	1.208.660	1.196.324	-1,02
Muar	1.345.389	1.358.419	0,97
Bubalino	1.148.808	1.133.622	-1,32
Caprino	9.581.653	10.046.888	4,86
Coelhos	335.555	324.582	-3,27
Ovino	14.556.484	15.057.838	3,44
Galinhas	183.799.736	184,786,319	0,54
Galos, frangas, frangos e pintos	737.523.096	759.512.029	2,98
Codornas	5.980.474	6.243.202	4,39

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa da Pecuária Municipal (IBGE, 2004b).

Tabela 9: Quantidade de excremento produzido por diferentes animais.

Animal	Massa Animal (kg)	Volume Excremento (m³/dia)	Massa Úmida Excremento (kg/dia)	Matéria Seca (%)
Gado de corte	500	0,028 – 0,037	27,7 – 36,6	10
Gado de leite	500	0,031 – 0,035	30,2 – 35,0	10
Suínos	100	0,0056 – 0,0078	5,4 – 7,6	10
Equinos	500	0,025	28,0	20
Aves	2,5	0,00014 – 0,00017	0,14 – 0,17	20

Fonte: Biomassa para Energia (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Os mais importantes resíduos gerados pela pecuária são os do gado bovino, suíno, caprino e ovino que são criações relevantes, pelo volume de excremento produzido, além de serem os rebanhos com maior quantidade de animais vivos, justificando seu aproveitamento energético (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008). Além dos usos energéticos, os dejetos são utilizados como fertilizantes, diminuindo a poluição e melhorando as características físicas, químicas e biológicas do solo.

Além do uso de biodigestores, o esterco seco pode ser queimado diretamente, tendo um poder calorífico típico de 14,6 MJ/kg (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

2.1.2.5. Resíduos florestais

Os resíduos florestais são constituídos por todo aquele material deixado para trás na coleta da madeira, tanto em florestas e bosques naturais como em reflorestamento, e pela serragem e aparas produzidas no processamento da madeira.

Para todos esses casos, incluindo o dos resíduos de serragem, que pode ser superior à produção de madeira trabalhada, deve ser assumido o poder calorífico da madeira de 13,8 MJ/kg de resíduo produzido (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

O Brasil tem 5 milhões de quilômetros quadrados de floresta nativa, o que representa 64% de sua área e, segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), 29 mil km² de seu território são reflorestados com eucalipto, o que coloca o país em segundo lugar nesse *ranking*, atrás da Índia (FAO, 2004). O Brasil é o maior produtor de madeira proveniente de bosques cultivados (sobretudo de eucalipto), com mais de 2.965.000 ha e uma área plantada de pinus de 1.840.050 ha (SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA, 2001). Estima-se que 1 milhão de hectares estão destinados à produção de lenha e carvão vegetal (FAO, 2004).

Neste momento não é fácil obter estatísticas precisas sobre os resíduos florestais no Brasil, já que o volume e os tipos de pedaços e/ou fragmentos gerados são dependentes de

vários fatores, dos quais se destacam o diâmetro das toras e o uso final das peças serradas.

De modo geral, os resíduos gerados em uma cadeia produtiva de serrados constituem-se 7% de casca, 10% de serragem e 28% de pedaços, isso sem considerar as perdas na extração da madeira. Por exemplo, só com o setor de primeira transformação dos bosques tropicais na região da Amazônia, estima-se que quase 50 milhões de m³ de troncos são transformados ao redor de 20 milhões de toneladas de madeira serrada (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

As serrarias são o principal destino da madeira. Então um mínimo de 18 milhões de toneladas de resíduos de madeira ficaria nas serrarias. Se essa quantidade for somada aos resíduos de madeira provenientes do processamento industrial e da exploração florestal sustentável no país todo, a quantidade de resíduos pode chegar a 50 milhões de toneladas/ano (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008). A Tabela 10 indica o consumo de madeira industrial em toras no Brasil no ano de 2001.

Tabela 10: Consumo industrial de madeira em toras no Brasil (1.000m³).

Produto	Nativas	Plantadas	Total
Celulose e papel	-	32.000	32.000
Carvão vegetal	11.800	33.400	45.200
Lenha industrial	16.000	13.000	29.000
Serrados	34.000	15.100	49.100
Lâminas e compensados	2.050	3.960	6.010
Painéis reconstituídos (aglomerados, chapas de fibra e MDF)	-	5.000	5.000
Total	63.850	102.460	166.310

Fonte: Estatísticas do setor florestal brasileiro (SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA, 2001).

Em 2003 a madeira diretamente utilizada pelas indústrias para a geração de energia no Brasil atingiu 4 milhões de m³, conforme é apresentado na Tabela 11.

Na última década, porém, o setor experimentou um salto tecnológico surpreendente, que resultou no aprimoramento de técnicas de plantação, manejo e exploração. E como consequência, em 2000, o setor de papel e celulose tinha toda a sua matéria-prima proveniente de reflorestamento.

O fornecimento para o setor de produção de carvão vegetal saltou, em uma década, de 34% para 72%. Na Tabela 11, observa-se que o eucalipto ainda não representa a principal fonte de energia para as indústrias, mas já apresenta menor tempo de crescimento (4 a 8 anos) depois do replante para sua disponibilidade industrial e energética, ao contrário do pínus, cujo

crescimento leva em torno de 12 anos, mas tem o maior volume de consumo para a geração de energia nas indústrias brasileiras, fato que se deveria mudar na procura de uma exploração sustentável (CORTEZ, LORA *et al.*, 2008).

Tabela 11: Volume de madeira consumida pelas empresas para a geração de energia.

Gênero	Volume (m³)
Eucalipto	1.823.204
Pínus	2.013.607
Araucária	1.451
Outros	531.475
Total	4,369,738

Fonte: Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2004).

2.1.2.6. Biomassa Aquática

Uma alternativa emergente é a utilização de biomassa aquática. Estima-se que da produção primária global de biomassa 50% seja terrestre e 50% aquática. Até hoje, as políticas de governo têm focado quase que exclusivamente o uso de biomassa terrestre, dando pouca atenção às culturas aquáticas, tendo como exemplos as microalgas e macroalgas.

As microalgas são um grande grupo de microorganismos capazes de realizar fotossíntese, podendo crescer rapidamente devido a sua estrutura simples. Seu metabolismo é similar às plantas que vivem na terra, convertendo gás carbônico em oxigênio e ácidos graxos, em presença de luz. Em sua parede formada por sílica, tais ácidos graxos são acumulados, o que os torna comercialmente interessantes, pois podem ser aplicados em uma série de produtos para benefício humano podendo inclusive ser utilizado na produção de biodiesel. A Tabela 12 apresenta algumas das aplicações típicas empregadas atualmente.

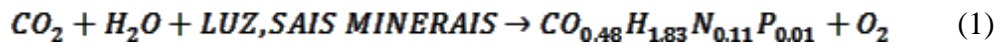
Tabela 12: Exemplos de utilização de biomassa algal para uso humano.

Espécie de alga	Utilização
Spirulina (<i>Arthrospira platensis</i>) / Cyanobacteria	Suplemento alimentar, cosméticos
<i>Chlorella vulgaris</i> / Chlorophyta	Suplemento alimentar
<i>Dunaliella salina</i> / Chlorophyta	β-caroteno
<i>Odontella aurita</i> / Bacillariophyta	Remédios, cosméticos para bebês
<i>Isochrysis galbana</i> / Chlorophyta	Suplementos
<i>Phaedactylum tricornutum</i> / Bacillariohyta	Remédios, produção de combustíveis
<i>Muriellopsis sp.</i> / Chlorophyta	Suplementos alimentares

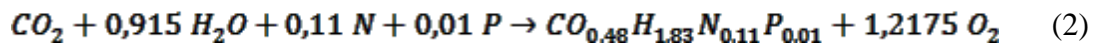
Atualmente elas têm sido investigadas para produção de diferentes biocombustíveis incluindo biodiesel, bio-óleo, biogás de síntese e bio-hidrogênio. As vantagens da utilização de microalgas são as seguintes (BRENNAN e OWENDE, 2010):

- a) são consideradas como um sistema biológico muito eficiente para a coleta de energia solar para a produção de componentes orgânicos;
- b) podem produzir durante todo o período do ano;
- c) embora cresçam em meio aquoso, precisam de menos água do que plantas terrestres, portanto, reduzindo a carga sobre as fontes de água doce;
- d) seu cultivo pode ser feito em água marítima ou salobra e em terras não aráveis e, portanto, não incorre na degradação dos solos, minimizando os impactos ambientais associados, ao mesmo tempo em que não compromete a produção de alimentos, forragens e outros produtos derivados de culturas;
- e) muitas espécies apresentam teor de óleo na faixa de 20-50% do peso de biomassa seca;
- f) têm um potencial de crescimento rápido, sendo capaz de dobrar sua biomassa em períodos tão curtos quanto 3,5 h;
- g) em relação à manutenção e melhoria da qualidade do ar, a produção de biomassa de microalgas pode efetuar biofixação de CO₂ de resíduos (1 kg de biomassa seca de algas utilizam cerca de 1,83 kg de CO₂);
- h) nutrientes para o cultivo de microalgas (especialmente nitrogênio e fósforo) podem ser obtidos a partir de águas residuais, tendo nestes casos dupla funcionalidade: captura de CO₂ e tratamento de efluentes;
- i) cultivo de algas não exige a aplicação de herbicidas ou pesticidas;
- j) podem produzir uma série de outros produtos valiosos além do óleo, tais como proteínas e carboidratos que podem ser utilizados como alimento para animais ou fertilizantes, ou fermentados para produzir etanol, metano, ou outros produtos com maior valor agregado;
- k) sua composição bioquímica pode ser modulada por diferentes condições de crescimento, sendo induzidas a produzirem altas concentrações de componentes de grande importância comercial e o rendimento de óleo pode ser significativamente melhorado;
- l) são capazes de produção fotobiológica de bio-hidrogênio.

Em geral, a composição da microalga é dada por $CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}$ (GROBBELAAR, SOEDER *et al.*, 1990). De forma genérica, a equação de síntese da microalga é pode ser representada conforme é apresentada em (1).



A equação estequiométrica da reação de síntese da microalga pode ser representada como em (2).



Com a reação estequiométrica de síntese podem-se calcular as quantidades de microalga e oxigênio produzidas pelo processo, bem como as quantidades de CO_2 , água e nutrientes com nitrogênio e fósforos exigidas pelo processo. Porém, nutrientes como o fósforo devem ser fornecidos em excesso por causa dos complexos formados com fósforo e íons metálicos, conseqüentemente, nem todo fósforo adicionado é biologicamente disponível (CHISTI, 2007).

Sabe-se, porém, que nutrientes para o cultivo de microalgas (especialmente nitrogênio e fósforo) podem ser obtidos a partir de águas residuais, tendo nestes casos dupla funcionalidade: captura de CO_2 e tratamento de efluentes (BRENNAN e OWENDE, 2010), além da redução dos custos com acréscimo de água ao sistema.

A determinação da composição das microalgas é uma forma de conhecer seu potencial de digestão e obtenção de determinados produtos. São compostas de células do tipo eucarióticas, ou seja, células com núcleos e organelas. Todas as espécies têm corpos com clorofila que realizam a fotossíntese, porém, com combinações de diferentes tipos de clorofila. Têm um elevado teor de umidade em suas composições, podendo variar de 80 a 90% (AMIN, 2009). Além de carbono, nitrogênio e fósforo, que são os principais componentes da composição das microalgas, nutrientes como ferro, cobalto e zinco também são encontrados (BORCHARDT, STEVENSON *et al.*, 1996).

Estes organismos têm variadas proporções de proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos, sendo essas proporções fortemente dependentes da espécie. A Tabela 13 apresenta a composição química das principais microalgas comercialmente disponíveis. Para muitas espécies a elevada proporção de proteínas é caracterizada por uma baixa proporção de carbono por hidrogênio, especialmente quando comparadas às plantas terrestres. Esta relação é em média de 10,2 para microalgas, enquanto chega a 36 para plantas terrestres (ELSER, FAGAN *et al.*, 2000), ou seja, apresentam uma boa proporção de hidrogênio em sua composição, cerca de 3 vezes maior que a apresentada por outros vegetais. Além disso, o teor de óleo contido em algumas microalgas pode ultrapassar 50% em peso de massa seca e pode ser estimado em 64,4% do total de lipídios contidos na biomassa (AMIN, 2009). A Tabela 14 apresenta a composição de óleo das principais espécies utilizadas em biodiesel.

A determinação de qual espécie deve ser usada dependerá, entre outros fatores, dos custos de cultivo, sensibilidade da espécie às características do meio de cultura, e da

composição desejável para obtenção dos produtos de interesse.

Tabela 13: Composição química das microalgas tendo como base a matéria seca (%).

Espécie de Microalgas	Proteínas	Carboidratos	Lipídios
<i>Anabaena cylindrica</i>	43–56	25–30	4–7
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	62	23	3
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	57	26	2
<i>Chlorella vulgaris</i>	51–58	12–17	14–22
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Euglena gracilis</i>	39–61	14–18	14–20
<i>Porphyridium cruentum</i>	28–39	40–57	9–14
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50–56	10–17	12–14
<i>Spirogyra</i> sp.	6–20	33–64	11–21
<i>Arthrospira maxima</i>	60–71	13–16	6–7
<i>Spirulina platensis</i>	46–63	8–14	4–9
<i>Synechococcus</i> sp.	63	15	11

Fonte: *Micro-algae as a source of protein* (BECKER, 2006).

Tabela 14: Composição em óleo das principais microalgas para utilização em biodiesel.

Espécie de Microalgas	Composição de óleo (% base seca)	Espécie de Microalgas	Composição de óleo (% base seca)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75	<i>Nannochloris</i> sp.	20-35
<i>Chlorella</i> sp.	28-32	<i>Nannochloropsis</i> sp.	31-68
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20	<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37	<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Dunaliella primolecta</i>	23	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Isochrysis</i> sp.	25-33	<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
<i>Monallanthus salina</i>	20	<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

Fonte: *Biodiesel from microalgae* (CHISTI, 2007).

Diferentes referências mostram que as microalgas possuem o mais elevado rendimento para extração de óleo vegetal, tornando-se uma excelente alternativa para a extração de óleo para biocombustíveis, devido à sua elevada densidade de lipídios comparada com as oleaginosas, tais como a canola, soja, palma, girassol, etc, conforme apresenta a Tabela 15.

Tabela 15: Rendimento de extração de óleo vegetal.

Oleaginosa	Rendimento de Óleo (t/ha ano)
Mamona	0,5 – 1,0
Soja	0,2 – 0,6
Girassol	0,5 – 1,5
Canola	0,5 – 0,9
Pinhão manso	2,0 – 3,0
Óleo de palma (dendê)	3,0 – 6,0
Microalgas	50 - 150

Fonte: Biodiesel de Microalgas (PÉREZ, 2007).

As microalgas poderiam, teoricamente, produzir até 150 toneladas de óleo por hectare ao ano. Comparando-as com a oleaginosa de maior rendimento em óleo – a palma – tem-se um fator de vantagem de 25 vezes, quando as algas são cultivadas em piscinas ou lagoas abertas. Dessa forma, as microalgas poderiam teoricamente produzir mais óleo por hectare e reduzir o custo dos biocombustíveis.

Para o cultivo de microalgas tanto sistemas de tanques de recirculação, quanto fotobiorreatores fechados têm sido usados e desenvolvidos. Uma das vantagens dos fotobiorreatores tubulares, comparados aos sistemas convencionais abertos, é que podem ser construídos em qualquer espaço aberto, podendo operar com uma elevada concentração de biomassa, mantendo-a isolada de contaminantes e com melhor controlabilidade do sistema. Os altos custos de investimento são uma desvantagem, quando comparados à forma extensiva de produção. A vantagem de usar sistemas de lagoa aberta é a sua estrutura simples e baixo investimento inicial, uma desvantagem é o risco de contaminação da cultura de algas por bactérias ou outros micro-organismos.

A escolha do método de produção de microalga para obtenção de seus produtos requer uma comparação das suas capacidades: o rendimento anual dos fotobiorreatores é maior do que em tanques de recirculação: produtividades anuais de 10 a 30 e 50 a 60 toneladas de base seca por cada hectare horizontal de instalações, para tanques de recirculação e fotobiorreatores, respectivamente, já têm sido registrados, sendo que as geometrias de cada sistema ocupam aproximadamente 80% da área superficial instalada (BOWLES, 2007; CARLSSON, BEILEN *et al.*, 2007). Outros autores já consideraram cenários com maiores produtividades: 127 (CHISTI, 2007) e de 50 a 60 toneladas de base seca por hectare cultivado (SIALVE, BERNET *et al.*, 2009) poderiam ser obtidos de tanques de recirculação, e 150

(SIALVE, BERNET *et al.*, 2009) a valores acima de 263 toneladas de base seca por hectare (CHISTI, 2007) para fotobiorreatores produzindo microalga *Chlorella*.

Culturas aquáticas oferecem a possibilidade de aumentarem significativamente a disponibilidade de biomassa, fato que norteia as pesquisas de obtenção e processamento eficientes de biomassa. Hoje, as pesquisas em tecnologia de produção de microalgas buscam a melhor espécie a ser cultivada, o melhoramento genético e a diminuição dos custos de produção, colheita e processamento, além de estarem sendo desenvolvidos interessantes conceitos de cultivo e processamento em infraestruturas *off-shore*. Outro tópico em crescente discussão é a produção e sustentabilidade global de biocombustíveis a partir dessas culturas.

2.2. Princípios de Biorrefinaria

A petroquímica se baseia no princípio da geração, a partir de hidrocarbonetos, de produtos quimicamente puros, de fácil manipulação e bem definidos nas refinarias. Um sistema baseado em famílias de produtos foi construído para as diferentes linhas de produção, no qual substâncias químicas de base, produtos intermediários e também mais complexos são obtidos. Este princípio, empregado nas refinarias de petróleo, tem sido empregado também para as biorrefinarias.

Uma refinaria tradicional, que utiliza petróleo como matéria-prima, abastece principalmente combustíveis de transporte e energia, e somente uma fração relativamente pequena é direcionada para a química. Através de processos de biorrefinarias uma quantidade relativamente maior pode ser direcionada para a química e produção de materiais. Porém, produtos biobaseados só podem competir com produtos petroquímicos quando os recursos da biomassa são processados de forma otimizada através de sistemas de biorrefinarias (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006b). Um paralelo entre os conceitos de uma refinaria de petróleo tradicional e de uma biorrefinaria são esquematicamente representados na Figura 3.

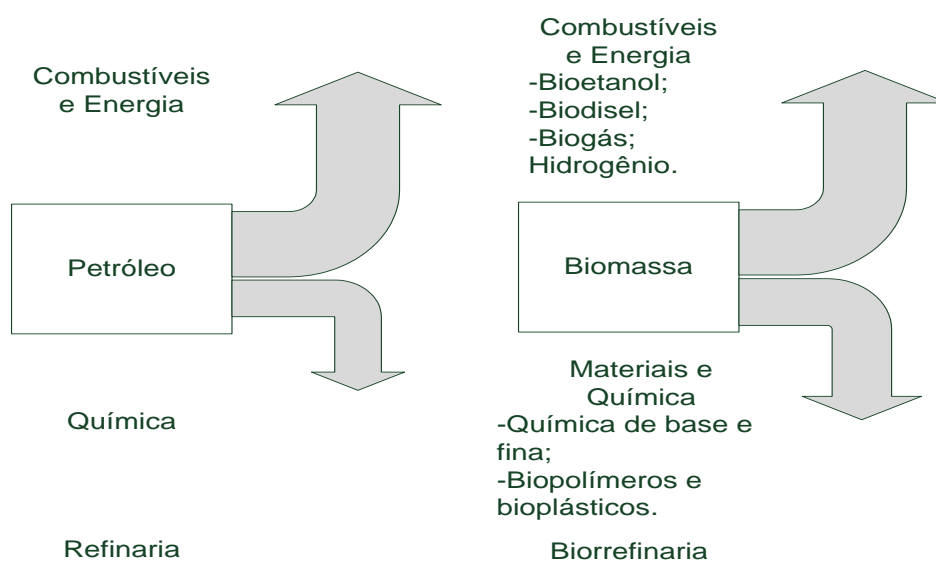


Figura 3: Esquema de paralelo entre o conceito de refinaria e o de biorrefinaria. Baseado em: *Status Report Biorefinery 2007* (REE e ANNEVELINK, 2007).

Na literatura disponível, dependendo do tipo de atividade e público alvo envolvido, podem-se encontrar várias definições para biorrefinarias, como por exemplo: “Biorrefinaria é a separação da biomassa em componentes distintos, os quais podem ser individualmente fornecidos ao mercado tanto diretamente após a separação, como após tratamentos adicionais, como biológico, termoquímico ou químico.” (ELBERSEN, SANDERS *et al.*, 2003). Pode ser conceituada, de uma forma mais abrangente, como sendo o processo sustentável de transformação de biomassa em um espectro de produtos comerciáveis de maior valor agregado e energia. Na chamada biorrefinaria primária tem-se a alimentação de biomassa da qual, após pré-tratamento e a separação primária, obtém-se os produtos primários, ou seja, diretamente comerciáveis, e os intermediários, que se tornam comerciáveis após tratamentos adicionais e separações na biorrefinaria secundária. A Figura 4 apresenta um esquema dos princípios de uma biorrefinaria.

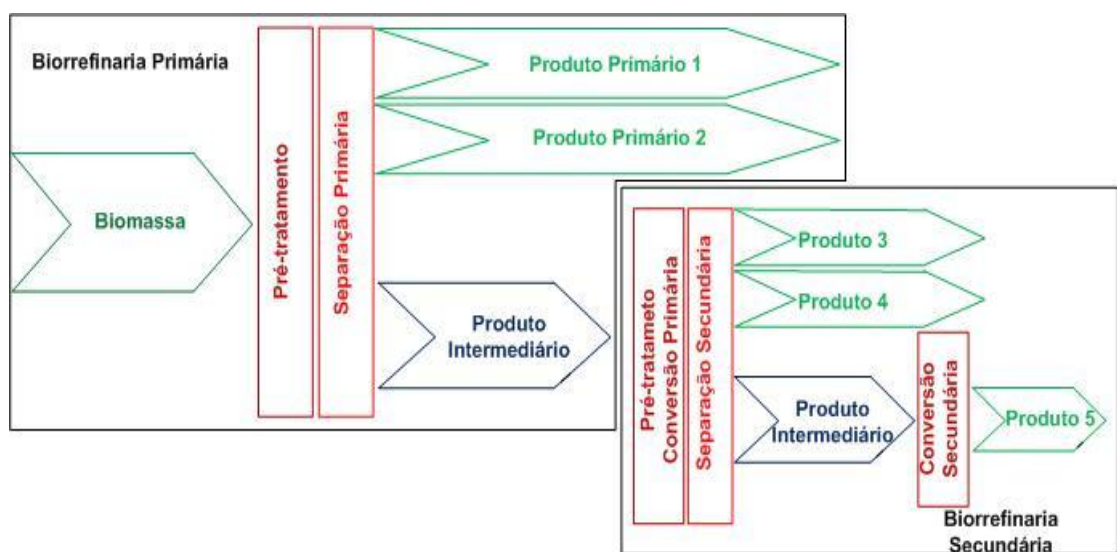


Figura 4: Esquema da visão geral dos princípios de uma biorrefinaria.

Baseado em: *Transitiepad "Bioraffinage"* (ELBERSEN, SANDERS *et al.*, 2003).

2.2.1. Precusores

Sendo sintetizada na natureza, a biomassa apresenta uma correlação de C:H:O:N diferente do petróleo. Assim como esse, apresenta uma composição complexa, sendo apropriado fazer uma separação primária dos principais grupos de substâncias que a compõem. Os tratamentos e processamentos subseqüentes desses compostos conduzem a uma gama de diferentes produtos. Explorar as possibilidades de conversão biotecnológica e química desses compostos, tem se mostrado como um dos desenvolvimentos de maior interesse na área.

A biomassa pode ser separada dentro do processo de tal maneira que já pode ser adaptada à finalidade do processamento subseqüente para a obtenção dos produtos de interesse. Para esses produtos o termo “precusores” é usado (KAMM e KAMM, 2007).

A biomassa proveniente de plantas consiste em produtos básicos, como carboidratos,

lignina, proteínas e lipídios, além de várias outras substâncias como vitaminas, pigmentos e essências aromáticas das mais variadas estruturas químicas.

A Figura 5 apresenta um esquema do fracionamento de matérias-primas biológicas para o desenvolvimento de famílias de produtos industriais.

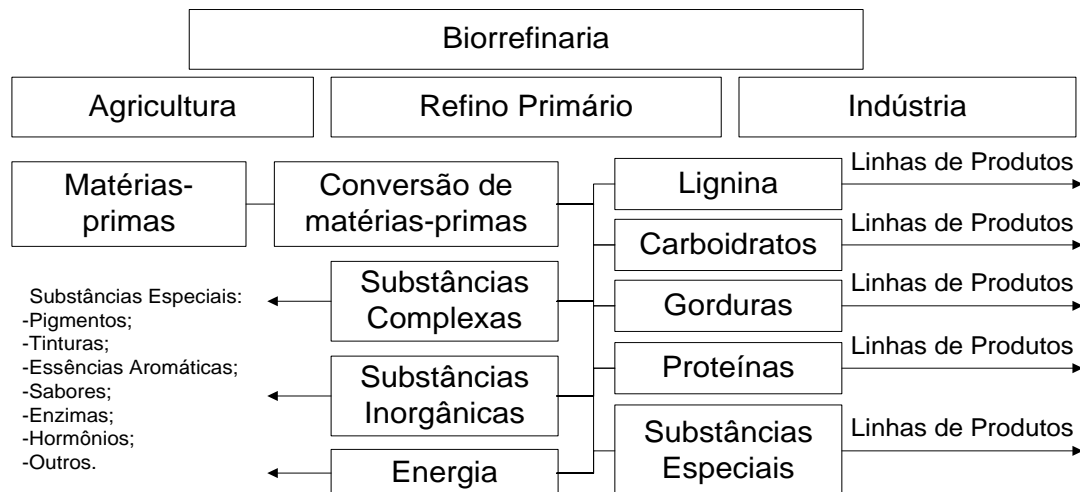


Figura 5: Esquema do fracionamento de matérias-primas biológicas para o desenvolvimento de famílias de produtos industriais.

Baseado em: *Biorefineries - multi product processes* (KAMM e KAMM, 2007).

Estima-se que da produção anual de biomassa por biossíntese 75% seja carboidrato, principalmente na forma de celulose, amido e sacaroses, 20% seja lignina e somente 5% da composição como outros componentes naturais, tais como gorduras, proteínas e várias outras substâncias (KAMM e KAMM, 2007). Nesse caso a atenção deveria ser focada primeiramente no acesso eficiente aos carboidratos e suas subseqüentes conversões a produtos intermediários e finais.

Glicose, acessível por conversão microbiana ou química a partir do amido, açúcares ou celulose, também é predestinada a uma posição fundamental como substância química básica por causa da vasta gama de produtos biotecnológicos ou químicos acessíveis. No caso do amido a vantagem do processo enzimático, comparado com a hidrólise, já tem sido estudada (LINKO e JAVANAINEN, 1996). Existem muitas opções para a conversão microbiana de substâncias a partir da glicose, sendo essas reações energeticamente vantajosas.

Já as enzimas utilizadas na hidrólise da celulose somente podem agir efetivamente após um pré-tratamento para a quebra das ligações de lignina, celulose e hemicelulose. Esses tratamentos, em geral, são térmicos, termomecânicos ou termoquímicos, requerendo um acréscimo considerável de energia ao processo.

É necessário combinar os processos de degradação via glicose para aumentar a quantidade de produtos finais e intermediários produzidos. A Figura 6 apresenta um esquema de possíveis produtos de uma biorrefinaria a partir dos precursores, com ênfase à linha do carboidrato.

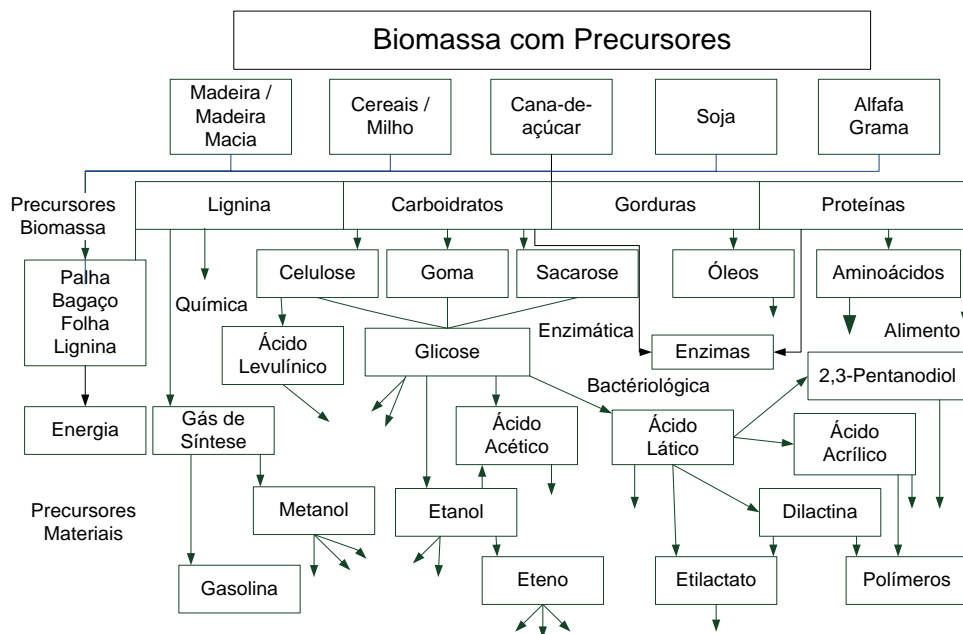


Figura 6: Esquema possível de uma biorrefinaria para biomassa contendo precursores, com ênfase à linha do carboidrato.

Baseado em: *Principles of biorefineries* (KAMM e KAMM, 2004).

Entre a variedade de possíveis produtos microbianos e químicos acessíveis a partir da glicose, em particular o ácido láctico, etanol, ácido acético, e ácido levulínico, diversos intermediários favoráveis para a geração de produtos industrialmente relevantes podem ser obtidos.

2.2.2.O Papel da Biotecnologia

A aplicação de métodos biotecnológicos é de grande importância para o desenvolvimento de biorrefinarias na produção de substâncias químicas de base, intermediárias e polímeros. A integração dos métodos biotecnológicos deve ser administrada inteligentemente para eficientes conversões físicas e químicas de biomassa, conforme exemplo de aplicação apresentado na Figura 7.

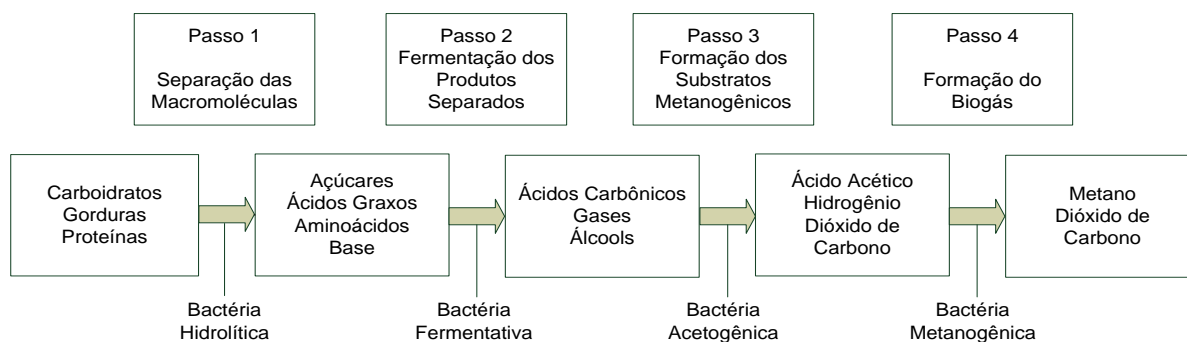


Figura 7: Exemplo de aplicação de biotecnologias em quebra da biomassa.

Baseado em: *Principles of biorefineries* (KAMM e KAMM, 2004).

Hoje, uma das principais metas de desenvolvimento de biorrefinarias é a conversão econômica de biomassas que contém lignocelulose e provisão de glicose no sistema de famílias de produtos. A glicose é uma estrutura química chave para processos microbiológicos. Uma variedade de famílias de produtos pode ser obtida a partir de processos microbiológicos e químicos, acessíveis a partir da glicose, tendo como exemplos de produtos químicos com um carbono (C_1) o metano, o dióxido de carbono e o metanol; dos produtos com dois carbonos na composição (C_2) cita-se o etanol, o ácido acético, o acetaldeído e etileno; com três carbonos na estrutura (C_3) têm-se o ácido lático, propanodiol, propileno, óxido de propileno, acetona e ácido acrílico; na família com quatro carbonos (C_4) têm-se éter dietil, ácido acético anidro, ácido málico, acetato de vinila, n-butanol, aldeído de crotonaldeído, butadieno, além do 2,3-butandiol; com cinco carbonos (C_5) têm-se o ácido itacônico, 2,3-pentanodiano e o etilactato; com seis carbonos (C_6) estão ácido sórbico, ácido parasórbico, ácido cítrico, ácido aconítico, ácido isoascórbico, ácido cójico, maltol dilactido e com oito carbonos (C_8) têm-se o 2-etil hexanol.

A Figura 8 apresenta as famílias de produtos obtidos dos açúcares por processos biotecnológicos.

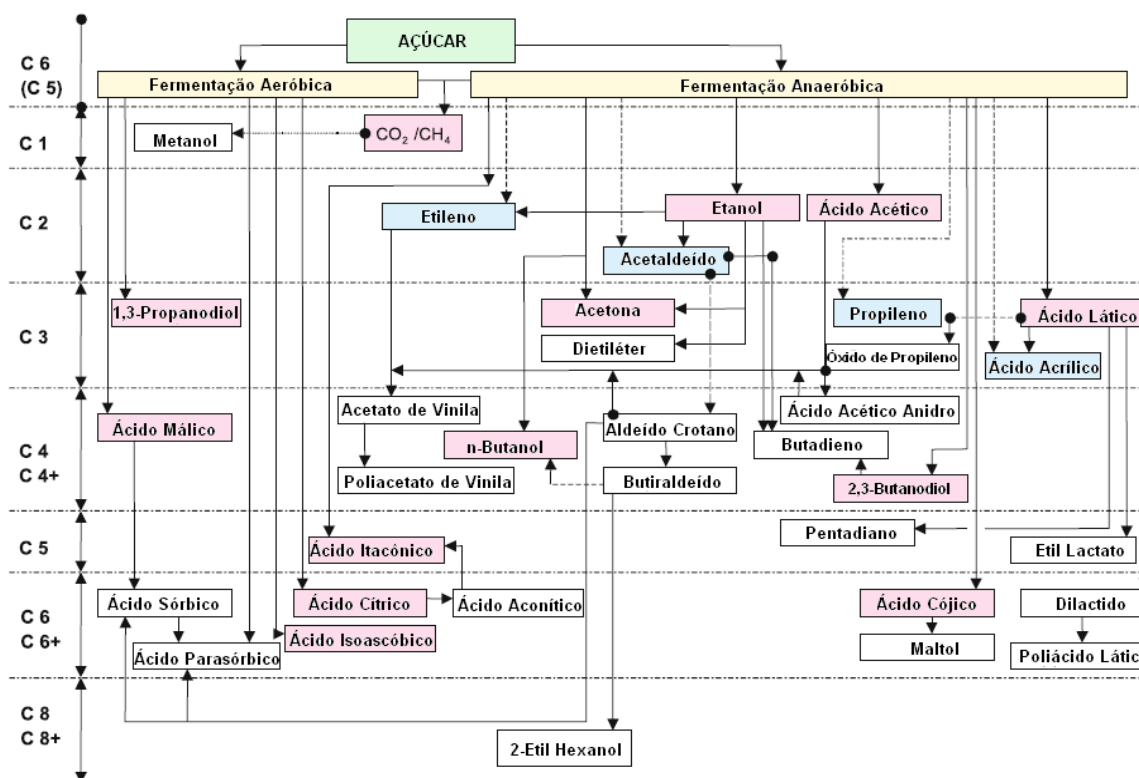


Figura 8: Famílias de produtos obtidos do açúcar por processos biotecnológicos

Baseado em: *Principles of biorefineries* (KAMM e KAMM, 2004).

Atualmente, diretrizes são desenvolvidas para a etapa de fermentação em uma biorrefinaria, buscando a resposta do que representa um arranjo tecnológico eficiente para a obtenção de produtos químicos.

A escolha dos produtos obtidos biotecnologicamente em biorrefinarias deve ser feita de forma que esses sejam produzidos a partir de substratos de glicose ou pentose. Além

disso, a fermentação dos produtos deve ser extracelular e os mesmos podem operar em batelada, batelada alimentada, ou contínuos. A recuperação de produtos preliminares requer etapas de filtração, destilação ou extração. As etapas envolvidas na recuperação e purificação dos produtos finais possivelmente são únicas por produto. Além disso, deve ser levada em conta uma sequência vantajosa das etapas de processamento bioquímico e químico (KAMM e KAMM, 2007).

Sobre a biotecnologia de fermentação questiona-se se é possível um processo inteiro de fermentação ser usado quando se alterna de um produto para outro, se múltiplos produtos poderiam ser processados em paralelo, compartilhando unidades de operação em comum. Busca-se a otimização da programação das unidades de operações, bem como minimizar as perdas das unidades enquanto são feitas as mudanças entre diferentes produtos que utilizarão os mesmos conjuntos de equipamentos (KAMM e KAMM, 2007).

2.3. Produtos

Na primeira metade do século XX a indústria química foi dominada por matérias-primas oriundas de biomassa, e posteriormente foi substituída por derivados de petróleo. Tem-se como exemplo desse fato o desenvolvimento e uso do óleo diesel. A criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França, em 1898. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta e eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe (BIODIESELBR, 2009a).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente.” (BIODIESELBR, 2009a).

Na década de 70 houve um declínio de interesse pelo uso dos óleos vegetais, motivado pela abundância e baixos custos dos derivados de petróleo. Nessa mesma década, devido a dois grandes choques mundiais que elevaram o preço do petróleo, houve a retomada pelo interesse dos testes com óleos vegetais.

Na década de 80 houve um novo declínio e, posteriormente, uma nova retomada de interesse pelos óleos vegetais, devido às pressões ambientalistas e à introdução do conceito de Desenvolvimento Sustentável.

Dentro da proposta de desenvolvimento de biorrefinarias questiona-se se os produtos obtidos a partir de rotas tradicionais na indústria petroquímica devem ser parcialmente ou totalmente obtidos a partir da indústria de biomassa.

Os principais grupos de produtos de uma biorrefinaria são: produtos químicos,

biocombustíveis, eletricidade e calor, materiais, amido e madeira, além de minerais, CO₂, e H₂O.

O primeiro grupo de produtos de interesse, os produtos químicos, possui um maior valor econômico, quando comparado com a maioria dos outros produtos, além de sua produção pela rota petroquímica tradicional requerer mais energia do que a rota biotecnológica.

Nos segundo e terceiro grupos de produtos de interesse a biomassa é utilizada como uma portadora de energia. Um dos desafios na área é tornar uma biorrefinaria autosuficiente com relação ao calor e, quando possível, à eletricidade.

O quarto grupo de produtos de interesse já é produzido a partir da biomassa, tendo como exemplo a indústria papelreira e madeireira. Porém, este grupo também contém produtos relativamente novos como bioplásticos, que é um mercado em pleno crescimento.

Nas atuais definições de biorrefinarias os alimentos são geralmente negligenciados. Porém, essas definições deveriam ser ampliadas, visto que considerar as interações entre todas as cadeias de valor é muito importante.

Finalmente, o sexto grupo de produtos de interesse, os minerais, não deveria ser esquecido. O CO₂ e H₂O produzidos nos processos de um biorrefinaria também podem ser utilizados no crescimento de biomassa como algas e vegetais, fechando o ciclo de produção, aproveitando todo o potencial de produção da biorrefinaria.

Uma enorme gama de produtos poderia ser produzida. Decidir quais produtos realmente devem ser produzidos depende da otimização do processo para torná-lo competitivo aos produtos já existentes no mercado, os quais já se mostram economicamente viáveis através da produção pelas rotas tradicionais.

2.3.1. Blocos de Construção: Seleção Química e Potencial

Um grupo de pesquisadores do *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) e *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) realizou um estudo para identificar os dez mais vantajosos produtos químicos de alto valor agregado, chamados Blocos de Construção (do inglês: *Building Blocks* (BB)), que a partir da biomassa pudessem técnica e economicamente suportar a produção de combustíveis e energia num processo integrado de biorrefinaria, identificando os desafios e barreiras associados às suas tecnologias de produção.

A Figura 9 esquematiza as principais etapas de considerações para a escolha.

2.3.1.1. Aproximação global

Inicialmente, um grupo de mais de trezentos possíveis Blocos de Construção foram selecionados de relatórios governamentais, industriais e acadêmicos e compilados em um banco de dados (REE e ANNEVELINK, 2007).

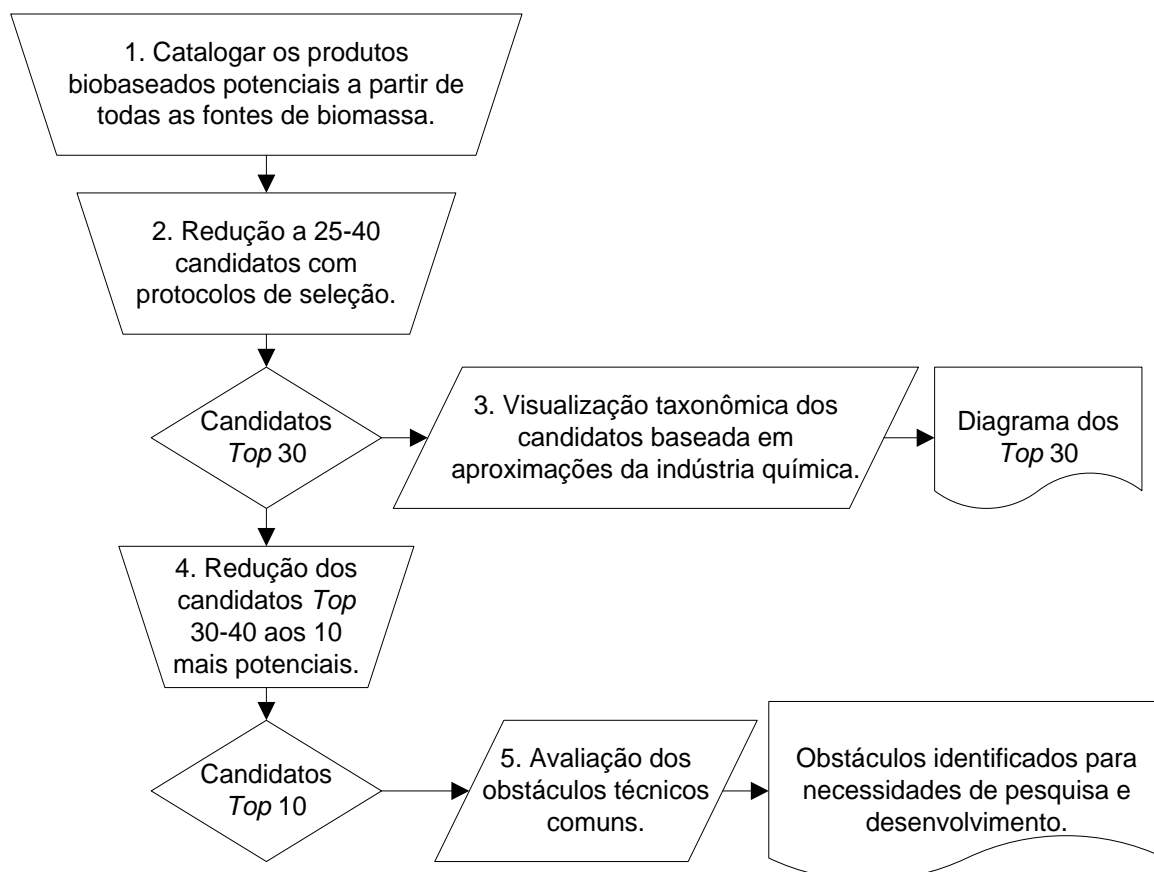


Figura 9: Representação visual da estratégia global de seleção.

Baseado em: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

O critério inicial de seleção incluiu o custo de insumos, custo estimado de processamento, preços e volumes de mercado, além da relevância para operações atuais ou futuras em biorrefinarias. Este primeiro critério não ofereceu uma diferenciação suficiente entre os candidatos. Assim, uma abordagem diferente tornou-se necessária.

2.3.1.2. Seleção inicial para o Top 30

Uma ferramenta mais eficiente de seleção foi encontrada utilizando-se os conceitos empregados na indústria petroquímica tradicional. Todos os produtos da indústria petroquímica são derivados de uma base de oito a nove produtos químicos, conforme apresentado na Figura 10.

Para a decisão dos candidatos *Top 30* um processo de revisão interativa foi estabelecido, utilizando dados de produção de produtos químicos e de mercado, estimativas dos materiais e performances das propriedades dos candidatos potenciais, além do conhecimento adquirido em experiência de indústria.

A Figura 11 apresenta uma representação gráfica do *Top 30* Blocos de Construção análoga ao fluxograma da indústria petroquímica apresentado na Figura 10.

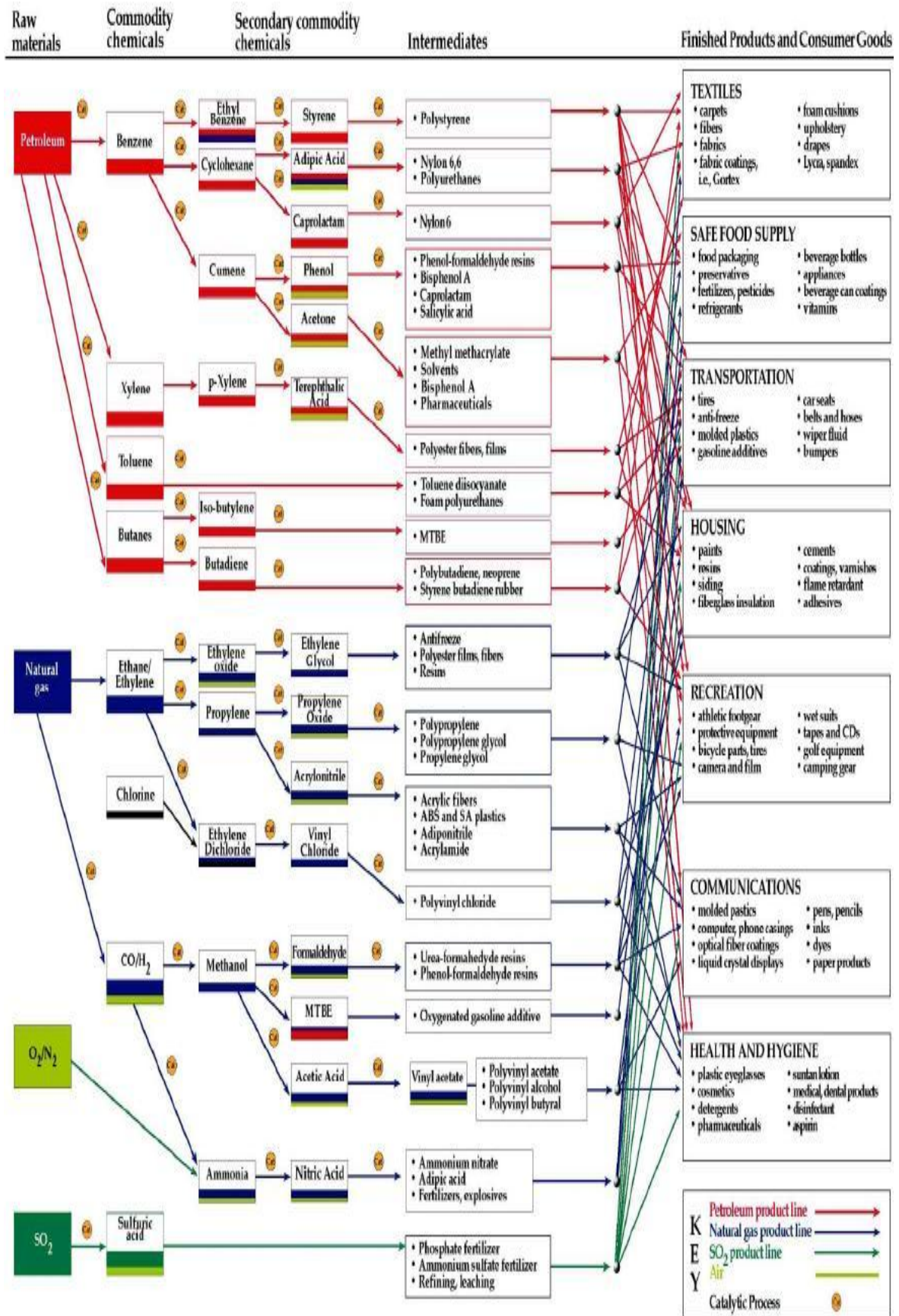


Figura 10: Fluxograma de exemplos de produtos da Petroquímica.

Fonte: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

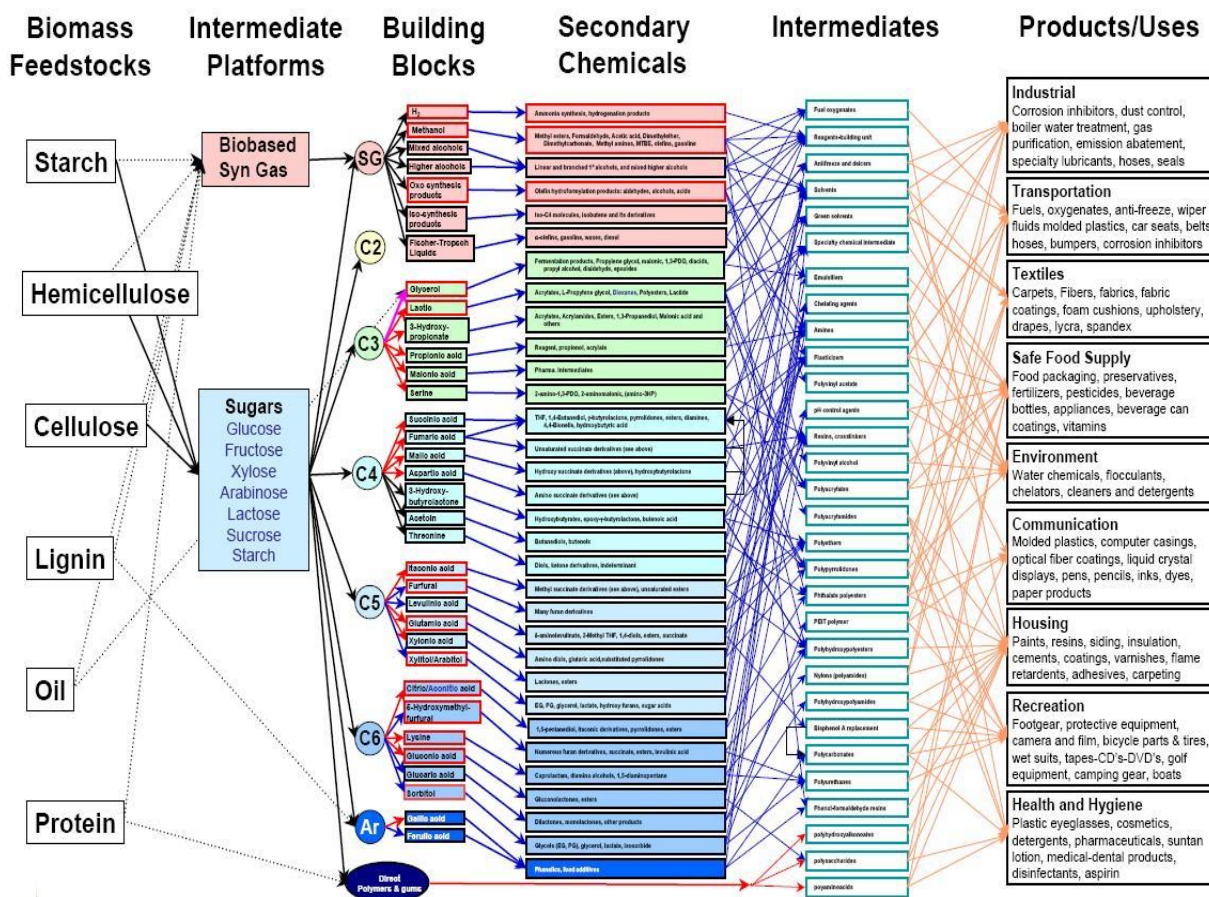


Figura 11: Fluxograma de exemplos de produtos biobaseados.

Fonte: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

A lista de mais de trezentos foi reduzida a quase cinquenta candidatos, e o critério para essa seleção incluiu os custos estimados de matérias-primas e processamento, preço estimado de venda, complexibilidade técnica associada à melhor rota de processamento e potencial de mercado para cada um dos candidatos a Bloco de Construção.

O passo seguinte foi a organização dos cinquenta candidatos utilizando uma classificação por números de carbonos em suas estruturas. Em seguida, revisou-se o grupo de candidatos por funcionalidade química e uso potencial.

A funcionalidade química pode estar baseada no número de derivados potenciais que podem ser sintetizados através de processos químicos e biológicos. Assim, um candidato com apenas um grupo funcional terá um potencial limitado para derivados, enquanto moléculas de um candidato com múltiplos grupos funcionais terão um potencial muito maior para derivados e novas famílias de moléculas úteis. Cada molécula de candidato foi então classificada pela sua utilidade atual para servir como um simples intermediário em processamentos químicos tradicionais, como uma molécula reagente por somar funcionalidade a hidrocarbonetos, ou como subprodutos de sínteses petroquímicas.

O grupo foi revisado buscando-se candidatos que poderiam classificar-se como *supercommodity* químico, sendo esses derivados de Blocos de Construção ou subprodutos do

refino petroquímico. Apesar da possibilidade da biomassa servir como fonte desses componentes ser real, os empecilhos econômicos de um alto investimento e baixos preços para concorrência no mercado seriam difíceis de serem superados.

A Tabela 16 apresenta os resultados desta primeira seleção, classificada pelo número de carbonos na estrutura dos produtos. Na coluna de Planejamento de Utilização a classificação BC significa Bloco de Construção.

Tabela 16: Seleção de candidatos classificados por número de carbonos.

Nº Carbonos	Candidato	Planejamento de Utilização	Selecionado para <i>Top</i> 30	Motivo
1	Ácido Fórmico	Reagente	Não	BC muito limitado, usado geralmente para adição de C ₁ .
1	Metanol	BC Limitado	Não	<i>Supercommodity</i> a partir do Gás de Síntese.
1	Monóxido de Carbono	BC	Sim	-
1	Dióxido de Carbono	Reagente	Não	Obstáculos termodinâmicos.
2	Acetaldeído	Intermediário	Não	BC muito limitado.
2	Acido Acético e Anidrido	Reagentes e Intermediários	Não	BC limitado, artigo em larga escala a partir do gás de síntese. Adição de C ₂ .
2	Etanol	Combustível	Não	Principal aplicação como combustível. BC limitado. Tornar-se-á <i>Supercommodity</i> .
2	Glicina	Reagente	Não	BC muito limitado. Poucas utilidades de aplicação.
2	Ácido Oxálico	Reagente	Não	Aplicado principalmente como liga e reagente.
2	Etileno glicol	BC e Produto	Não	<i>Supercommodity</i>
2	Óxido de Etileno	BC e Reagente	Não	<i>Supercommodity</i>
3	Alanina	Intermediário	Não	BC muito limitado. Poucas utilidades de aplicação.
3	Glicerol	BC	Sim	-
3	3-Ácido Hidroxipropiônico	BC	Sim	-
3	Ácido Lático	BC	Sim	-
3	Ácido Malônico	BC e Reagente	Sim	-
3	Serina	BC	Sim	-

Nº Carbonos	Candidato	Planejamento de Utilização	Selecionado para Top 30	Motivo
3	Ácido Propiônico	BC e Reagente	Sim	-
3	Acetona	Intermediário	Não	<i>Supercommodity.</i> Subproduto da síntese de fenol.
4	Acetoína	BC	Sim	-
4	Ácido Aspártico	BC	Sim	-
4	Butanol	Intermediário	Não	Grande <i>commodity</i> químico. A partir da biomassa não tem vantagens competitivas.
4	Ácido Fumárico	BC	Sim	-
4	3-Hidróxibutirilactona	BC	Sim	-
4	Ácido Málico	BC	Sim	-
4	Ácido Succínico	BC	Sim	-
4	Treonina	BC	Sim	-
5	Arabinitol	BC	Sim	-
5	Furfural	BC	Sim	-
5	Ácido Glutamânico	BC	Sim	-
5	Ácido Glutárico	BC	Não	Mercado muito limitado.
5	Ácido Itacônico	BC	Sim	-
5	Ácido Levulínico	BC	Sim	-
5	Prolina	BC	Não	Mercado limitado.
5	Xilitol	BC	Sim	-
5	Ácido Xilônico	BC	Sim	-
6	Ácido Aconítico	BC	Sim	-
6	Ácido Adípico	Intermediário	Não	<i>Super Commodity.</i> Examinado anteriormente sem sucesso.
6	Ácido Ascórbico	BC	Não	Mercado limitado.
6	Ácido Cítrico	BC	Sim	-
6	Fructose	BC	Não	Outras rotas de obtenção dos derivados seriam mais fáceis do que pela frutose.

Nº Carbonos	Candidato	Planejamento de Utilização	Selecionado para Top 30	Motivo
6	2,5-Ácido Furandicarboxílico	BC	Sim	-
6	Ácido Glucárico	BC	Sim	-
6	Ácido Glucônico	BC	Sim	-
6	Ácidos Cojico e Comérico	BC	Não	Mercado muito limitado
6	Lisina	BC	Sim	-
6	Sorbitol	BC	Sim	-

Fonte: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

Assim, uma lista dos Blocos de Construção Top 30 foi alcançada, conforme apresentada na Tabela 17. Verifica-se que os candidatos remanescentes possuem múltiplas funcionalidades satisfatórias para conversões adicionais a derivados ou famílias moleculares; podem ser produzidos tanto de lignocelulósicos como de amido; são monômeros de 0 a 6 carbonos; não são aromáticos derivados da lignina e ainda não são *supercommodity* químicos (PNNL e NREL, 2004).

Tabela 17: Resultado da seleção Top 30.

Nº Carbonos	Candidatos Potenciais Top 30
0	Hidrogênio
1	Monóxido de Carbono
2	Nenhum
3	Glicerol, 3-Ácido Hidroxipropiônico, Ácido Lático, Ácido Malônico, Ácido Propiônico e Serina
4	Acetoína, Ácido Aspártico, Ácido Fumárico, 3-Hidroxibutiriolactona, Ácido Málico, Ácido Succínico e Treonina
5	Arabitol, Furfural, Ácido Glutamânico, Ácido Itacônico, Ácido Levulínico, Prolina, Xilitol e Ácido Xilônico
6	Ácido Aconítico, Ácido Cítrico, 2,5-Ácido Furandicarboxílico, Ácido Glucárico, Ácido Glucônico, Lisina e Sorbitol

Fonte: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

2.3.1.3. Seleção de Produtos Químicos Derivados do Açúcar

O passo seguinte foi a identificação de doze Blocos de Construção derivados de açúcares. A Tabela 18 apresenta essa seleção.

Tabela 18: Blocos de Construção derivados de açúcar.

Blocos de Construção
1,4-Diácidos (Succínico, Fumárico e Málico)
2,5-Ácido Furandicarboxílico
3-Ácido Hidroxipropiônico
Ácido Aspártico
Ácido Glucárico
Ácido Glutâmico
Ácido Itacônico
Ácido Levulínico
3-Hidróxibutirilactona
Glicerol
Sorbitol
Xilitol / Arabitol

Fonte: *Top Value Added Chemicals From Biomass* (PNNL e NREL, 2004).

Nessa seleção algumas moléculas foram agrupadas por causa da sinergia potencial relacionada às suas estruturas. Essas moléculas podem ser isômeras, fornecer as mesmas moléculas ou produzem essencialmente as mesmas famílias de produtos.

2.3.1.4. Seleção de Produtos Químicos Derivados do Gás de Síntese

Conforme a finalidade do estudo feito pelos grupos PNNL e NREL, hidrogênio e metanol cumprem com a maior versatilidade na geração de possíveis produtos por possibilitar a obtenção de alcoóis simples, aldeídos, alcoóis mistos e líquidos de Fischer-Tropsch a partir da biomassa, porém esses processos não são economicamente viáveis e requerem desenvolvimentos adicionais.

Assim, nenhum produto derivado de Gás de Síntese foi selecionado. Essa decisão foi tomada pelo grupo com base em revisões bibliográficas que identificaram a limpeza de gás como uma das principais barreiras para a produção econômica de Gás de Síntese a partir da biomassa.

2.3.1.5. Análise dos Blocos de Construção

A finalidade proposta pelo estudo feito pelos grupos PNNL e NREL seria a de identificar as dez melhores oportunidades para a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado, chamando-os Blocos de Construção, sendo esses compostos que possibilitam a obtenção de outros produtos ou novas famílias químicas, identificando os desafios e barreiras

associados às tecnologias de produção.

Porém, esses critérios de seleção para a redução do leque de possibilidades, excluíram alguns produtos que podem técnica e economicamente contribuir com a produção de combustíveis e energia num processo integrado de biorrefinaria.

Um dos compostos eliminados da seleção é o etanol, sendo excluído por ter sua principal aplicação como combustível e assim seria um Bloco de Construção limitado, além de esperar-se que se torne um *supercommodity* químico.

Entretanto o etanol tem recebido especial atenção no mercado energético global como biocombustível, além de abrir a gama de produtos da indústria alcoolquímica. Assim, acredita-se que seja importante acrescentar o etanol à lista dos Blocos de Construção como um dos produtos de interesse para obtenção a partir da biomassa, para analisar a viabilidade de produção em processos integrados de biorrefinarias.

Outro produto que não foi considerado é o biodiesel, o qual pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, sendo necessário, porém, avaliar se a fonte de ácidos graxos viabiliza o processo para uma determinada escala. A importância estratégica na produção do biodiesel está na possibilidade de cooperar com o desenvolvimento econômico de diversas regiões do Brasil, uma vez que é possível explorar a melhor alternativa de matéria-prima para cada região.

Assim como o etanol e o biodiesel, é importante considerar o hidrogênio, bem como o metanol como produtos de interesse a serem produzidos a partir da biomassa. Sendo assim, esses produtos serão incluídos na seleção final de Blocos de Construção, conforme apresentado na Tabela 19, para terem sua viabilidade analisada no estudo de biorrefinarias em desenvolvimento.

Tabela 19: Seleção final dos Blocos de Construção.

Blocos de Construção	
1,4-Diácidos (Succínico, Fumárico e Málico)	Ácido Levulínico
2,5-Ácido Furandicarboxílico	Biodiesel
3-Ácido Hidroxipropiônico	Etanol
3-Hidróxibutirilactona	Glicerol
Ácido Aspártico	Hidrogênio
Ácido Glucárico	Metanol
Ácido Glutâmico	Sorbitol
Ácido Itacônico	Xilitol / Arabitol

2.4. Conceitos de Biorrefinaria

Atualmente se distinguem sete diferentes conceitos de biorrefinarias: Biorrefinarias Convencionais, Biorrefinarias Verdes, Biorrefinarias de Cereais, Biorrefinaria de Lignocelulose, Biorrefinarias de Duas Plataformas, Biorrefinarias Termo-Químicas e Biorrefinarias Aquáticas (REE e ANNEVELINK, 2007).

Por enquanto, não existe um sistema claro para classificar os diferentes conceitos de biorrefinaria, assim, os conceitos têm sido classificados baseados nos seguintes critérios (REE e ANNEVELINK, 2007):

- a) *tipos de matérias-primas empregados*: inclui os conceitos de Biorrefinarias Verdes, de Cereais, de Lignocelulose e Aquáticas;
- b) *tipos de tecnologia empregados*: inclui os conceitos de Biorrefinarias de Duas Plataformas e Termoquímicas;
- c) *status da tecnologia*: inclui os conceitos de Biorrefinarias Convencionais e Avançadas, bem como a 1ª e 2ª Geração de Biorrefinarias;
- d) *principais produtos intermediários produzidos*: inclui as Plataformas de Gás de Síntese, Plataformas de Açúcar e Plataformas de Lignina.

O desenvolvimento de um sistema de classificação claro é uma necessidade para fazer com que as diferentes propostas possam ser comparadas mais facilmente. A Figura 12 apresenta um esquema geral de obtenção de materiais, combustíveis e energia e produtos, após processamento nas plataformas.

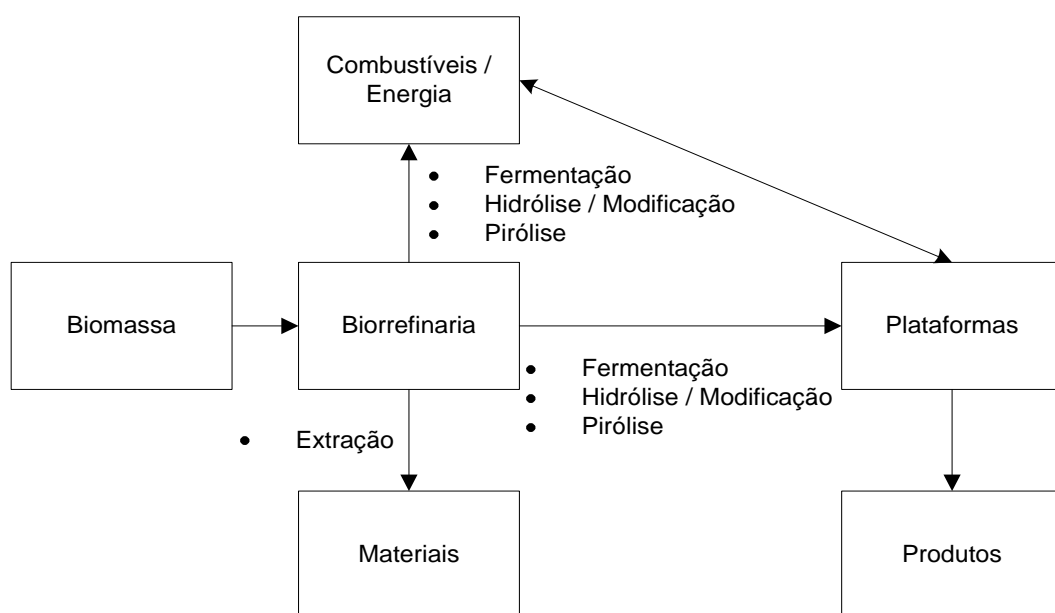


Figura 12: Esquema geral de obtenção de produtos em biorrefinarias.

2.4.1. Biorrefinarias Convencionais

As Biorrefinarias Convencionais utilizam conversões e tecnologias tradicionais para processar a biomassa obtendo os produtos principais e subprodutos.

Muitas indústrias existentes já são na realidade um tipo de biorrefinaria tradicional, como as indústrias açucareiras, de amido, de óleos vegetais, alimentícias, papeleiras, químicas e de biocombustíveis, por exemplo. Estas indústrias procuram agregar valor provendo seus subprodutos a outros setores. No entanto, a ênfase é dada aos produtos principais e nenhum grande esforço ainda é feito para produzir um amplo espectro de outros produtos de valor agregado. Esta estratégia está mudando, e isto provavelmente conduzirá a uma melhora econômica e ecológica nos processos das Biorrefinarias Convencionais existentes.

Em muitos casos uma extensão de uma Biorrefinaria Convencional formará a base para o desenvolvimento de um dos tipos mais novos de biorrefinarias.

2.4.2. Biorrefinarias Verdes

O princípio da Biorrefinaria Verde está baseado na pressurização de biomassa verde, tais como gramas cultivadas em terras de plantio permanente, campos fechados ou pastagens; resultando em uma torta prensada rica em fibras, enquanto o caldo extraído é rico em nutrientes como proteínas, aminoácidos e minerais, dentre outros componentes.

Este conceito de biorrefinaria difere dos demais por utilizar biomassa fresca, devendo ser considerada a necessidades de um rápido processamento primário ou uso de um método de preservação, como secagem e armazenagem, para prevenir a degradação dos materiais colhidos e dos produtos primários.

Os preços dos produtos, tratando-se de bioprocessos, são altamente afetados através de custos de matéria-prima. As vantagens do Biorrefinaria Verde são um alto ganho de biomassa por hectare e uma boa interação com a produção agrícola, além dos preços das matérias-primas manterem-se baixos. Além disso, tecnologias simples podem ser usadas.

As colheitas verdes são usadas hoje principalmente como forragem e uma fonte de legumes. Um processo de fracionamento úmido de biomassa verde pode ser usado para fabricar simultaneamente alimentos e outros produtos não-alimentícios (KAMM e KAMM, 2007).

Através de fracionamento, as Biorrefinarias Verdes podem processar a biomassa desde algumas toneladas de colheitas verdes por hora, em processos de micro escala, até mais de 100 toneladas por hora, em processos industriais (KAMM e KAMM, 2007).

A Figura 13 apresenta um esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Verde, enquanto a Figura 14 mostra um esquema de obtenção de produtos potenciais a partir das frações da torta de fibras prensada e do caldo extraído.

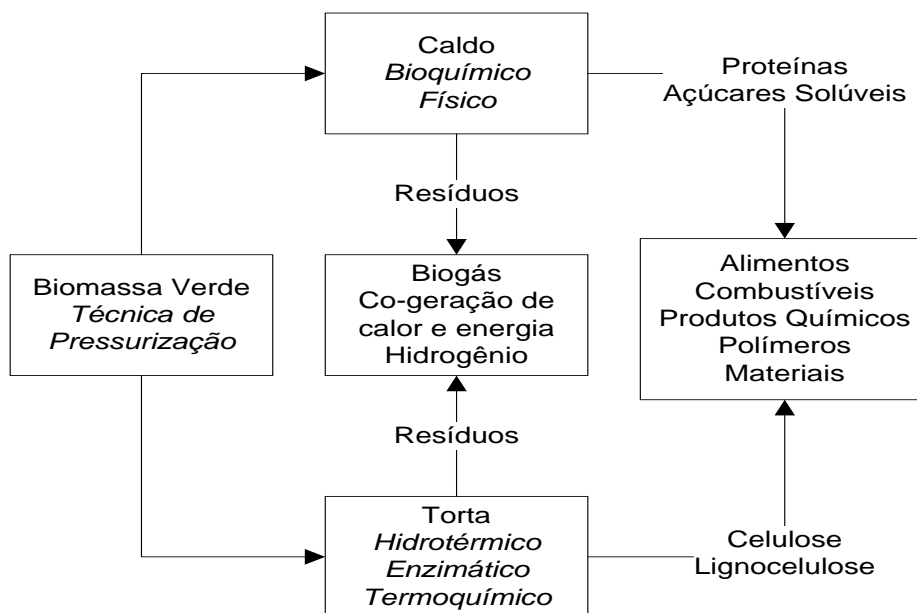


Figura 13: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Verde.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

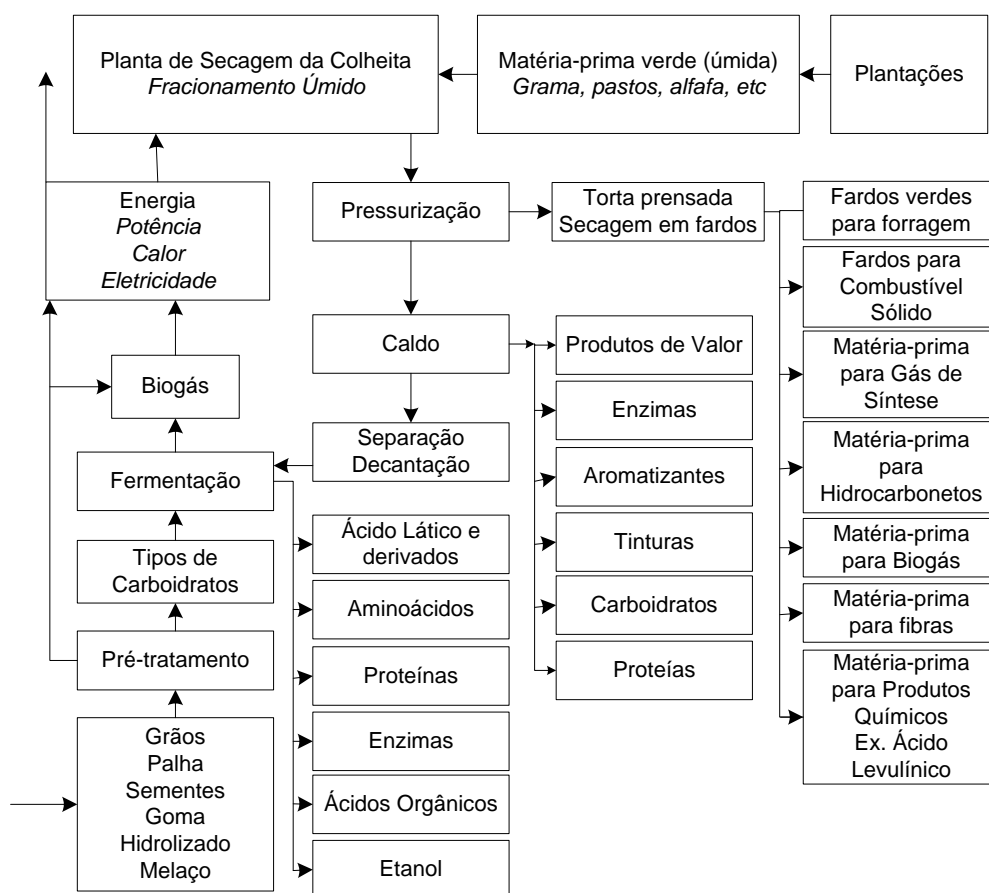


Figura 14: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinarias Verdes.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

A tecnologia de fracionamento úmido é usada na Biorrefinaria Primária como primeiro passo para isolar as substâncias em suas formas naturais. Assim, as propriedades das colheitas verdes são separadas em uma torta rica em fibras e um caldo rico em nutrientes. A partir do caldo, o foco principal é dirigido a produtos como o ácido lático e derivados correspondentes, aminoácidos, etanol e proteínas. A torta prensada pode ser usada para produção de alimentos verdes, como matéria-prima para produção de substâncias químicas, como ácido levulínico, como também para conversão de gás de síntese e hidrocarbonetos. Os resíduos dessas conversões são úteis para a produção de biogás combinada com a geração de calor e eletricidade (KAMM e KAMM, 2007).

2.4.3. Biorrefinarias de Cereais

As Biorrefinarias de Cereais utilizam a biomassa úmida ou seca para a moenda. As matérias-primas utilizadas são cereais como centeio, trigo e milho.

Primeiramente é feita uma separação mecânica do grão, que geralmente abrange cerca de 20% em peso da biomassa, e da fração de palha, que abrange cerca de 80% em peso da matéria-prima alimentada (REE e ANNEVELINK, 2007). Posteriormente ambas as frações passam separadamente por processamentos para obtenção de um portfólio de produtos. Do grão será originado o amido e a palha pode ser utilizada como fonte de alimentação lignocelulósica, tendo inclusive a possibilidade de ser processada em uma Biorrefinaria de Lignocelulose. A Figura 15 apresenta um esquema geral do conceito de Biorrefinarias de Cereais utilizando moenda seca.

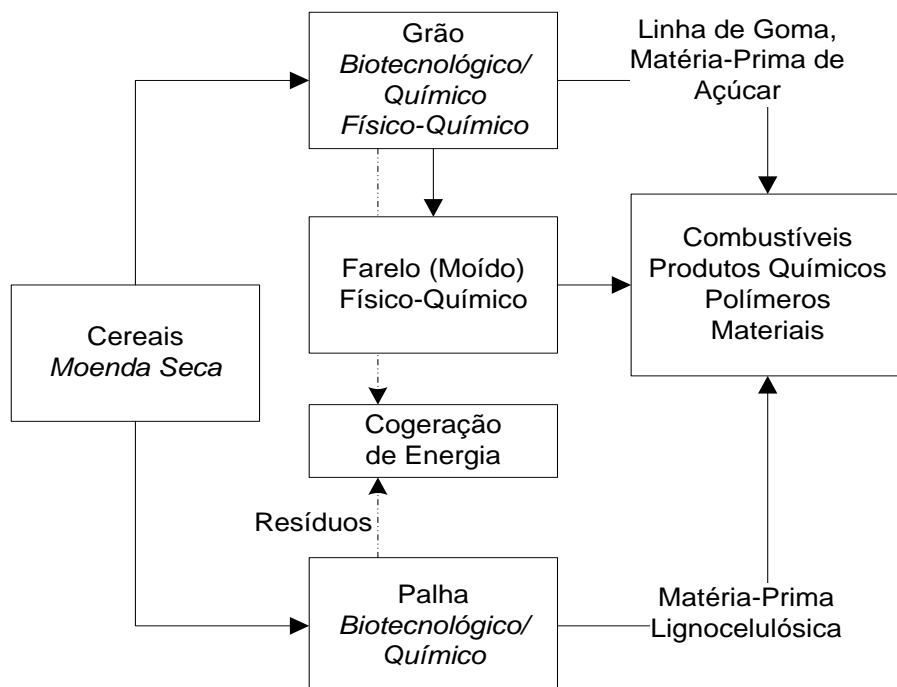


Figura 15: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Cereais com moenda seca.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER et al., 2006a).

No caso da moenda úmida, conforme apresentado na Figura 16, o grão é inchado e posteriormente é prensado, liberando produtos com alto valor-agregado. As vantagens de utilizar sistemas de moendas úmidas é que os elementos das estruturas naturais como amido, celulose, óleos e proteínas são preservados. Além disso, as tecnologias básicas conhecidas também podem ser aplicadas. As desvantagens são o alto custo da matéria-prima e dos tipos de tecnologias necessárias.

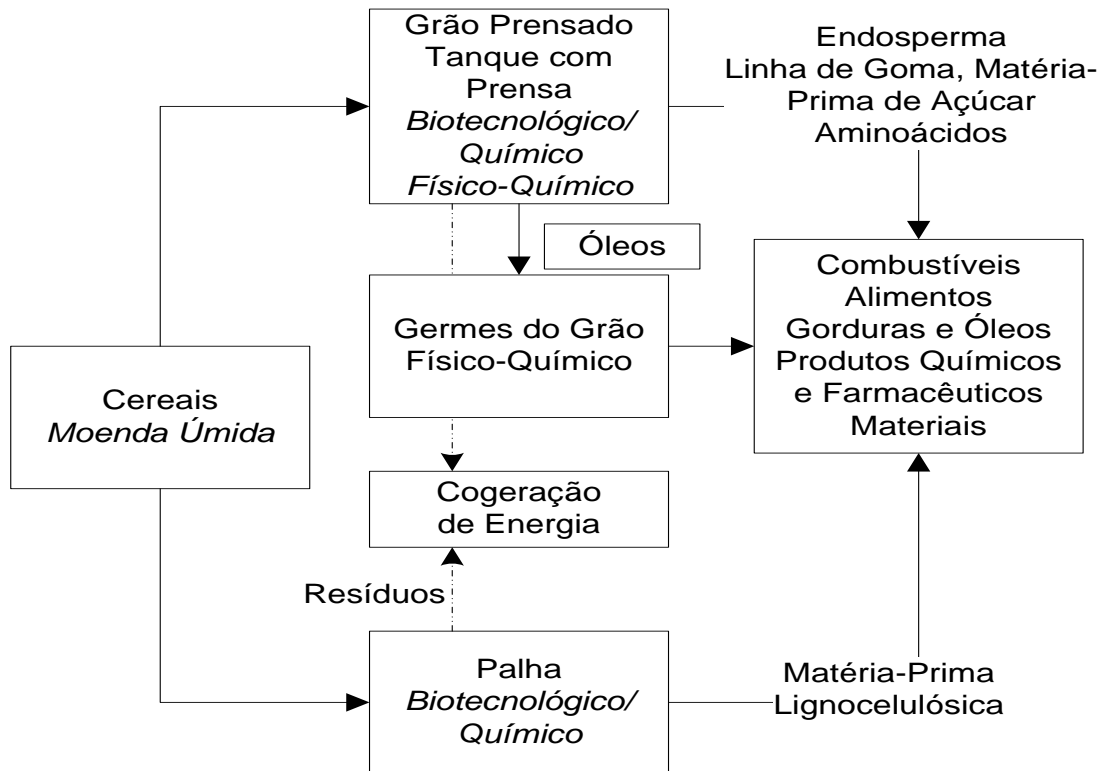


Figura 16: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Cereais com moenda úmida.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

Nesse conceito de biorrefinaria existe a possibilidade de separação de celulose, hemicelulose, lignina, e de conversões adicionais dentro de linhas de produto separadas, mostradas em biorrefinarias de lignocelulose. Além disso, a palha é um material que pode ser usado para a produção de gás de síntese por tecnologias de pirólise, sendo esse a matéria-prima para a síntese de combustíveis e metanol.

A Figura 17 apresenta um esquema de obtenção de produtos potenciais a partir desse conceito de biorrefinaria.

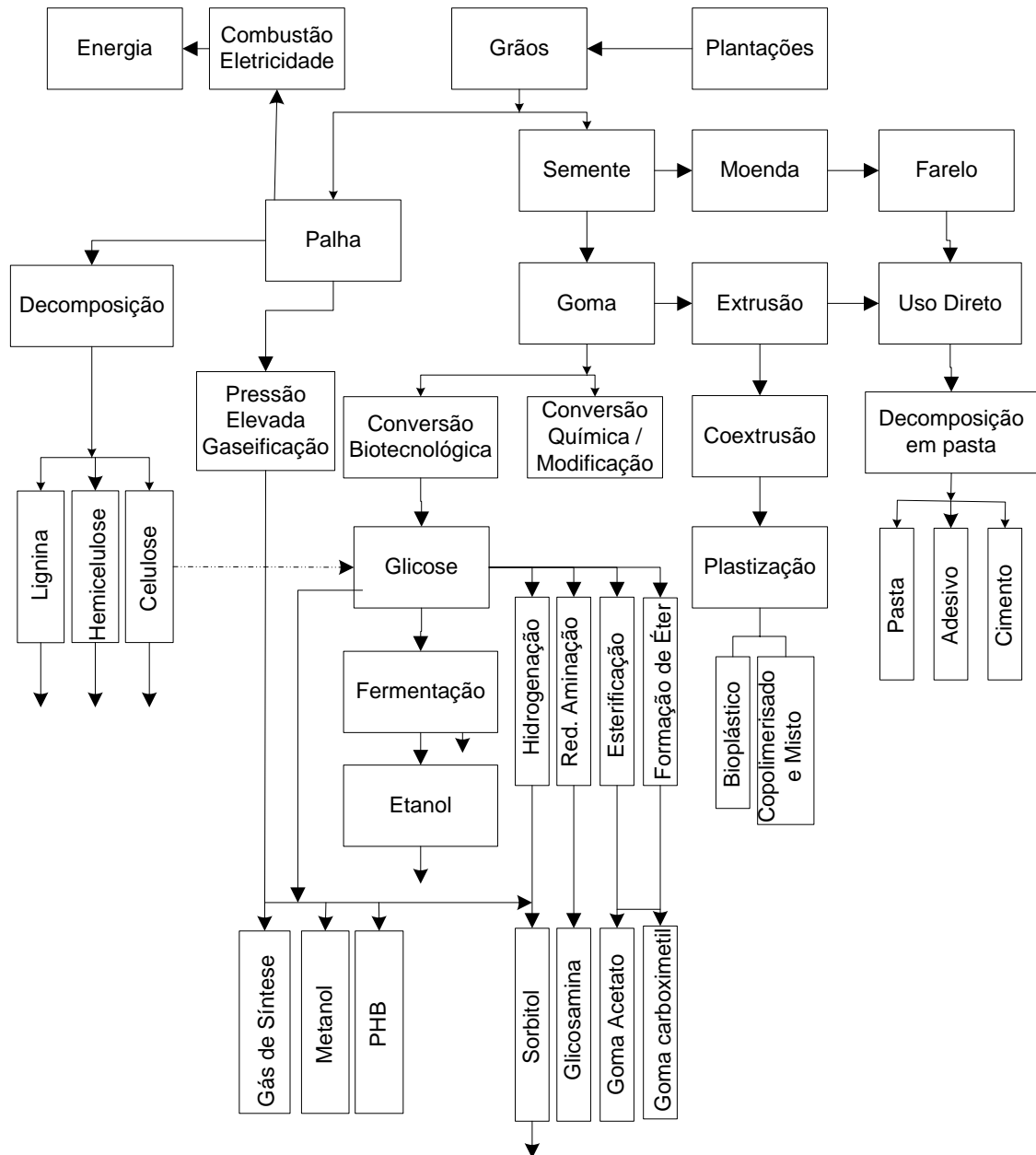


Figura 17: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinaria de Cereais.

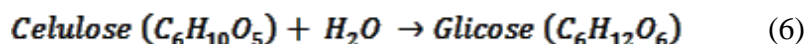
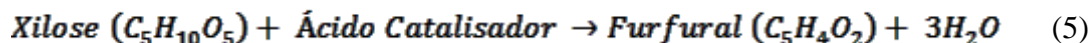
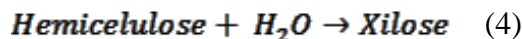
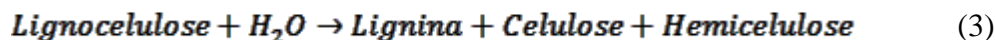
Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

2.4.4. Biorrefinarias de Lignocelulose

As Biorrefinarias de Lignocelulose se baseiam no fracionamento de biomassa rica em lignocelulose para a produção de correntes intermediárias de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser posteriormente processadas para obtenção de um portfólio de produtos finais que têm uma boa aceitação na indústria petroquímica tradicional e nos esperados mercados biobaseados.

Os materiais lignocelulósicos consistem em três frações de substância química primárias ou precursores: hemicelulose/poliose, açúcares com predomínio de pentoses e

lignina, um polímero de fenóis, conforme é apresentado nas equações de (3) a (6).



A Figura 18 apresenta um esquema geral do conceito de Biorrefinarias de Alimentação Lignocelulósica.

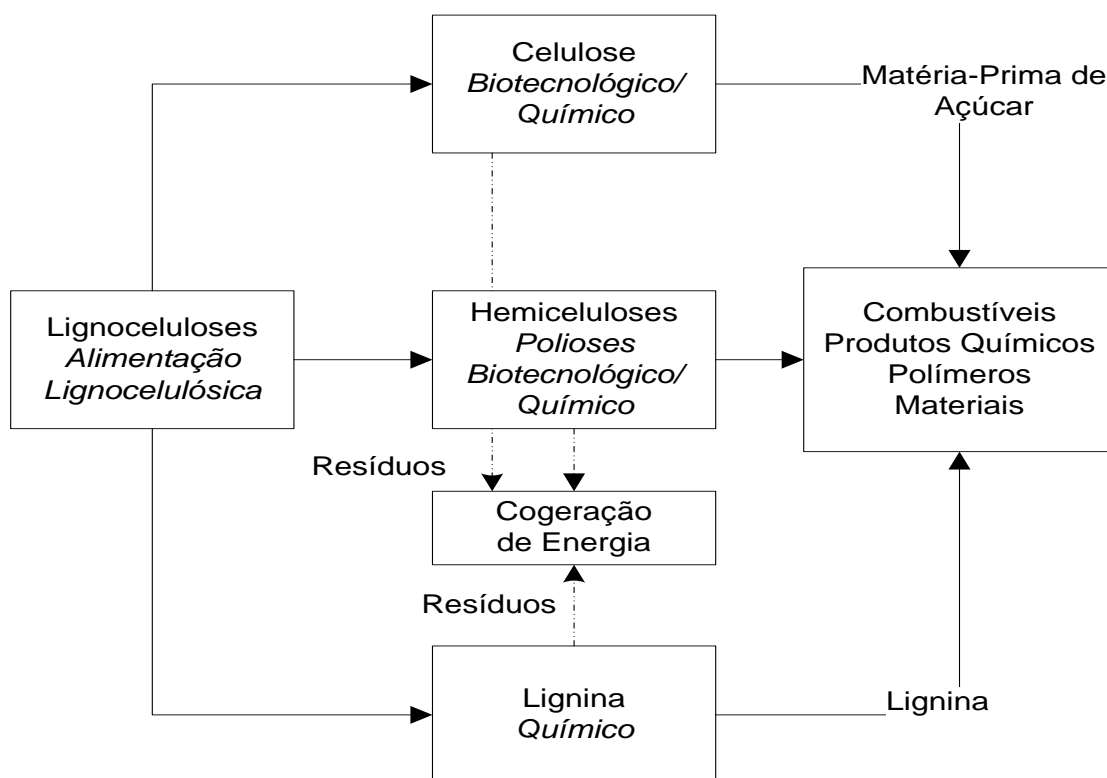


Figura 18: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Lignocelulose.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

A Figura 19 apresenta um esquema de obtenção de produtos potenciais a partir desse conceito de biorrefinaria.

Espera-se que biomassa rica em lignocelulose venha a tornar-se um dos principais tipos de matéria-prima no futuro porque, além de ser extensamente disponível a custos moderados, seu cultivo e uso competem menos com os alimentos. Porém, quando biomassa lignocelulósica for processada para produção de etanol, também poderá ser usada como alimento. Assim, as diferentes cadeias da biomassa, como alimentos, combustíveis e produtos

químicos, devem ser amplamente integradas em seus processamentos.

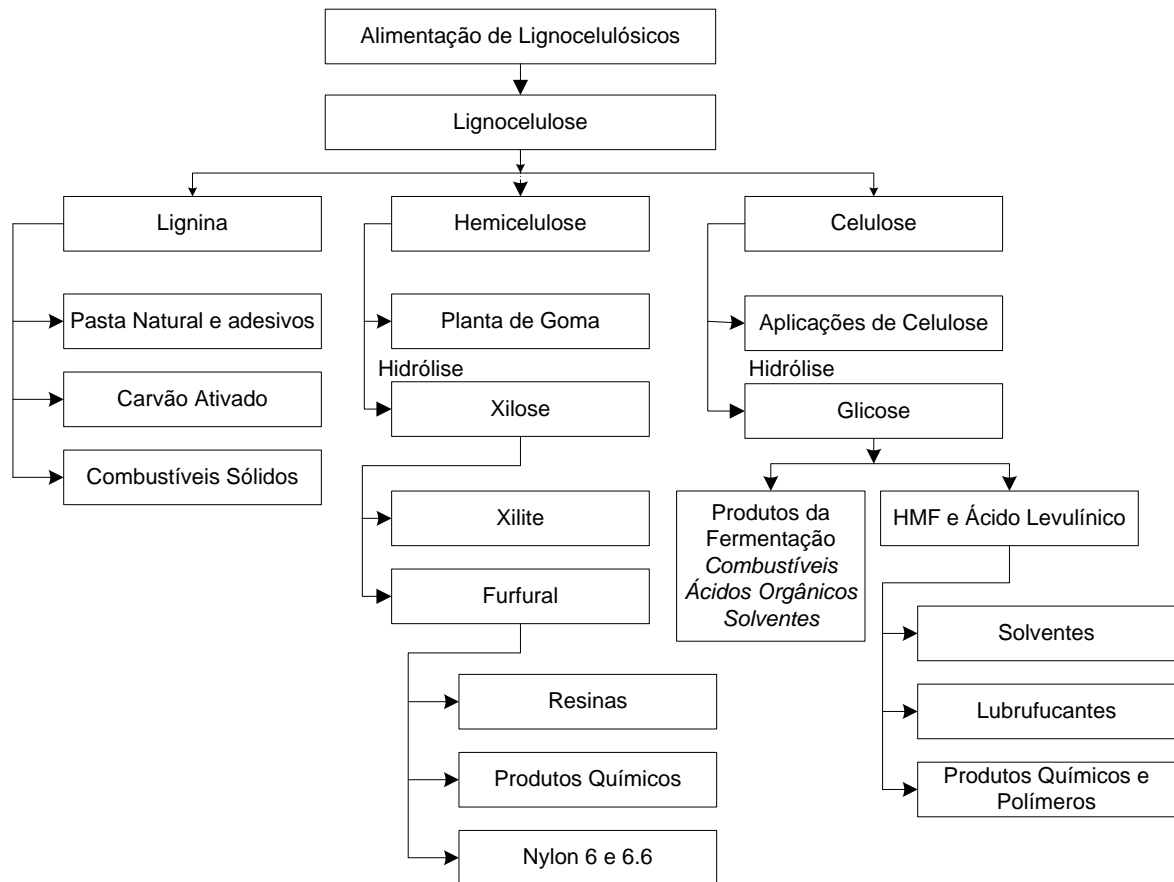


Figura 19: Esquema de obtenção de produtos a partir de Biorrefinaria de Lignocelulose.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

Ainda são necessários desenvolvimentos e otimizações para as tecnologias empregadas nesse conceito de biorrefinarias, por exemplo, no campo da separação da celulose, hemicelulose e lignina, como também na utilização da lignina na indústria química.

Outros itens insatisfatórios nesse conceito de biorrefinarias é a utilização de lignina como combustível, adesivos ou *binder*, em função da existência de quantias consideráveis de hidrocarbonetos monoaromáticos, os quais mesmo se isolados de um modo economicamente eficiente, poderiam somar um aumento significativo nos valores dos processos primários.

2.4.5. Biorrefinarias de Plataforma Dual

As Biorrefinarias de Plataforma Dual se baseiam no fracionamento da biomassa em frações de hidrocarbonetos e lignina.

A fração de carboidratos é bioquimicamente convertida através da chamada “Plataforma de Açúcar”, produzindo um portfólio de potenciais bioprodutos, enquanto a fração de lignina e os resíduos do processo bioquímico serão termoquimicamente convertidos

a Gás de Síntese através da chamada “Plataforma de Gás de Síntese”, produzindo uma gama de produtos biobaseados, incluindo calor e energia para satisfazer as demandas internas do processo, conforme é apresentado na Figura 20.

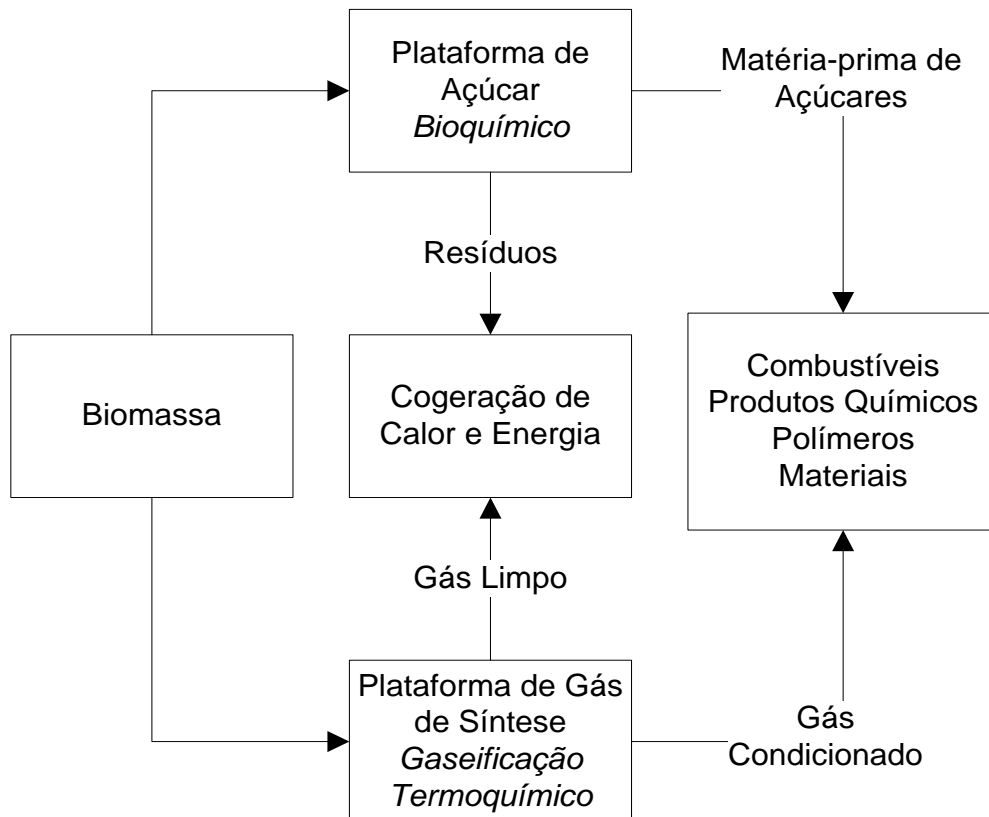


Figura 20: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria de Plataforma Dual.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

O princípio da Plataforma de Açúcares está baseado em processos de conversões bioquímicas e o foco é dado à fermentação de açúcares da alimentação de biomassa.

A Plataforma de Gás de Síntese se baseia em processos de conversões termoquímicas e o foco é dado à gaseificação da biomassa alimentada e dos subprodutos dos processos de conversões.

Além da gaseificação outros métodos térmicos e termoquímicos de conversão de biomassa têm sido descritos, tais como hidrotermólise, pirólise, termólise, e queima. A aplicação é de acordo com a quantidade de umidade contida na biomassa (KAMM e KAMM, 2007).

A gaseificação e todos os conceitos termoquímicos de conversão concentram-se na utilização dos precursores carboidratos, assim como em seus carbonos e hidrogênios. As proteínas, lignina, óleos e lipídios, aminoácidos e outros ingredientes, de acordo com a biomassa, não são levados em conta nesse caso.

2.4.6. Biorrefinarias Termoquímicas

Em uma Biorrefinaria Termoquímica, conforme apresentado na Figura 21, várias tecnologias podem ser aplicadas, tais como torrefação, pirólise, gaseificação e hidrotermólise. Nesse conceito de biorrefinaria a biomassa é termoquimicamente refinada produzindo um portfólio de produtos de alto valor-agregado, assim o ciclo termoquímico pode ser usado para produzir o espectro de produtos desejados.

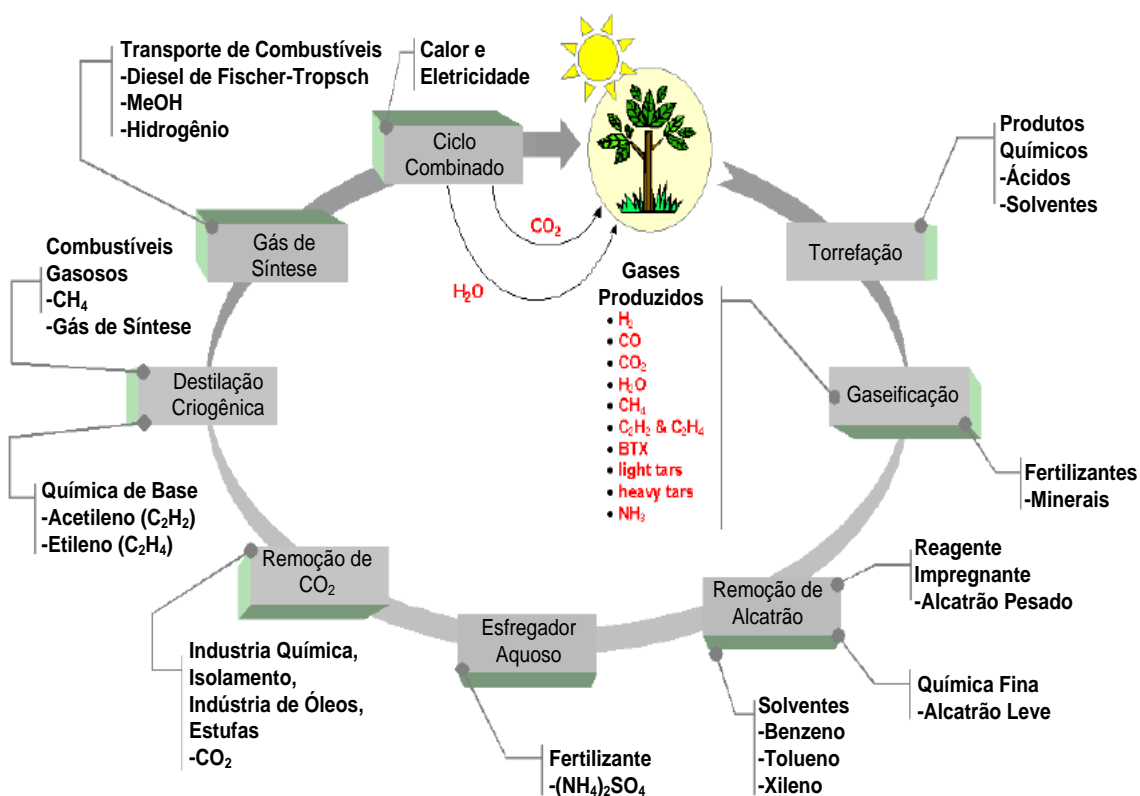


Figura 21: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Termoquímica.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER et al., 2006a).

Uma opção promissora dentro desse conceito é a coprodução de substâncias químicas de alto valor-agregado, tais como misturas de alcoóis e Gás Natural Sintético a partir de biomassa. Essa opção se baseia em gaseificação a baixas temperaturas, limpeza avançada de gases, separação e melhoramento do produto intermediário (REE e ANNEVELINK, 2007).

Um tipo específico de Biorrefinaria Termoquímica utiliza as infraestruturas já existentes de processamento de petróleo da indústria petroquímica. Biomassa ou seus derivados intermediários podem ser condicionados e posteriormente introduzidos nessas infraestruturas, substituindo os combustíveis fósseis e matérias-primas para a produção sustentável de um portfólio de produtos petroquímicos convencionais. Este tipo de melhoramento das infraestruturas tradicionais existentes potencialmente resultará na realização das primeiras Biorrefinarias Termoquímicas reais no mercado (REE e ANNEVELINK, 2007).

Outro conceito que também tem sido desenvolvido é a Biorrefinaria com Catálise em Etapas. A idéia é processar biomassa utilizando um número de diferentes tecnologias em etapas sequenciais. A diferença são as faixas de temperaturas utilizadas para cada uma das tecnologias, e embora a distinção entre elas não seja tão rigorosa, uma aproximação por etapas oferece a possibilidade de separar diferentes produtos e substâncias químicas em cada uma das fases, sendo essa uma vantagem quando se compara com a produção de gás de síntese diretamente a partir de gaseificação (REE e ANNEVELINK, 2007). O detalhamento dessas etapas tem recebido atenção em pesquisas na área, sendo um dos desafios o desenvolvimento de um catalisador com desempenho satisfatório para os diferentes processamentos e tecnologias.

A Figura 22 apresenta um esquema da degaseificação de biomassa com catálise em etapas.

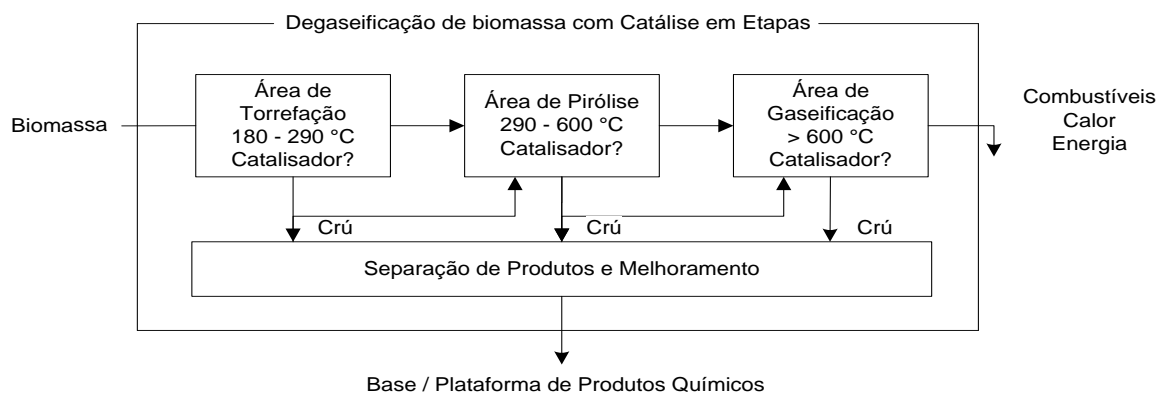


Figura 22: Esquema da degaseificação de biomassa com catálise em etapas.

Baseado em: *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions* (KAMM, GRUBER *et al.*, 2006a).

2.4.7. Biorrefinarias Aquáticas

A idéia geral do conceito de Biorrefinaria Aquática é o processamento de biomassa aquática para obtenção de produtos e subprodutos de valor agregado, calor e energia.

De cada uma das frações da biomassa aquática pode ser obtida uma gama de produtos. Dentro das possibilidades que viabilizam o processo, todos os resíduos do processo podem ser transformados em produtos de alto valor agregado; somente os resíduos que não puderem ser usados para esse propósito serão usados na cogeração de calor e potência (do inglês: *co-generation of heat and power* (CHP)).

A utilização de biomassa aquática oferece a possibilidade de um significativo aumento na disponibilidade de biomassa doméstica para processamento em biorrefinarias, devendo ser considerada especialmente por regiões com oferta limitada de biomassa.

O esquema do processamento em uma Biorrefinaria Aquática é apresentado na Figura 23.

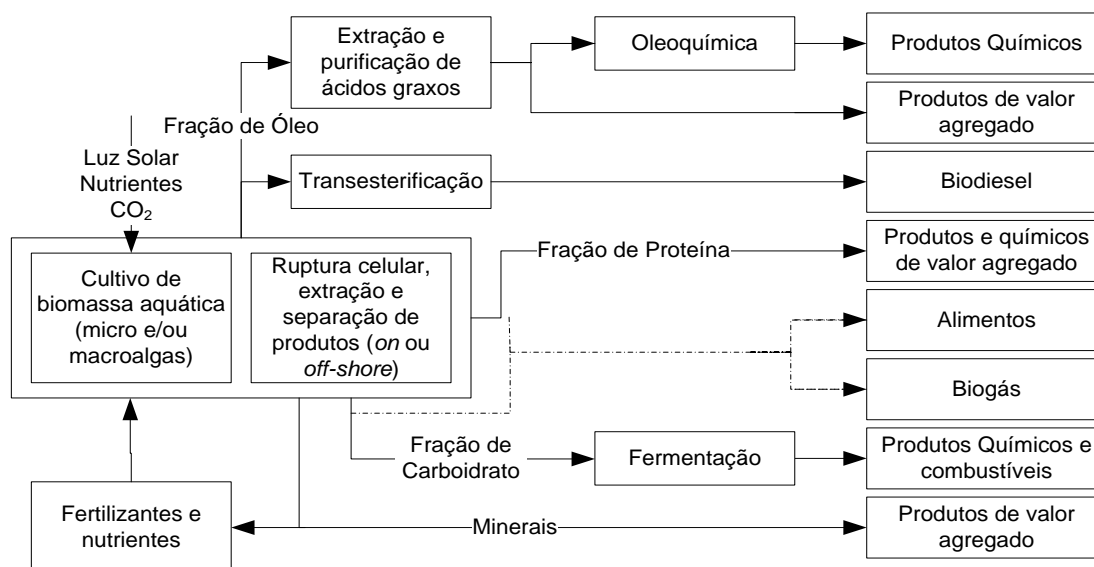


Figura 23: Esquema geral do conceito de uma Biorrefinaria Aquática. Baseado em: *Status Report Biorefinery 2007* (REE e ANNEVELINK, 2007).

2.4.8. Resumo dos Diferentes Conceitos de Biorrefinarias

Os principais aspectos dos conceitos de biorrefinarias descritos anteriormente são brevemente caracterizados na Tabela 20.

Tabela 20: Resumo das principais características dos conceitos de biorrefinarias.

Conceito	Tipo de alimentação	Tecnologia predominante
Biorrefinarias Verdes	Biomassa úmida: como grama e pastagens verdes azevém e trevo.	Pré-tratamento, pressurização, fracionamento, separação e digestão.
Biorrefinarias de Cereais	Colheita integral (inclusive o bagaço): cereais como centeio, trigo e milho.	Moenda seca ou úmida e conversão bioquímica.
Biorrefinarias de Lignocelulose	Biomassa rica em lignocelulósicos: como bagaço, nós, cana e madeira.	Pré-tratamento, hidrólise química e enzimática, fermentação e separação.
Biorrefinarias de Plataforma Dual	Todos os tipos de biomassas.	Combinação de plataforma de açúcar (conversão bioquímica) e plataforma de gás de síntese (conversão termoquímica).
Biorrefinarias Termoquímicas	Todos os tipos de biomassas.	Conversões termoquímicas: torrefação, pirólise, gaseificação, HTU, separação de produtos, síntese catalítica.
Biorrefinarias Aquáticas	Biomassa aquática: Micro e macroalgas	Ruptura celular, extração e separação de produtos.

Capítulo 3

Metodologia Para Análise de Viabilidade de Uma Biorrefinaria

Segundo Douglas (1988), o propósito da Engenharia dentro dos aspectos criativos na concepção de um processo é tentar gerar novas idéias que possibilitem:

- a) viabilizar a produção de matéria-prima;
- b) converter resíduos ou subprodutos em um produto de valor;
- c) criar um material totalmente novo no mercado;
- d) encontrar uma nova forma de produzir um produto que já exista no mercado;
- e) explorar uma nova tecnologia;
- f) explorar novos materiais de construção.

O que se verifica atualmente, no que diz respeito às biorrefinarias, é uma vasta gama de estudos e sugestões para cada uma dessas idéias, na tentativa de aproveitar um dos maiores potenciais de matérias-primas do planeta: a biomassa. Entretanto, com tantas alternativas de biomassas disponíveis, de tecnologias em bioprocessos e produtos viáveis, tornam-se difíceis as tomadas de decisões dentro das variáveis de projeto, além de não ser delineada uma diretriz às pesquisas e desenvolvimentos na área.

Com o intuito de nortear o desenvolvimento deste trabalho, o presente capítulo apresenta uma metodologia para a tomada de decisões e para análise de viabilidade de um projeto conceitual de uma biorrefinaria genérica, tendo como foco a proposta de uma estrutura descentralizada, que vise otimizar o uso de biomassa disponível de forma geograficamente dispersada, considerando-se também as restrições de ordem ecológica, econômica e

tecnológica.

Também é introduzida a metodologia de Douglas (1988) para avaliar o potencial econômico das diferentes rotas do processo e montagem de um problema de otimização para a proposta apresentada.

3.1. Matéria-Prima

A escolha da matéria-prima a ser utilizada em um processo é de suma importância e, como seu custo normalmente incide numa faixa de 33 a 85% do total dos custos do processo (DOUGLAS, 1988), deve-se primeiramente analisar estes custos antes de focar-se em qualquer outro detalhe do projeto.

No caso das biorrefinarias, qualquer biomassa pode inicialmente ser considerada para o emprego no processo. Todavia, quando se busca determinada disponibilidade de biomassa é importante ponderar as restrições de ordem ecológica, econômica e tecnológica. As restrições ecológicas estão associadas à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida. Para a análise das restrições econômicas deve-se verificar se a biomassa a ser explorada não tem outros usos mais nobres ou economicamente vantajosos, se todos os seus custos são competitivos e compatíveis com as vantagens energéticas. As restrições tecnológicas se devem à existência ou não de processos confiáveis e operações para conversão da biomassa em produtos e combustíveis de uso mais geral.

As principais fontes de biomassas competitivas no Brasil são os resíduos vegetais, sólidos urbanos, industriais, animais, florestais, e as microalgas. Conforme já considerado no Capítulo 2, todas essas fontes tem um grande potencial de aproveitamento, visto que os resíduos estão disponíveis em abundância e a baixos custos, sem uma perspectiva de usos mais nobres ou econômicos, enquanto as microalgas têm se apresentado como vantajosa alternativa de obtenção de biomassa.

3.1.1. Cenários de Produção

Não existe somente uma única resposta aos problemas de otimização em biorrefinarias, e sim inúmeras, visto que inúmeros são os cenários de produção e tipos de biomassa disponíveis. Em cada cenário com potencial de produção há possibilidade de implantação de uma unidade de biorrefinaria. Assim, um estudo de caso deve ser feito para cada cenário apresentado, comparando-se as viabilidades técnicas, econômicas e ambientais do aproveitamento dos recursos.

A conveniência de uma biorrefinaria com estrutura descentralizada, é que o potencial de biomassa poderá ser integralmente aproveitado, desde que seja alcançada a viabilidade do processamento para obtenção de produtos desejáveis, e que sejam competitivos com os que atualmente já estão no mercado. Aonde houver resíduos disponíveis, ou existir potencial de implementação de sistemas de cultivo de microalgas, sem que seja prejudicada a produção de alimentos, poderá ser instalada uma unidade descentralizada de biorrefinaria para o

aproveitamento desse cenário.

Para uma análise preliminar da viabilidade de implantação de uma biorrefinaria em um dado cenário, são necessários os dados de total de biomassa disponível anualmente e os seus custos de obtenção.

3.1.1.1. Produção Anual

É necessário conhecer-se os dados referentes ao potencial de produção anual, e se essa produção está disponível de forma sazonal ou contínua ao longo desse período. Esses dados permitem conhecer as taxas de alimentação e produção, de acordo com a produtividade de uma determinada rota, para a tomada de decisão do nível 1 de decisões segundo Douglas (1988), ou seja, decidir entre processo batelada *versus* contínuo, o dimensionamento dos equipamentos, a aproximação dos custos com separação, logística, pré-tratamento, reagentes e do potencial econômico do processo.

Por exemplo, se forem utilizados os resíduos vegetais de um dado cenário, faz-se necessário conhecer quais espécies são cultivadas, seus períodos de safra e, da produção total, qual a quantidade de resíduo é efetivamente disponível. Já os resíduos sólidos urbanos têm disponibilidade ao longo de todo ano e sua composição varia ligeiramente conforme a região e quantidade de habitantes da cidade. Os resíduos industriais podem ser sazonais ou não, e sua composição varia conforme o tipo de beneficiamento da indústria e tratamento que seus resíduos recebem. Os resíduos animais têm disponibilidade contínua e variam conforme o tipo de criação, o número de animais e as práticas culturais, pois, no caso de criações em confinamento, o custo e a viabilidade da coleta são grandemente melhorados. A disponibilidade de resíduos florestais também pode ser sazonal, porém intercalada com a exploração de diferentes espécies ou tempos de maturação de plantas mesma espécie. A produtividade de microalgas é contínua ao longo do ano, apesar de não ser constante, e depende do sistema de cultivo empregado, da eficiência de absorção de CO₂, da disponibilidade de luz e nutrientes, dentre outros aspectos do cultivo.

3.1.1.2. Custo de Recuperação

Dentro dos custos de obtenção da matéria-prima são considerados os custos totais das etapas de produção, coleta, separação e transporte de uma dada biomassa, delas dependendo a qualidade das matérias-primas entregues para o processamento nas biorrefinarias.

O custo final da biomassa recuperada é determinado predominantemente por quatro parâmetros, associados aos processos envolvidos: o nível de investimento, o rendimento operacional, a demanda de energia e a densidade final do material. Sistemas mais simples, com menor número de equipamentos, menor consumo de combustível e elevado rendimento diário, resultam normalmente em custos menores. O fator de densidade torna-se importante à medida que aumentam as distâncias compreendidas entre as áreas de produção e a planta industrial de destino.

Geralmente o custo de recuperação é expresso em termos de custo por quilograma, ou tonelada, de biomassa disponibilizada, e esse custo por quantidade de biomassa pode ser

sensivelmente reduzido com o aumento da quantidade de biomassa.

Uma aproximação teórica compatível com a realidade dos custos de obtenção é fundamental para que uma adequada análise do potencial econômico seja feita e indique de forma confiável qual cenário é viável para os propósitos de aproveitamento da biomassa.

3.1.2. Síntese e Caracterização

Por ser sintetizada na natureza, a biomassa apresenta uma estrutura complexa, sendo importante obter informações referentes às condições e reações de síntese, bem como sua caracterização.

Devem ser analisadas as propriedades geométricas, físico-químicas e térmicas que caracterizam as partículas de biomassa do ponto de vista de seu comportamento durante a conversão física e energética. Algumas dessas propriedades são fator de forma de esfericidade, distribuição de tamanhos e dimensão característica do conglomerado de partículas, composição química elementar imediata, poder calorífico, características de fusão de cinzas, etc.

A caracterização da biomassa é uma forma de conhecer seu potencial de digestão e obtenção de determinados produtos, visando obter um aproveitamento mais eficiente em suas mais diversas aplicações. Assim, é necessário primeiramente realizar a seleção prévia das frações mais apropriadas, de acordo com cada aplicação em particular. A partir dessa seleção específica é que é possível estudar as principais características físico-geométricas, químicas, térmicas e aerodinâmicas das partículas de sua composição. A separação primária dos principais grupos de substâncias que compõem a biomassa, os chamados precursores, pode ser feita, classificando-os de forma geral como carboidratos, lignina, proteínas e lipídios, além de vários outros componentes menores com as mais variadas estruturas químicas, sendo essas proporções fortemente dependentes da espécie.

O teor de cada um dos precursores e de umidade presente na composição da biomassa, além do seu poder calorífico, pode indicar uma rota de processamento que otimize seu aproveitamento, de forma a maximizar a produtividade de um produto de interesse.

Assim, a composição desejável para obtenção dos produtos de interesse, juntamente com a viabilidade dos custos de cultivo e sensibilidade da espécie às características do meio de cultura, entre outros fatores, determinará qual espécie deve ser usada para determinada finalidade.

3.2. Processamento

Tendo a definição da biomassa a ser utilizada, conhecendo seu potencial de produção anual e custos de recuperação, síntese e caracterização, deve-se partir para o estudo do seu processamento.

Com base na literatura é possível conhecer todas as possíveis rotas de processamento e suas restrições, bem como seus principais produtos e subprodutos obteníveis.

Nessa etapa, já podem ser descartadas as rotas que fujam ao foco da proposta: a utilização otimizada da biomassa e as considerações ecológicas, econômicas e tecnológicas.

3.2.1. Rotas e Produtos

Atualmente, existem inúmeras rotas químicas, bioquímicas e termoquímicas para o processamento de biomassa. Com uma rápida revisão na literatura disponível pode-se chegar a um leque de possibilidades. No capítulo 2 foram apresentadas algumas que hoje têm viabilidade comercial e alguns dos produtos de interesse que podem ser obtidos a partir dessas rotas.

Algumas informações de entrada são necessárias para a análise preliminar de viabilidade de cada uma das rotas. A Tabela 21 apresenta essas informações.

Tabela 21: Informações de entrada para o projeto de processo.

Informações de Entrada	
1	Reações e condições das reações
2	Taxa desejada de produção
3	Pureza desejada de produto ou alguma informação de preço <i>versus</i> pureza
4	Matéria-prima e/ou alguma informação de preço <i>versus</i> pureza
5	Informações sobre a taxa de reação e taxa de desativação catalítica
6	Qualquer restrição do processo
7	Outros dados da planta e local
8	Propriedades físicas de todos os componentes
9	Informações sobre segurança, toxicidade e impacto ambiental dos materiais envolvidos
10	Dados de custos para subprodutos, equipamentos e utilidades

Fonte: *Conceptual Design of Chemical Processes* (DOUGLAS, 1988).

As principais informações da reação são listadas na Tabela 22. Frequentemente, também é possível extrair da literatura muitas outras informações necessárias, em particular as reações primárias e secundárias, as faixas de temperatura e pressão da reação, catalisadores e rendimento máximo também estão disponíveis. Todos os subprodutos devem ser conhecidos para dimensionar o sistema de separação. Informações sobre como a distribuição do produto muda com a conversão e/ou temperatura do reator, taxa molar de reação, etc., são frequentemente difíceis de obter, mas é importante encontrar as condições de reação que maximizam o rendimento da reação, porém deve ser levado em consideração que nem sempre

o máximo rendimento corresponde ao ótimo econômico de conversão, devendo ser considerada também a seletividade da reação para a escolha da faixa ótima de operação. A taxa de produção é uma informação essencial para o projeto dos equipamentos do processo, visto que o tamanho máximo da planta é normalmente fixado pelo tamanho máximo de um ou mais equipamentos. A pureza dos produtos também é normalmente fixada pelas considerações de mercado.

Tabela 22: Informações de reação.

Informações de Reação	
1	Estequiometria de todas as reações envolvidas
2	Faixas de temperatura e pressão para as reações
3	As fases do sistema de reações
4	Algumas informações sobre a distribuição do produto <i>versus</i> a conversão
5	Informações sobre a conversão <i>versus</i> velocidade espacial ou tempo de residência
6	Se catálise for usada, informações sobre o catalisador e catálise

Fonte: *Conceptual Design of Chemical Processes* (DOUGLAS, 1988).

De posse das informações de entrada, para direcionar a escolha à rota com maior eficiência no processamento e que seja economicamente mais atrativa, pode-se utilizar a metodologia clássica apresentada por Douglas (DOUGLAS, 1988), que tem por base a chamada hierarquia de decisões para o desenvolvimento conceitual de um projeto.

3.2.1.1. Hierarquia de Decisões

O chamado Método de Engenharia é uma aproximação hierárquica para o desenvolvimento de um projeto conceitual que indica que se deve primeiramente resolver os problemas com soluções mais simples, e depois devem ser adicionadas camadas sucessivas de detalhes. Segundo Douglas (1988), a hierarquia de decisões pode ser estruturada em cinco níveis, os quais estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Hierarquia de decisões.

Níveis	Hierarquia de Decisões
1	Batelada versus Contínuo
2	Fluxograma da estrutura de entrada e saída
3	Fluxograma da estrutura de reciclo
4	Estrutura geral do sistema de separação - Sistema de recuperação de vapor - Sistema de recuperação de líquidos
5	Integração energética

Fonte: *Conceptual Design of Chemical Processes* (DOUGLAS, 1988).

O primeiro nível de decisões é o regime batelada *versus* contínuo. Para essa decisão leva-se em conta que processos contínuos são projetados para operar 24 horas por dia, sete dias por semana por quase um ano, antes que a planta pare para uma manutenção. Em contrapartida, processos em batelada normalmente possuem várias unidades que são projetadas para operarem e pararem com frequência. Douglas (1988) propôs algumas diretrizes que auxiliam a indicar quando um regime em batelada pode ter vantagens frente a um processo contínuo, considerando:

- a) *a taxa de produção*: plantas com capacidade maior do que 4.464 toneladas por ano geralmente são contínuas, enquanto as que têm capacidades menores do que essas operam em regime batelada;
- b) *as forças de mercado*: plantas com regime em batelada frequentemente são preferíveis para produtos com demanda sazonal ou com tempos de vida curtos;
- c) *as restrições operacionais*: algumas reações são tão lentas que os reatores em batelada são a melhor alternativa, por outro lado, alguns materiais sujaram os equipamentos tão rapidamente que esse deve ser interditado para limpeza em freqüentes intervalos. A operação em batelada também é a ideal para materiais desse tipo, porque o equipamento periodicamente inicia e pára a operação, e normalmente é limpo antes que cada batelada seja processada.

Também é proposta uma sequência de passos para o projeto dos processos contínuo e batelada, conforme é apresentado na Tabela 24.

Tabela 24: Primeiro nível de decisões.

Passos	Projeto de Processo Contínuo
1	Selecionar as unidades de processo necessárias
2	Escolher as interconexões entre essas unidades
3	Identificar as alternativas de processo que precisam ser consideradas
4	Listar as variáveis de projeto dominantes
5	Estimar as condições ótimas de processamento
6	Determinar a melhor alternativa de processo
Projeto de Processo Batelada	
7	Decidir quais unidades do fluxograma devem operar em batelada e quais devem operar em contínuo
8	Quais passos do processamento devem ser conduzidos em vasos simples e quais devem ser em vasos individuais para cada passo do processo
9	Quando é vantajoso usar unidades que operam paralelamente em batelada para melhorar a programação da planta
10	Quanto armazenamento intermediário é requerido e onde deve ser localizado

Fonte: *Conceptual Design of Chemical Processes* (DOUGLAS, 1988).

É visível a maior complexidade no projeto de processos que operam em batelada frente aos que operam em contínuo. Por essa razão é sugerido que a melhor aproximação para o processo em batelada é projetar primeiramente o processo contínuo e depois de determinada a melhor alternativa de processo é que se dá sequencia ao projeto da operação em batelada.

O segundo nível de decisões é referente à estrutura de entrada e saída, aonde a atenção é focada em quais matérias-primas entram no processo e quais produtos e subprodutos saem do processo. As decisões que devem ser tomadas para fixar a estrutura do fluxograma de entrada e saída são apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25: Segundo nível de Decisões.

Segundo nível de decisões	
1	Deve-se purificar alguma corrente de alimentação antes que entre no processo?
2	Deve-se remover ou reciclar algum subproduto reversível?
3	Deve-se usar uma corrente de reciclo de gás com purga?
4	Deve-se recuperar e reciclar algum reagente?
5	Quantas correntes de produto existirão?
6	Quais são as variáveis de projeto para a estrutura de entrada e saída, e quais tendências econômicas são associadas à essas variáveis?

Até essa etapa, de acordo com o cenário, potencial anual e custo de produção, já é possível definir a matéria-prima a ser utilizada, fazer um levantamento da sua síntese, caracterização e demais informações de entrada relevantes ao processo, descartar rotas inviáveis e selecionar as possíveis rotas viáveis para levar ao primeiro e segundo níveis de decisões e fixar seu fluxograma de entrada e saída.

Para a análise de viabilidade das possíveis rotas de processamento da biomassa, os dois primeiros níveis de decisões devem ser focados de imediato, já sendo possível através desta simplificada análise traçar uma diretriz das rotas mais promissoras a serem focadas para a proposta do modelo de biorrefinaria. A partir de então, é possível traçar a primeira tendência do potencial econômico do processo.

3.2.1.2. Potenciais Econômicos

Anteriormente foi apresentada uma hierarquia de decisões que simplificam o desenvolvimento do projeto de um projeto conceitual. Para cada um dos níveis da hierarquia de decisões pode ser definido um potencial econômico, que se tornará mais complexo à medida que se tomem as decisões dos últimos níveis, o qual irá considerar mais estruturas, equipamentos e utilidades, estabelecidos nas fases finais do projeto. Assim, ao longo de um projeto, pode-se definir um Potencial Econômico 1 (EP₁), Potencial Econômico 2 (EP₂), e assim sucessivamente, até a Análise Global de Viabilidade Econômica do projeto.

A primeira estimativa de Potencial Econômico (EP_1) é baseada nos atuais custos com matérias-primas e preços dos produtos, conforme é apresentado em (7).

$$EP_1 = \text{Rendimentos} - \text{Custo}_{\text{Matéria-Prima}} \quad (7)$$

Depois que forem concluídos os balanços materiais e energéticos, podem ser avaliados os custos com utilidades, e o potencial econômico pode ser revisado, conforme apresentado em (8).

$$EP_2 = \text{Rendimentos} - \text{Custo}_{\text{Matéria-Prima}} - \text{Custo}_{\text{Utilidades}} \quad (8)$$

Assim, conforme forem calculados os custos dos equipamentos de cada nível de decisões, esses podem ser extraídos do potencial econômico revisado, conforme é apresentado em (9).

$$EP_n = \text{Rendimentos} - \text{Custo}_{\text{Matéria-Prima}} - \text{Custo}_{\text{Utilidades}} - \sum_{i=1}^n (\text{Custo})_i \quad (9)$$

Se o Potencial Econômico ficar próximo a zero em qualquer momento da análise, devem-se redirecionar os esforços para uma alternativa de menor custo para o processo.

Para atender ao objetivo da presente metodologia, sugere-se a utilização das informações de quantidade de matéria-prima e reagentes envolvidos que são alimentados anualmente ao processo e seus respectivos custos, informações de produtividade anual dos produtos e subprodutos da rota em análise, além de seus respectivos preços de mercado. Para o cálculo EP_1 anual será incorporada a conversão química “x” à parcela de Rendimentos da Equação (7), conforme apresentado em (10), enquanto os custos com matéria-prima podem ser aproximados conforme apresentado em (11).

$$\text{Rendimentos} = x \cdot \left(\sum_{i=1}^n (\text{Preço}_{\text{Produtos}} \cdot \text{Produção}_{\text{Ano}})_i + \left(\sum_{i=1}^n (\text{Preço}_{\text{Subproduto}} \cdot \text{Produção}_{\text{Ano}})_i + \sum_{j=1}^n (\text{Preço}_{\text{Produtos}} \cdot \text{Produção}_{\text{Ano}})_j \right) \right) \quad (10)$$

$$\text{Custos}_{\text{Matéria-prima}} = \sum_{i=1}^n (\text{Custo}_{\text{Reagentes}} * \text{Alimentação}_{\text{Ano}})_i \quad (11)$$

Uma curva Conversão *versus* Lucratividade Anual pode ser traçada para cada rota em análise e então um comparativo dos EP_1 pode ser feito, indicando as rotas mais promissoras a serem estudadas com maior profundidade.

3.3. Estruturas Centralizadas e Descentralizadas

A proposta da estrutura descentralizada tem a vantagem do aproveitamento da biomassa disponível de forma dispersada por várias regiões. A idéia do modelo proposto é que o processamento da biomassa, atualmente centralizado em grandes plantas industriais, seja dividido em duas ou três etapas.

A Figura 24 apresenta um esquema do padrão atual de produção, onde cada local de produção, em geral centralizado em grandes produções de monocultura, envia a biomassa para uma grande usina que, após o processamento, transportará o produto final pronto para ser comercializável.

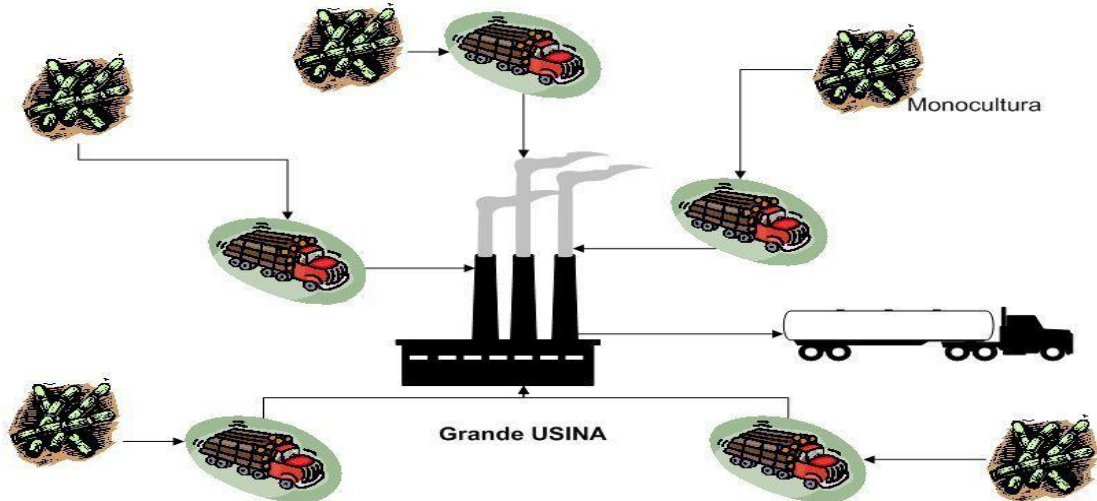


Figura 24: Estrutura do padrão atual de produção.

No modelo proposto, a chamada Biorrefinaria Primária, ou etapa descentralizada, deve ser implementada no local de disponibilidade de biomassa e a utilizaria, após a colheita, separação e pré-tratamento, para uma separação primária, obtendo produtos primários e intermediários. Os produtos primários podem ser diretamente comerciáveis, enquanto os produtos intermediários de várias unidades primárias descentralizadas podem ser transportados a uma unidade regional para um pré-tratamento, conversão primária e passando a seguir pela separação secundária, obtendo produtos finais comerciáveis e outra gama de produtos intermediários, comerciáveis após uma especificação na terceira etapa, ou etapa centralizada, conforme esquematizado na Figura 25.

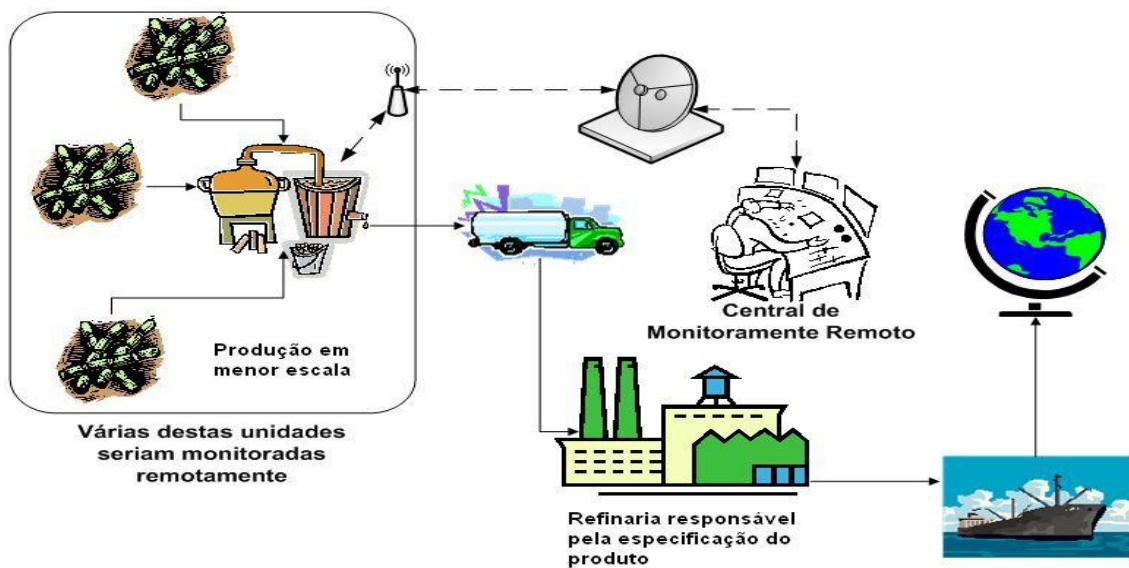


Figura 25: Estrutura do modelo proposto de produção.

Esse modelo é uma alternativa à centralização de produções, com redução da escala de produção dos compostos intermediários, utiliza biomassas disponíveis regionalmente, integra sistemas de produção de alimentos, produtos químicos, materiais e energia, potencializando os recursos regionais, além de reduzir custos com logística. Outras vantagens oriundas da redução da escala é a agregação de valor, diversificação da produção, menor impacto ambiental e melhora da distribuição da renda.

Para uma análise global de viabilidade econômica das etapas centralizadas e descentralizadas sugere-se a metodologia clássica de Peters e Timmerhaus (1991).

3.3.1. Avaliação Global de Viabilidade Econômica

Para a avaliação econômica do processo pode-se utilizar a planilha desenvolvida por Peters e Timmerhaus (1991), onde, para o cálculo do custo de investimento, o principal dado a ser fornecido é o custo dos equipamentos utilizados.

Para determinar-se o tempo de retorno de investimento, precisa-se ter em mente alguns conceitos:

- a) o capital fixo de investimento (FCI) é definido como a soma dos custos fixos e dos custos variáveis do projeto;
- b) os custos fixos são aqueles relacionados aos equipamentos (compra e instalação), com todos os auxiliares para a completa operação do processo. Representam a soma dos custos diretos e indiretos;
- c) os custos variáveis consistem no capital investido com a aquisição de matérias-primas, e consumo de utilidades.

Como estimativa de custos fixos e variáveis totais do projeto, pode-se tomar como base a planilha desenvolvida por Peters e Timmerhaus (1991), na qual se encontram as faixas de distribuição percentual dos componentes dos custos diretos e indiretos de acordo com o tipo de processo em análise. A partir desta planilha obtêm-se também o capital de trabalho (WC), o qual está relacionado com quantidade de horas-homem, e o capital total investido (TCI), que vem a ser a soma do capital de trabalho com o capital fixo do investimento. Nessa tabela também se aproximam os valores de faturamento bruto e os custos de trabalho (matéria-prima e mão-de-obra).

Fornecendo-se os dados de equipamentos e matéria-prima, os valores de *Payback*, retorno do investimento e retorno líquido do processo são calculados, considerando-se a depreciação dos equipamentos.

A planilha também permite obter o ponto de equilíbrio da planta e a lucratividade após *Start up* do processo.

Com essa análise, pode ser aproximada a capacidade de cada unidade descentralizada, o número de unidades que uma unidade regional deverá atender na especificação do produto e sua localização para que essa integração entre as etapas seja viável.

Capítulo 4

Estudo de Caso: Biorrefinarias a Partir de Microalgas

A combinação dos benefícios pelo uso das microalgas na produção de biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado, com elevado potencial de sustentabilidade, a fixação de CO₂, a produção de bio-hidrogênio, a possibilidade de biotratamento de águas residuais e de empregar águas marinhas como meio de crescimento, dentre as demais vantagens, apontam para seu grande potencial de aplicação. Esse é o motivo pelo qual se optou pelo uso das microalgas como matéria-prima do modelo proposto de biorrefinaria, sendo necessário, porém, determinar a melhor forma para se efetuar a captura de CO₂, associada a uma utilização eficiente da biomassa gerada.

4.1. Cenários de Produção

Como fonte de CO₂ para o crescimento das microalgas, propõe-se a utilização das emissões de chaminés industriais, sendo também possível utilizar aquele proveniente de dornas de fermentação. Assim, o CO₂ emitido pode ser canalizado e redirecionado da chaminé para o borbulhamento em tanques de cultivo de microalgas. Além de fornecer o CO₂ essencial ao crescimento das microalgas, esse borbulhamento também terá impacto na recirculação da água do tanque, diminuindo custo com bombas para essa finalidade. Como essas emissões são feitas de forma descentralizada e em diferentes magnitudes de taxas, o cultivo de microalgas também será descentralizado, justificando a proposta de um modelo de biorrefinaria com estrutura descentralizada.

Com o intuito de analisar a viabilidade do modelo proposto, sugerem-se três diferentes cenários de taxas de emissões de CO₂.

Optou-se como primeiro cenário (C_A) os dados de projeto da empresa MPX Energia, que desde o segundo semestre de 2009 colocou em andamento um projeto no setor elétrico, e cuja experiência será realizada na termelétrica de Pecém I, no Ceará. Em fase de obras, a

usina tem previsão para entrar em operação a partir de 2011 e deverá consumir 1,5 milhão de toneladas por ano de carvão mineral, importado da Colômbia. Esse montante de carvão, quando queimado, jogará por ano na atmosfera o equivalente a cerca de 800 mil toneladas de CO₂. Na tentativa de minimizar o dano ambiental, no primeiro ano, a MPX lançará mão da área de 1 ha para a produção de microalgas. Neste período, serão analisadas quais cepas são mais propícias para a absorção do carbono, dadas as condições específicas de uma termelétrica, já que este é um efluente que tem um pH muito ácido. Se a experiência progredir, a empresa planeja trabalhar com lâminas d'água de 25 ha já no segundo ano e 100 ha no início de operação de Pecém I. Segundo Paulo Monteiro, diretor de Operações de Novos Negócios e Meio Ambiente da MPX, a absorção de 10% do CO₂ já justificaria a implantação do projeto, porém medidas complementares, como o reflorestamento, são necessárias (BIODIESELBR, 2009b).

O segundo cenário (C_B) baseia-se nos dados de emissões diretas de CO₂ da Usina Presidente Médici da Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE), em Candiota (RS), divulgados em seu relatório de sustentabilidade de ano base 2008. A termelétrica é responsável pela emissão direta de 1.290.916 toneladas por ano de CO₂ para a atmosfera. A CGTEE também busca aprofundar e desenvolver pesquisas com foco em microrganismos, em especial as microalgas, que sejam usados para a redução do impacto ambiental causados pelas emissões de CO₂ (CGTEE, 2009).

O terceiro cenário (C_C) utiliza os dados de emissões da unidade da Bunge Fertilizantes localizada em Rio Grande (RS), publicados em seu relatório de sustentabilidade do ano base de 2007. Segundo o relatório essa a unidade, que é responsável pela produção e mistura de fertilizantes, emite o equivalente a 193.725,43 toneladas de CO₂ por ano (BUNGE, 2008). Nas publicações da empresa não são relatados projetos que utilizem microrganismos para a redução do impacto ambiental.

A Tabela 26 apresenta os dados para os três cenários de emissão de CO₂.

Tabela 26: Cenários de emissão direta de CO₂.

Cenário	Indústria	Emissões diretas de CO₂ (t/ano)
C_A	MPX Energia	800.000,00
C_B	CGTEE Usina Presidente Médici	1.290.916, 00
C_C	Bunge Fertilizantes	193.725, 43

Um modelo de recuperação de CO₂ a partir de gases de chaminés para redirecionamento a tanques de cultivo de microalgas foi desenvolvido (KADAM, 1997), sendo o projeto básico baseado em emissões típicas de termelétricas, com potências de 50 e 500 MW, e com eficiência de recuperação de 86,60% ao ano. O custo operacional estimado do processo, incluindo a extração de monoetanolamina (MEA), compressão a 1500 psi, desidratação, transporte até os tanques, sendo assumida uma distância de 100 km, com

fornecimento de aproximadamente 100% do CO₂ recuperado aos tanques, foi estimado em \$40,50 e \$57,10 por tonelada de CO₂ redirecionado, para as plantas de 500 e 50 MW, respectivamente. O caso da planta de 50 MW representa tanto uma planta muito pequena, como uma pequena corrente de uma chaminé de uma grande planta. O modelo também avaliou a eficácia do uso direto dos gases das chaminés, no entanto, essa opção apresentou custos de 40% mais caros do que o processo MEA.

O processo MEA já tem sido usado como tecnologia para recuperação de CO₂ com baixas pressões dos gases. O fluxograma do processo MEA é apresentado na Figura 26.

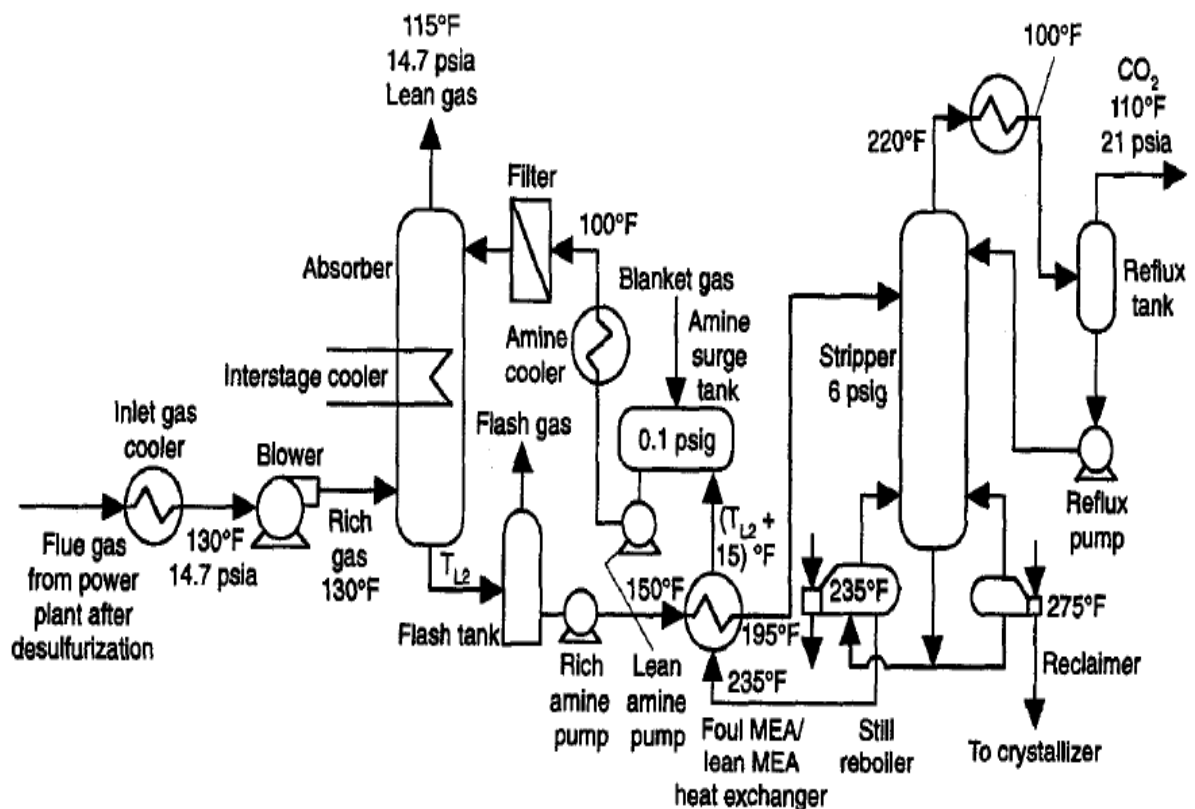


Figura 26: Fluxograma do Processo MEA.

Baseado em: *Power plant flue gas as a source of CO₂ for microalgae cultivation* (KADAM, 1997).

Para a estimativa dos custos operacionais do projeto considerou-se que os sistemas de cultivo de microalgas não estavam adjacentes às plantas com emissão de CO₂, mas sim, a uma distância de 100 km. A etapa de transporte equivale a aproximadamente 8% dos custos operacionais do processo MEA e pode chegar a 20% desses custos para o processo de bombeamento direto das chaminés (KADAM, 1997). Esses dados demonstram uma das vantagens das produções de microalgas descentralizadas e localizadas em complexos adjacentes às unidades de emissões de CO₂, impactando diretamente na redução dos custos do processo.

Outro modelo é um processo que recupera CO₂ com alta pureza a partir de gases de chaminé, utilizando membranas. Uma corrente de CO₂ e O₂ é emitida como produto, sendo

que o O₂ pode ser reciclado para enriquecer a corrente de gás que entra no concentrador da membrana. Os estudos econômicos preliminares se mostraram favoráveis, obtendo um custo operacional de US\$21,00 por tonelada de CO₂ recuperado (WALKE, ATKINSON *et al.*, 1988). Essa estimativa de custo aproxima-se da obtida para outro modelo mais recente, que prevê um custo operacional de US\$16,00 a US\$22,00 por tonelada de CO₂ recuperada (IIJIMA, KAMIJO *et al.*, 2003).

No entanto, o custo operacional estimado para esses modelos, com as tecnologias disponíveis na época, já foi superado pelo emprego de novas e mais baratas tecnologias e alguns autores já considerarem que este processo esteja disponível a baixos, ou nenhum custo (CHISTI, 2007), porém, se faz necessário analisar vários parâmetros que afetam sensivelmente essa estimativa. Atualmente pode ser assumido o custo operacional de US\$1,00 por tonelada de CO₂ recuperado, incluindo as etapas de coleta e redirecionamento de CO₂ para os tanques, com uma eficiência de 99% na recuperação do CO₂.

Os custos de implementação desses processos podem flutuar de acordo com o dimensionamento dos equipamentos como compressores e tubulação, os quais são projetados de acordo com as características das emissões de cada chaminé.

Para aproximar a produção anual de biomassa proveniente de microalgas para esses cenários, primeiramente é necessário definir a reação de síntese das microalgas.

4.1.1. Eficiência de Absorção

Difícilmente chega-se a uma eficiência total de absorção dos gases emitidos. Para a emissão considerada em C_A, a absorção de 10% do CO₂ já justificaria a implantação do projeto, conforme declarado pelo executivo da empresa. Em uma usina americana, para geração de 750 MW (semelhante à brasileira) o cultivo de microalgas é através de fotobiorreatores, e a eficiência de absorção de CO₂ é de 40% (BIODIESELBR, 2009b).

Hoje, estudos são direcionados em busca de melhores técnicas que na prática conduzam a um desempenho de absorção de CO₂ superior aos 40%. Porém, caso não seja estudada a tecnologia a ser utilizada para que o CO₂ ofertado possa ser absorvido pela microalga com a maior eficiência possível, o aproveitamento do mesmo não irá ultrapassar 3% (BIODIESELBR, 2009b).

4.1.2. Produção Anual

Considerando-se que para cada um dos três cenários, com uma eficiência de recuperação de 99% do CO₂ emitido das chaminés, e uma eficiência de absorção de 40% para o crescimento das microalgas, consiga-se produzir a biomassa de microalgas, sem as restrições dos sistemas de produção. A Tabela 27 mostra o potencial de produção para cada um dos cenários.

Tabela 27: Potencial de produção de biomassa para os três cenários.

Cenário	Emissão de CO ₂ (t/ano)	Recuperação de CO ₂ (t/ano)	Custo de Recuperação de CO ₂ (US\$/ano)	Produção de Biomassa (t/ano)
C _A	800.000,00	792.000,00	792.000,00	168.192,00
C _B	1.290.916,00	1.278.006,84	1.278.006,84	271.402,18
C _C	193.725,43	191.788,18	191.788,18	40.728,83

Verifica-se o grande potencial de produção para cada um dos três cenários propostos. Sabe-se, porém, que a eficiência de produção está associada ao sistema de cultivo de microalgas. Assim, deve ser analisado qual o sistema de produção de microalgas, dentre os atualmente existentes, que tem melhor rendimento em biomassa por área instalada e seus custos de implementação e operacionais. Com isso, poderá ser analisada qual a magnitude de emissão de CO₂ que viabiliza a implementação de unidades de cultivo de microalgas.

4.1.3. Sistemas de Produção de Microalgas

As microalgas podem ser cultivadas em um grande número de sistemas. Para pequenas escalas ou de laboratório, o cultivo pode ser feito em pequenos fotobiorreatores com iluminação interna, ou tanques de água. Para o cultivo de escalas maiores as microalgas podem crescer tanto em sistemas de cultura abertos, nos chamados tanques de recirculação, que podem ser categorizados em sistemas com água natural (lagos, lagoas e lagoas) e lagoas, ou recipientes artificiais, quanto em sistemas fechados, nos chamados fotobiorreatores. Esses sistemas serão discutidos a seguir.

4.1.3.1. Tanques de Recirculação

Os tanques de recirculação, como mostrado na Figura 27, são canais rasos aonde as microalgas podem ser cultivadas. Os tanques são tipicamente estruturados em forma de canais fechados de recirculação, com 0,3 m de profundidade, construídos em concreto, terra compactada, podendo ser alinhado com plástico. A agitação e a recirculação são produzidas por pás rotativas, inseridas no meio do canal, que guiam o fluxo ao redor do canal de recirculação, e são mantidas sempre operando para evitar a sedimentação (CHISTI, 2007).

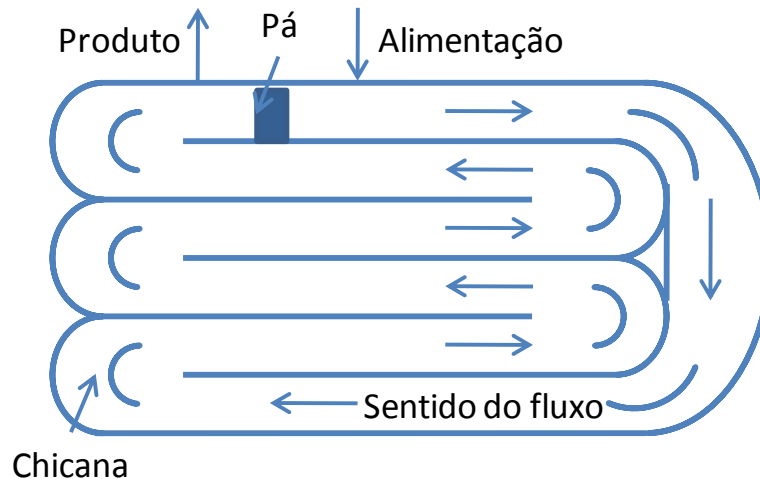
Durante o período de sol, a cultura é continuamente alimentada em frente às pás rotativas, onde o fluxo começa. A biomassa é continuamente coletada atrás das pás rotativas, quanto completa uma volta completa no tanque de recirculação (CHISTI, 2007).

A tecnologia de produção de microalgas em tal tipo de tanque é antiga, datada de 1950. Sua dimensão é variável, havendo relatos de até 440.000 m² para produção de algas para alimentação (SPOLAORE, JOANNIS-CASSAN *et al.*, 2006).

Nos tanques, a refrigeração é feita pela evaporação de água, que geralmente é significativa. Outra grande limitação é a perda de gás carbônico para atmosfera, fazendo que

tais canais tenham baixa eficiência no aproveitamento do gás. A concentração do inóculo geralmente é baixa, devido à pobre agitação e a incapacidade de manutenção de zonas escuras. Outra desvantagem é o risco de contaminação com microalgas e microorganismos não desejados. A vantagem de seu uso é que tem menor custo de construção e operação do que os fotobiorreatores, porém, com uma produtividade menor, quando comparada com a produtividade dos fotobiorreatores.

Figura 27: Esquema da vista aérea de um tanque de recirculação



Baseado em: *Biodiesel from microalgae* (CHISTI, 2007).

4.1.3.2. Fotobiorreatores

Fotobiorreatores são tipos diferentes de tanques, ou sistemas fechados, nos quais as microalgas são cultivadas em uma série de tubos transparentes, responsável por coletar a luz solar para fotossíntese (CHISTI, 2008). Ao contrário dos tanques de recirculação, os fotobiorreatores permitem essencialmente um tipo de cultura de microalgas, por períodos prolongados de culturas contínuas, e é um dos mais satisfatórios sistemas para culturas ao ar livre, sendo a maioria construída com tubos de vidro ou plástico.

Os tubos, geralmente feitos de vidro ou plástico, formam o sistema de coletor de luz solar, no interior dos quais uma solução de microalgas é circulada, advindas de um reservatório, onde o ar (contendo CO_2) é alimentado, conforme pode ser visto na Figura 28. A alimentação é mantida constante, durante os períodos de sol. Subsequentemente à passagem pelos tubos, parte do inóculo é removido como produto e o restante recirculado à coluna de separação de gás. Água, CO_2 e os nutrientes necessários são providos de forma controlada, enquanto oxigênio tem que ser removido.

Os tubos coletores de luminosidade são orientados de forma a maximizar a captação de luz solar, no sentido norte-sul, e têm 0,10m ou menos em diâmetro, sendo esse diâmetro limitado para que a luz penetre profundamente na cultura, assegurando uma elevada produtividade do fotobiorreator (CHISTI, 2007). Além disso, uma série de tubos é disposta verticalmente (como um portão) a fim de aumentar área de captura solar.

Duas variáveis são importantes no controle de fotobiorreatores: pH e temperatura. O projeto do tamanho dos tubos deve ser feito baseado nestes fatores, devido ao aumento da temperatura, causado pelo sol, e o aumento do pH, devido ao consumo do CO_2 .

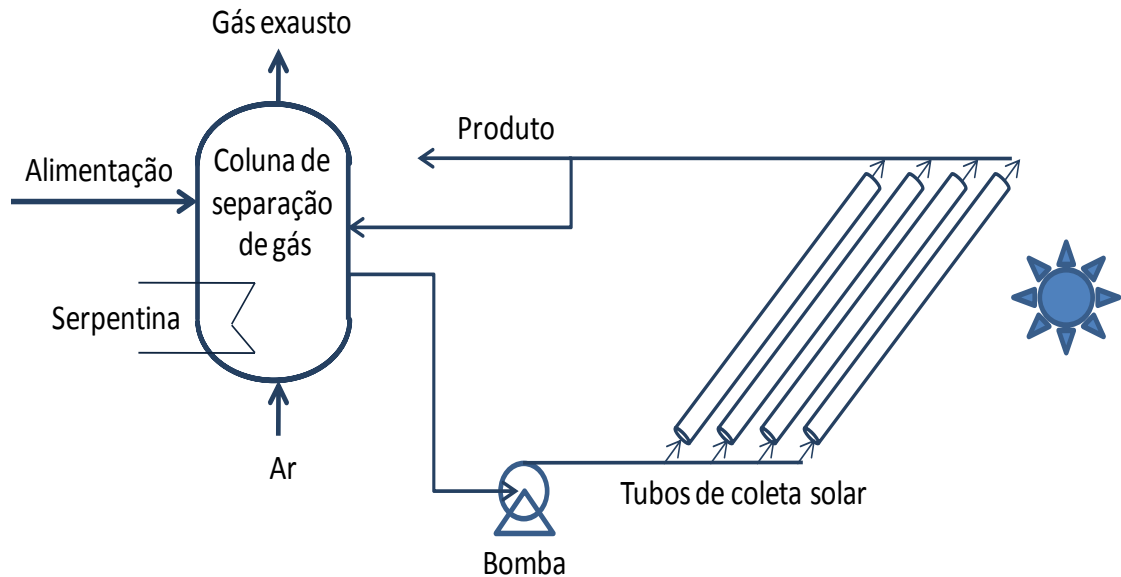


Figura 28: Esquema de fotobiorreator com passagem horizontal em tubos paralelos. Baseado em: *Biodiesel from microalgae* (CHISTI, 2007).

Uma variação deste tipo de arranjo é feita pela disposição dos tubos paralelamente, porém em plano perpendicular ao chão, para aumentar o número de tubos em uma dada área. Esse tipo de arranjo é chamado de “cerca” e está esquematizado na Figura 29.

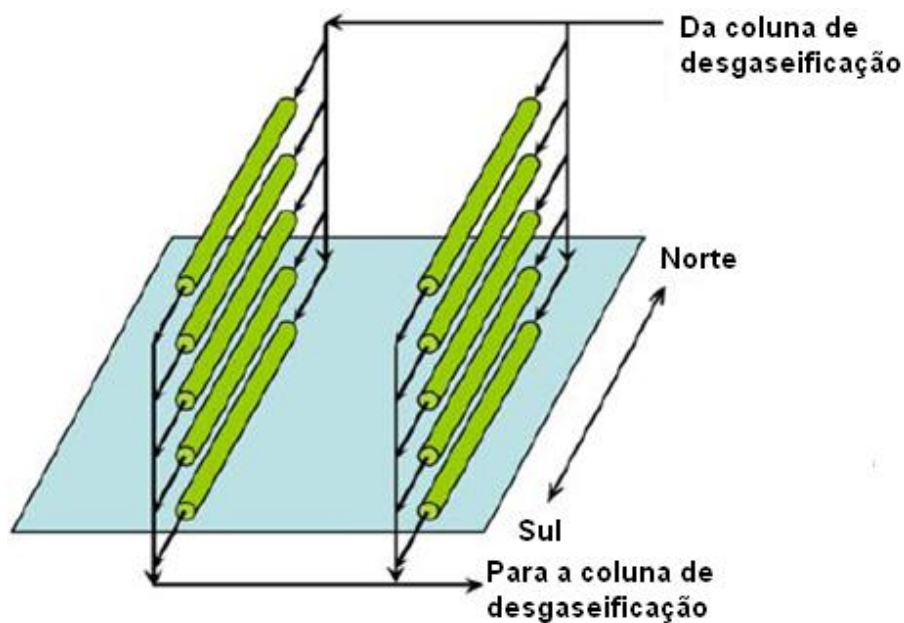


Figura 29: Esquema fotobiorreator com arranjo de tubos em “cerca”. Baseado em: *Biodiesel from microalgae* (CHISTI, 2007).

Os tubos também podem ser feitos de plástico flexível, enrolados em uma armação para formar um fotobiorreator tubular com estrutura helicoidal (AMIN, 2009), como mostrado na Figura 30.



Figura 30: Esquema fotobiorreator com arranjo helicoidal dos tubos.

Baseado em: *Biodiesel from microalgae* (CHISTI, 2007).

O chão abaixo dos coletores é sempre pintado de branco ou recoberto com algum material branco para aumentar a refletância. A iluminação artificial é tecnicamente possível, porém aumenta os custos do processo, quanto comparado com a operação com luminosidade natural (CHISTI, 2007).

A sedimentação da biomassa é prevenida gerando-se um fluxo com turbulência com bombas mecânicas ou de ar. As bombas mecânicas, apesar de serem fáceis de projetar, instalar e operar podem danificar a biomassa. Bombas de ar têm sido empregadas com sucesso, sendo projetadas através dos mesmos métodos que originalmente foram desenvolvidos para projetar reatores convencionais com injeção de ar (CHISTI, 2007).

Sabe-se que a fotossíntese gera oxigênio. A geração máxima de O₂ alcançada por minuto em um típico fotobiorreator tubular pode chegar a 10 g de O₂ m⁻³ (CHISTI, 2007). Entretanto, elevados níveis de O₂ dissolvido podem inibir a fotossíntese, além disso, a elevada concentração de O₂ dissolvido, combinada com intensa luz solar, danifica as células das microalgas (MOLINA GRIMA, FERNÁNDEZ *et al.*, 2001). Oxigênio não pode ser removido de dentro dos tubos do fotobiorreator. Isso limita o comprimento máximo do tubo, antes que uma remoção de O₂ se torne necessária. A cultura deve, periodicamente, retornar à área de desgaseificação, conforme mostrado na Figura 28, que é borbilhada com ar para remover o O₂ acumulado. Por ser uma zona pobremente iluminada, quando comparada aos tubos coletores, o volume da zona de desgaseificação deve ser mantido pequeno em relação ao volume total do coletor de luminosidade.

Tipicamente, o comprimento total de um tubo não deve ultrapassar 80m (MOLINA GRIMA, FERNÁNDEZ *et al.*, 2001), mas o comprimento exato deve ser avaliado de acordo com uma série de fatores, incluindo a concentração de biomassa, luminosidade, taxa de produção e concentração do O₂ entrando no tubo.

Ao longo do comprimento dos tubos do fotobiorreator há um aumento do valor de pH por causa do consumo de CO₂, assim, deve haver alimentação de CO₂ na zona de desgaseificação, como forma de controlar o pH. Pontos adicionais de injeção de CO₂ podem ser necessários ao longo do comprimento dos tubos, para prevenir a limitação de carbono e excessivo aumento no pH (MOLINA GRIMA, FERNÁNDEZ *et al.*, 2001).

Os fotobiorreatores requerem resfriamento durante as horas do dia, sendo também útil o controle da temperatura durante a noite, diminuindo a temperatura para evitar a perda de biomassa pela respiração. Esse controle pode ser feito com custos reduzidos utilizando um trocador de calor, localizado na coluna de desgaseificação (MOLINA GRIMA, FERNÁNDEZ *et al.*, 2001).

Deve-se levar em conta que, além dos critérios relatados anteriormente, a otimização dos sistemas deve ser feita em função da espécie em particular do microrganismo, uma vez que as características fisiológicas e de crescimento irão determinar o desempenho dos sistemas.

Neste sentido, além das configurações de fotobiorreatores citadas, varias outras vêm sendo propostas, o que inclui geometria retangular, tubular, cônica e esférica (STEWART e HESSAMI, 2005).

4.1.4.Comparativo entre Tanques de Recirculação e Fotobiorreatores

A Tabela 28 apresenta um comparativo entre a produtividade anual por hectare cultivado para os dois sistemas de produção de microalgas e de algumas das principais culturas brasileiras, para o ano base de 2009, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2010).

Tabela 28: Comparativo de produtividade anual por hectare para diferentes culturas.

Cultura	Produtividade (t/ha ano)
Cana-de-açúcar	81,30
Arroz	5,5
Mandioca	40,07
Milho	4,2
Soja	1,7
Microalgas (cultivo em tanques de recirculação)	50-60
Microalgas (cultivo em fotobiorreatores)	150-263

A Tabela 29 apresenta um comparativo entre diversos aspectos dos tanques de recirculação e fotobiorreatores.

Tabela 29: Comparativo entre os dois principais sistemas de produção de microalgas.

Parâmetro	Tanque de recirculação	Fotobiorreator
Espaço requerido	Alto	Baixo
Perda de água	Muito Alta, podendo causar precipitação salina	Baixa
Perda de CO₂	Alta, dependendo da profundidade do tanque	Baixa
Concentração de O₂	Normalmente suficientemente baixa por causa da contínua saída de gases	O ₂ deve ser removido para prevenir inibição da fotossíntese e danos foto-oxidativos
Limpeza	Desnecessária	Necessária
Temperatura	Variável	Controlada
Risco de Contaminação	Alto	Baixo
Qualidade da biomassa	Alta variabilidade	Baixa variabilidade
Concentração de biomassa	Baixa, entre 0,1 e 0,5 g/l	Alta, entre 2 e 8 g/l
Flexibilidade de produção	Possível apenas para poucas espécies, com difícil troca de culturas	Alta, inclusive é possível a troca de culturas

Parâmetro	Tanque de recirculação	Fotobiorreator
Controle do processo	Limitado (fluxo, agitação, temperatura apenas pela profundidade do tanque)	Possível com algumas restrições
Dependência do clima	Alta (intensidade luminosa, temperatura e chuvas)	Média (intensidade luminosa, requerido resfriamento)
Partida	4-8 semanas	2-4 semanas
Custo de implantação	Alto (US\$ 100.000 por hectare)	Muito Alto (US\$ 1.000.000 por hectare, fotobiorreator sistema de suporte)
Custo de colheita	Alto (devido à baixa concentração, dependendo da espécie)	Baixo (devido à alta concentração de biomassa e melhor controle sobre as espécies e condições)
Atuais aplicações comerciais	5000 t de biomassa por ano	Limitado a processos para componentes de alto valor agregado ou algas utilizadas para alimentação e cosméticos

Modificado de: Micro and Macro-Algae: Utility for Industrial Applications (CARLSSON, BEILEN et al., 2007).

Um comparativo recentemente publicado (CHISTI, 2007) corrobora as vantagens da produção de microalgas em fotobiorreatores, em detrimento aos tanques de recirculação. A Tabela 30 compara os métodos de produção de biomassa de microalgas para os dois tipos de sistemas. Essa comparação tem como base de cálculo a produção de 100 t de biomassa para os dois sistemas. Considera-se que os dois sistemas absorvem quantidades idênticas de CO₂, desprezando-se as quantidades perdidas para a atmosfera. Os métodos de produção são comparados para combinações ótimas de produtividade e concentração de biomassa que já foram relatadas para os dois tipos de sistemas.

A produtividade volumétrica de fotobiorreatores é 13 vezes maior que tanques. Se considerada a produtividade por área, a produtividade no primeiro caso é 100% superior. As necessidades de área também favorecem aos fotobiorreatores, que é aproximadamente 30% inferior, assumindo uma produtividade igual entre os dois equipamentos.

O custo de separação também é uma vantagem dos fotobiorreatores: como o inoculo é 30 vezes mais concentrado que nos tanques de recirculação, a separação da biomassa da água é facilitada (MOLINA GRIMA, BELARBI et al., 2003).

Tabela 30: Comparação entre fotobiorreatores e tanques de recirculação.

Variável	Fotobiorreator	Tanque de Recirculação
Produção anual de biomassa (kg)	100.000	100.000
Produtividade volumétrica (kg/m³. dia)	1,535	0,117
Produtividade por área (kg/m². dia)	0,048 ^a	0,035 ^b
	0,072 ^c	
Concentração de biomassa (kg/m³)	4	0,14
Taxa de diluição (1/dia)	0,384	0.250
Área requerida (m²)	5.681	7.828
Rendimento de óleo (m³/ha)	136,9 ^d	99,4 ^d
	58,7 ^e	42,6 ^e
Consumo anual de CO₂ (kg)	188.356	188.356
Geometria do sistema	132 unidades de tubos de 80 m, com 0,06 m de diâmetro, em paralelo	978m ² /tanque com 12 m de largura, 82 m de comprimento e 0,30 m de profundidade
Números de sistemas	6	8

Baseado em: *Biodiesel from Microalgae* (CHISTI, 2007).

^a Baseado na área do estabelecimento, ^b baseado na área do tanque, ^c baseado na área projetada dos tubos do fotobiorreator, ^d baseado em 70% em peso de óleo na biomassa, ^e baseado em 30% em peso de óleo na biomassa.

Para as implementações detalhadas na Tabela 30, o custo estimado de produção para cada quilograma de biomassa de microalgas é US\$2,95 e US\$3,80 para fotobiorreatores e tanques de recirculação, respectivamente. Esses valores não contabilizam os custos do fornecimento do CO₂. A metodologia utilizada para estimar estes custos foi previamente descrita (MOLINA GRIMA, BELARBI *et al.*, 2003). Se a capacidade anual de produção de biomassa ultrapassar 10.000 toneladas, os custos de produção por quilograma reduzem para US\$0,47 e US\$0,60, para fotobiorreatores e tanques de recirculação, respectivamente, por causa da escala econômica (CHISTI, 2007).

Os custos de produção e área requerida para a etapa de cultivo de microalgas podem ser aproximados conforme apresenta a Tabela 31, considerando os seguintes aspectos:

- a) recuperação de 99% do CO₂;
- b) custo de US\$1,00 por tonelada recuperada;
- c) eficiência de absorção de 40% para microalgas;
- d) teor de 90% de umidade nas microalgas;
- e) produtividades máximas encontradas na literatura de 60 e 263 t/ha para os sistemas de tanques de recirculação (SIALVE, BERNET *et al.*, 2009) e para fotobiorreatores (CHISTI, 2007), respectivamente;
- f) custos de produção de microalgas para a devida escala econômica, aproximados por Chisti (2007).

Tabela 31: Custos de obtenção e área requerida para obtenção de microalgas para cada um dos três cenários.

Variáveis	Cenários	Fotobiorreatores	Tanques de Recirculação
Produção anual de biomassa (t base seca)	C _A		16.819,20
	C _B		27.140,22
	C _C		4.072,88
Produtividade de biomassa (t base seca/ ha ano)		263,00	60,00
Área requerida para implementação (ha/ano)	C _A	63,95	280,32
	C _B	103,19	452,34
	C _C	15,49	67,88
Custo de Recuperação de CO₂ (US\$/ano)	C _A		US\$ 792.000,00
	C _B		US\$ 1.278.006,84
	C _C		US\$ 191.788,18
Custo de Produção de microalga (US\$/ano)	C _A	US\$ 7.905,02	US\$ 10.091,52
	C _B	US\$ 12.755,90	US\$ 16.284,13
	C _C	US\$ 12.015,01	US\$ 15.476,96
Custo total de Produção de microalga (US\$/ano)	C _A	US\$ 799.905,02	US\$ 802.091,52
	C _B	US\$ 1.290.762,74	US\$ 1.294.290,97
	C _C	US\$ 203.803,18	US\$ 207.265,13

Analisando a proposta do uso de microalgas para a tentativa de minimizar o dano ambiental do C_A , que lançará o equivalente a cerca de 800 mil toneladas de CO_2 , na atmosfera, trabalhando com 100 ha de cultivo de microalgas, com os dados apresentados na Tabela 30 percebe-se claramente se os sistemas de produção forem os tanques de recirculação essa área é tecnicamente insuficiente para se absorver o CO_2 recuperado, o que não impede da mesma ampliar sua área de cultivo na tentativa de reduzir o dano ambiental, entretanto, se forem utilizados sistemas eficientes de fotobiorreatores, é tecnicamente possível essa absorção.

Porém, considera-se que a implementação para produção de microalgas seja viável até uma área de 20 ha de cultivo, sendo praticamente inviável o controle e manutenção dos sistemas de produção em áreas superiores a essa. Além disso, áreas maiores de cultivo recairiam no problema da monocultura e na concorrência com a produção de alimentos. Assim, para as características dos sistemas de produção previamente descritos, o melhor cenário com potencial de implementação está apresentado na Tabela 32.

Tabela 32: Cenário com potencial de implementação do modelo proposto.

	Fotobiorreatores	Tanques de recirculação
Máxima emissão de CO_2 (t/ano)	250.190,40	57.077,63
CO_2 recuperado da chaminé (t/ano)	247.688,50	56.506,85
CO_2 absorvido pela microalga (t/ano)	99.075,34	22.602,74
Produção de biomassa de microalga (t base seca/ano)	5.260,00	1.200,00

Existem, porém, estudos em andamento referentes a novos sistemas de produção. Sierra *et al.* (2008) propuseram um fotobiorreator de placas planas que visa conciliar a produtividade dos fotobiorreatores tubulares com os baixos custos de investimento inicial dos tanques de recirculação aberto. Este reator é do tipo *airlift*. A Figura 31 ilustra como este biorreator é montado. As paredes são feitas de polipropileno transparente o que confere um baixo investimento inicial a este sistema, porém, ainda não estando documentados os custos totais de implementação e operacionais para este sistema. Pode ser feito o crescimento misto, começando em fotobiorretares tubulares, passando a seguir para o *airlift* e por fim em tanques abertos, mas os resultados da literatura apontam para o reator de placas planas como sendo a solução mais promissora, sendo desta forma, o ponto de partida para os desenvolvimentos em produção de biomassa em pesquisas em trabalhos futuros.

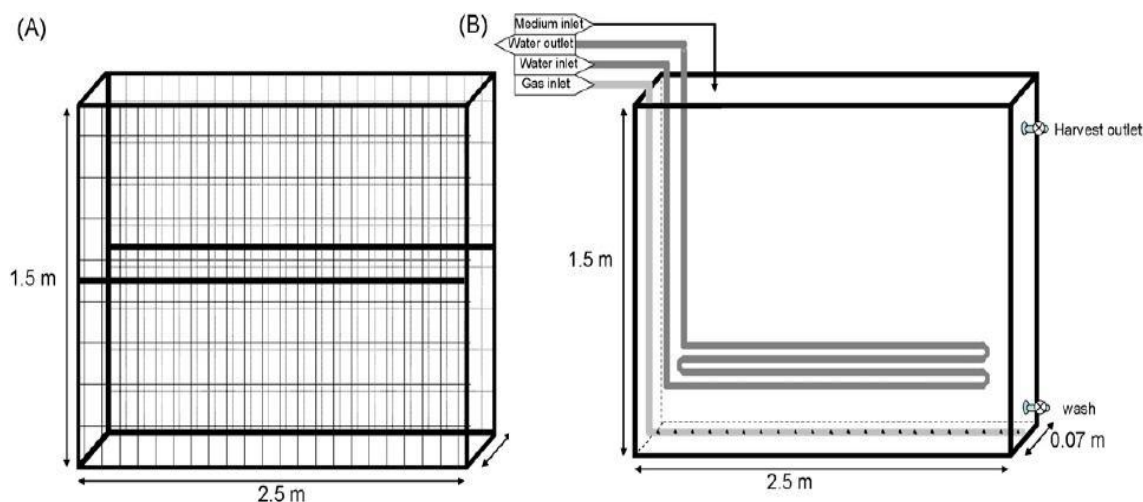


Figura 31: Desenho esquemático do fotobiorreator de placas planas.

Fonte: (SIERRA, ACIÉN *et al.*, 2008).

4.2. Processamento de Microalgas

4.2.1. Colheita de Microalgas

Os custos com a recuperação da biomassa podem ser significativos, visto que a colheita da biomassa pode representar de 20 a 30% dos custos totais da biomassa, sendo os processos convencionais utilizados para colheita de microalgas a filtração, centrifugação, fracionamento de espuma, floculação, filtração por membrana e separação com ultrassom (CARLSSON, BEILEN *et al.*, 2007).

Os custos da recuperação de biomassa em fotobiorreatores são apenas uma fração dos custos da recuperação por tanques de recirculação. Isso se deve ao fato de a concentração típica de biomassa no fotobiorreator ser aproximadamente 30 vezes maior do que a que geralmente é obtida em tanques de recirculação. Além disso, comparando-se com os tanques de recirculação, um volume muito menor tem que ser processado para que seja obtida uma mesma quantidade de biomassa obtida em fotobiorreatores.

Cloreto de ferro e alumínio são floculantes químicos usados para coletar as microalgas. Outro material floculante é quitosana. A colheita através de floculação química é um método que geralmente é muito oneroso para grandes escalas de operação. A interrupção de fornecimento de dióxido de carbono ao sistema com as microalgas pode causar a floculação natural, o que é chamado de autofloculação. As células cultivadas para processos de liquefação podem também ser coletadas através de separação por centrifugação (AMIN, 2009).

4.2.2. Recuperação de Óleo de Microalgas

Os métodos atualmente empregados para se extrair os lipídios são caros. Quando as microalgas são desidratadas, retêm o óleo contido, o qual pode ser extraído por pressurização, podendo também ser extraído com a utilização de benzeno, éter ou hexano. Esse método, combinado com a pressurização a frio, tem a eficiência de extração de mais de 95% do óleo

presente na alga (AMIN, 2009).

Outros métodos para extração do óleo são a extração enzimática e o choque osmótico. A extração enzimática utiliza enzimas para degradar as paredes celulares, o que possibilita facilitar o fracionamento do óleo. O choque osmótico é uma redução súbita da pressão osmótica, isso pode causar uma ruptura das paredes das células em solução. Para o fluido supercrítico, o dióxido de carbono é liquefeito sob pressão e temperatura de forma que o estado de equilíbrio gás e líquido é atingido. Esse fluido liquefeito age como um solvente na extração do óleo (AMIN, 2009).

4.2.3. Rotas Bioquímicas, Termoquímicas e Produtos de Interesse

As reações de conversão energética de biomassa podem ser classificadas como bioquímicas, termoquímicas e combustão direta. As principais rotas a partir de conversão bioquímica são fermentação e transesterificação, enquanto as de conversão termoquímica são gaseificação, pirólise, liquefação e hidrogenação, conforme esquematizado na Figura 32.

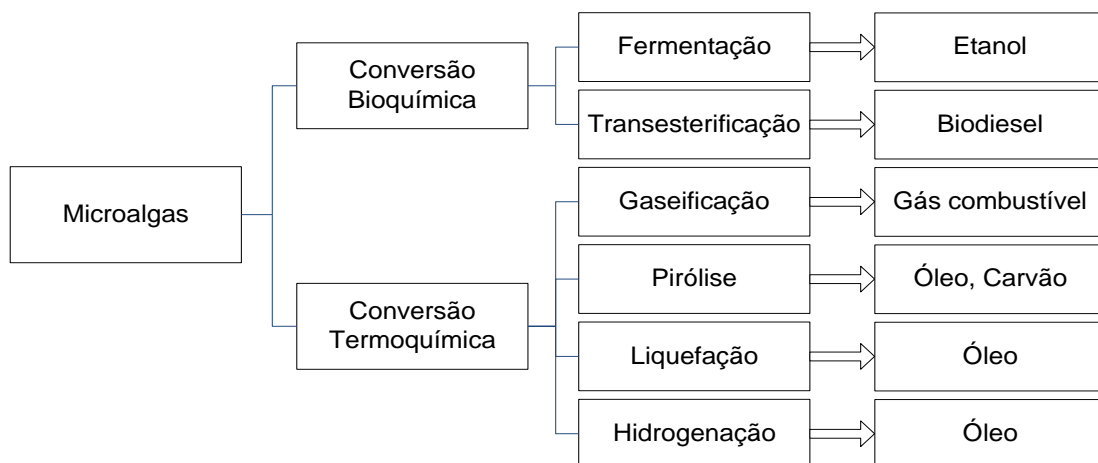


Figura 32: Esquema de processos para conversão energética a partir de microalgas.

Sabe-se que microalgas apresentam elevado teor de umidade em sua composição (de 80 a 90%), assim nem todos os processos de conversão podem ser utilizados. A combustão direta, por exemplo, só é viável a biomassas com teor de umidade abaixo de 50%. Processos de conversão biológicos são mais vantajosos para elevados teores de umidade na biomassa (AMIN, 2009).

A produção de energia tem que ser combinada, por exemplo, com a recuperação de água e nutrientes, além de coprodução de subprodutos de valor agregado, para fazer com que o cultivo e o processamento sejam economicamente viáveis (KAMM e KAMM, 2007). No caso do ciclo do nitrogênio e o fósforo, por exemplo, há redução no uso de fertilizantes e desperdício de nutrientes após a extração dos lipídios contidos nas microalgas. A digestão anaeróbica pode ser uma resposta a este problema, pois esse processo biotecnológico pode mineralizar os resíduos das microalgas que contêm nitrogênio e fósforo orgânicos, resultando em amônia e fosfato que podem ser usados novamente como substrato para as microalgas (SIALVE, BERNET *et al.*, 2009).

A Figura 33 apresenta um esquema do modelo conceitual para produção integrada de biomassa que pode ser adotada para a produção de biocombustíveis a partir de microalgas.

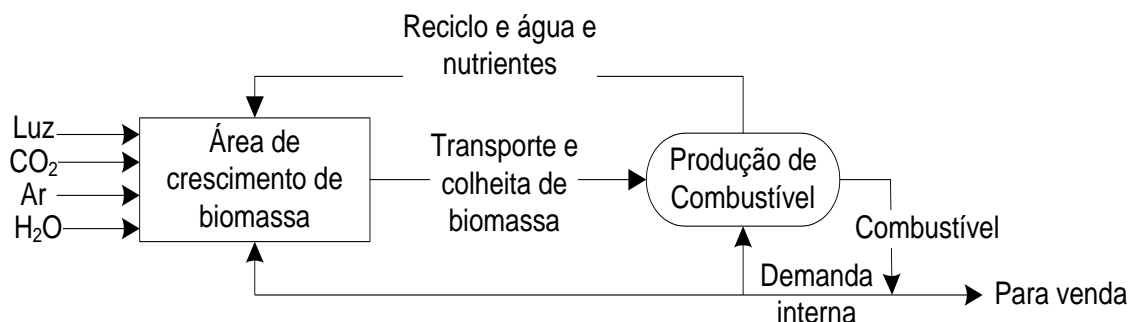


Figura 33: Esquema do modelo conceitual para produção integrada de biomassa.

A viabilidade das principais rotas químicas documentadas na literatura para o processamento da biomassa a partir de microalgas será discutida a seguir.

4.2.3.1. Gaseificação

Gaseificação é a conversão dos hidrocarbonetos presentes na biomassa em gases combustíveis como H_2 , CH_4 , CO_2 e amônia por meio de oxidação parcial com ar, oxigênio e/ou vapor a altas temperaturas, geralmente entre 800 e 900°C. Os gases produzidos têm poder calorífico inferior em torno de 4 a 6 MJ/Nm³, e podem ser diretamente queimados, usados como combustíveis para motores e turbinas, ou ainda, usados como gás de síntese na produção de produtos químicos (AMIN, 2009).

Embora o gás de síntese apresente um menor poder calorífico, quando comparado com o gás natural, ele ainda pode ser usado em plantas com ciclo elétrico de potência com elevada eficiência, ou pode ser usado para produzir diversos produtos, tais como fertilizantes com amônia, derivados de metanol e combustíveis de queima limpa.

A Figura 34 apresenta um fluxograma de um sistema de microalgas para produção de combustíveis a baixas temperaturas de gaseificação catalítica da biomassa.

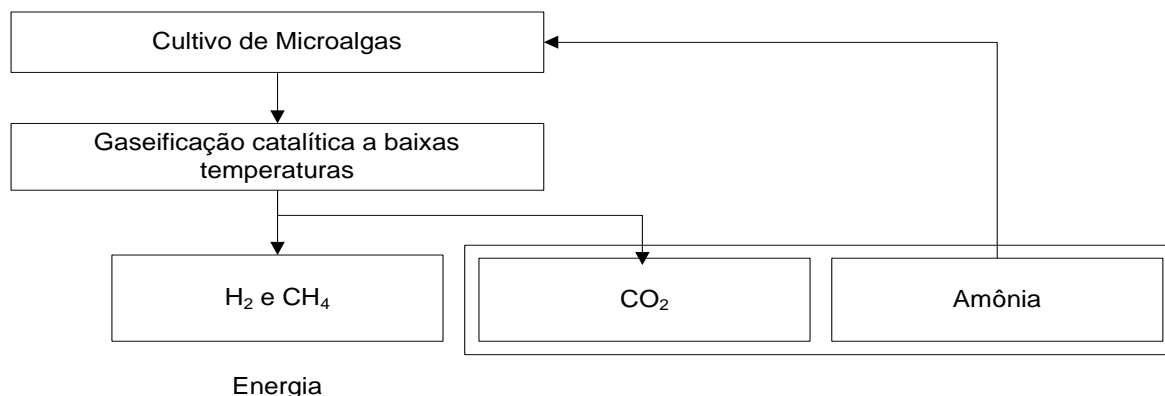


Figura 34: Fluxograma de um sistema de gaseificação catalítica a baixas temperaturas.

Conforme o que já foi discutido anteriormente no Capítulo 2, sobre a seleção de produtos químicos derivados de gás de síntese, hidrogênio e metanol cumprem com a melhor alternativa de prospecção de artigos biobaseados por possibilitar a obtenção de alcoóis simples, aldeídos, alcoóis mistos e líquidos de Fischer-Tropsch a partir da biomassa. Porém, por ser uma rota termoquímica que requer secagem da microalga e posterior processamento a altas temperaturas, esses processos não têm se mostrado economicamente viáveis, tendo também a etapa de limpeza de gás como uma das principais barreiras para a produção econômica de Gás de Síntese a partir da biomassa.

Um sistema de produção de energia que usa microalgas com ciclo de nitrogênio, combinado com gaseificação catalítica a baixas temperaturas da microalga tem sido estudado (MINOWA e SAWAYAMA, 1999). Também tem sido desenvolvido um sistema de gaseificação catalítica de biomassa com alto teor de umidade, sendo que a biomassa é gaseificada diretamente a um gás combustível rico em metano, sem a necessidade de ser seca, além disso, o nitrogênio presente na biomassa pode ser convertido em amônia durante a reação (AMIN, 2009). Porém, esses estudos encontram-se em etapas iniciais, ainda requerendo desenvolvimentos adicionais que viabilizem a utilização da gaseificação de microalgas. Assim, a rota química de gaseificação para as microalgas não será considerada para o modelo proposto.

4.2.3.2. Liquefação

O precipitado derivado da centrifugação das microalgas, com alto teor de umidade, pode ser usado como matéria-prima para a liquefação (FAO, 1997). A liquefação hidrotérmica direta em condições subcríticas da água é uma tecnologia que pode ser empregada para converter biomassa úmida a combustíveis líquidos.

A liquefação é feita em solução alcalina a uma temperatura de aproximadamente 300°C, à pressão de 10MPa, sem hidrogênio e/ou monóxido de carbono (MINOWA, YOKOYAMA *et al.*, 1995).

A liquefação pode ser feita com a utilização de uma autoclave de aço inoxidável, com mistura mecânica. A autoclave é carregada com o precipitado das microalgas, seguido da introdução de nitrogênio para purgar o ar residual. A reação é iniciada com o aquecimento da autoclave a uma temperatura fixa e elevada pressão do nitrogênio. A temperatura é mantida constante por um período de 5 a 60min, sendo em seguida resfriada com a utilização de um ventilador (AMIN, 2009).

A reação é extraída com diclorometano para separar as frações. O extraído do diclorometano é filtrado da mistura da reação, sendo o diclorometano residual em seguida filtrado e evaporado a 35°C, sob reduzida pressão, remanescendo um material viscoso marrom escuro. A fase aquosa resultante depois da extração com diclorometano (fração insolúvel) é lavada com água e filtrada do diclorometano insolúvel (MINOWA, YOKOYAMA *et al.*, 1995).

O resultado da liquefação das microalgas é um óleo pesado, com rendimento de 30 a

44%, com a composição de 73% de carbono, 9% de hidrogênio, 5% de nitrogênio, 13% de oxigênio. O poder calorífico é de 34,7kJ/g, e sua viscosidade é de 860cps (FAO, 1997).

A Figura 35 apresenta o esquema das principais etapas da separação.

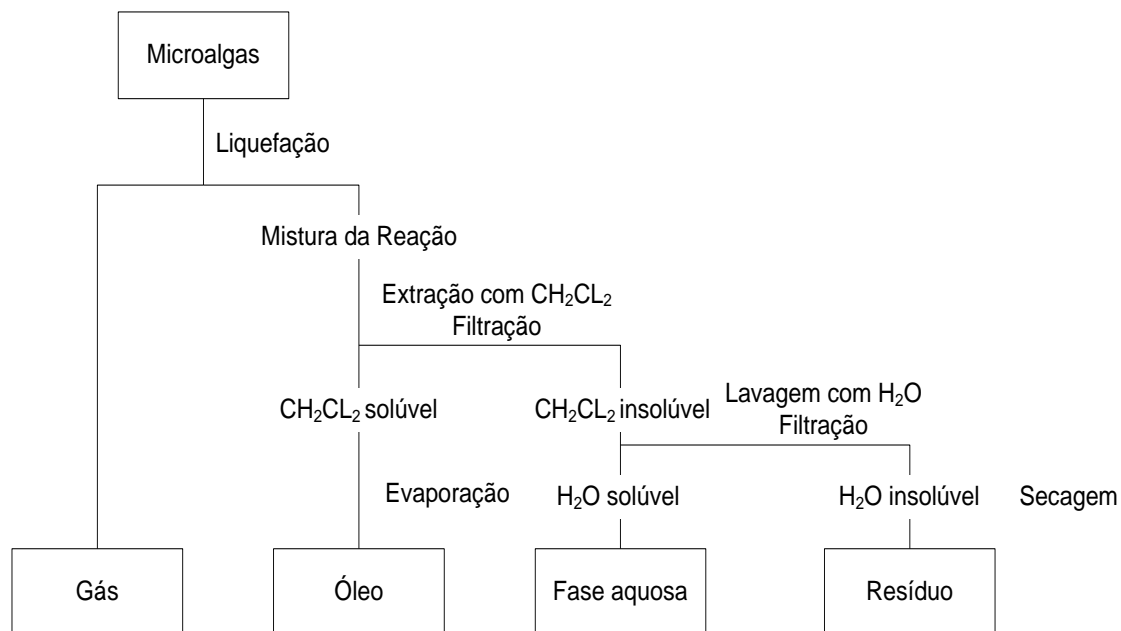


Figura 35: Esquema de separação para liquefação de microalgas.

Baseado em: *Renewable biological systems for alternative sustainable energy production* (FAO, 1997).

Um estudo relatou um rendimento em óleo de aproximadamente 37% (base orgânica) por liquefação hidrotérmica direta a 300°C e 10MPa, a partir de *Dunaliella tertiolecta*, com teor de umidade de 78,4%. O óleo obtido na reação com temperatura de 340°C e tempo de residência de 60 minutos obteve uma viscosidade de 150 a 330 mPas e poder calorífico de 36 kJ/g (MINOWA, YOKOYAMA *et al.*, 1995). Em outro estudo, o óleo recuperado de *Botryococcus braunii*, um rendimento máximo em óleo de 64%, em base seca, foi obtido por liquefação a 300°C, catalisado com carbonato de sódio (AMIN, 2009).

O poder calorífico pode ser calculado de acordo com a equação de Dulong. O gás produzido é composto principalmente de metano e gás carbônico (AMIN, 2009).

Os resultados experimentais desses estudos indicam que óleo pode ser produzido a partir do CO₂ utilizando as microalgas. Porém existem problemas que necessitam ser suplantados para que esta rota seja viável e posta em prática. Um dos problemas é o alto teor de nitrogênio presente no óleo obtido, sendo esse maior que o presente no petróleo, o que pode ser uma fonte potencial de síntese de NO_x no caso da utilização como combustível (FAO, 1997). Outro problema, consequência do primeiro, é a necessidade de tratamento e limpeza do gás para que seja prevenida a formação do NO_x, tornando essa rota muito onerosa (FAO, 1997).

Essas limitações devem ser superadas para a fixação de CO₂ e o uso da microalga na produção de óleo pela rota de liquefação. Assim, a rota química de liquefação também não será considerada para o modelo proposto.

4.2.3.3. Hidrogenação

Hidrogenação é uma reação de redução química que ocorre quando uma molécula é obtida pela adição de hidrogênio (H₂) a uma molécula saturada, que contenha dupla ou tripla ligação, na presença de um catalisador.

A hidrogenação de microalgas é feita com a utilização de autoclave, em condições de altas temperaturas e pressão, na presença de um catalisador e um solvente. É uma operação de três fases, nas quais deve ser estabelecido contato com a fase gasosa (fase do hidrogênio e hidrocarboneto), fase líquida (mistura do solvente e do produto líquido), e fase das partículas sólidas (microalgas e catalisador), para que seja alcançada a conversão da microalga e para promover a transferência de calor e massa (FAO, 1997).

Um reator de leito fluidizado, conforme apresentado na Figura 36, é empregado para operar o processo de três fases. O reagente gasoso é borbulhado no líquido com um dispersor do gás no fundo do reator, e as partículas sólidas, misturadas ao líquido, são alimentadas ao reator. Os reagentes gasosos e sólidos, primeiramente dissolvidos na fase líquida, são difundidos com o reagente líquido no catalisador. Todos os reagentes então reagem na superfície do catalisador (AMIN, 2009).

Os produtos líquidos, partículas sólidas e os materiais que não reagiram são continuamente bombeados para fora, mantendo o nível do líquido constante dentro do reator, e para manter constante a composição da fase líquida. Os produtos gasosos e os materiais que não reagiram ficam no espaço acima da superfície do líquido, saindo através de um tubo de gás (AMIN, 2009).

Microalgas puderam ser experimentalmente convertidas a hidrocarbonetos líquidos a temperaturas entre 400 e 430°C e pressão de operação do hidrogênio varia de 7 a 14 MPa, na presença de molibdênio de cobalto como catalisador (FAO, 1997). O maior rendimento registrado nessas condições foi de 46,7%, em massa da base de microalga alimentada. Além disso, mais de 10% e 34%, em massa, de produtos líquidos e gases ricos em hidrocarbonetos, respectivamente, foram obtidos.

Em geral, maiores temperaturas e tempos de reação aumentam o grau de conversão e rendimento do óleo, sendo que esse rendimento também aumenta proporcionalmente com o máximo aumento da pressão de hidrogênio, em torno de 8,2MPa, e depois estabilizando-se (FAO, 1997).

Outro estudo relatou que a utilização de temperaturas e pressões muito altas catalisou o processo de hidrogenação, resultando em um rendimento próximo a 50% de hidrocarbonetos líquidos (SATIN, 2008).

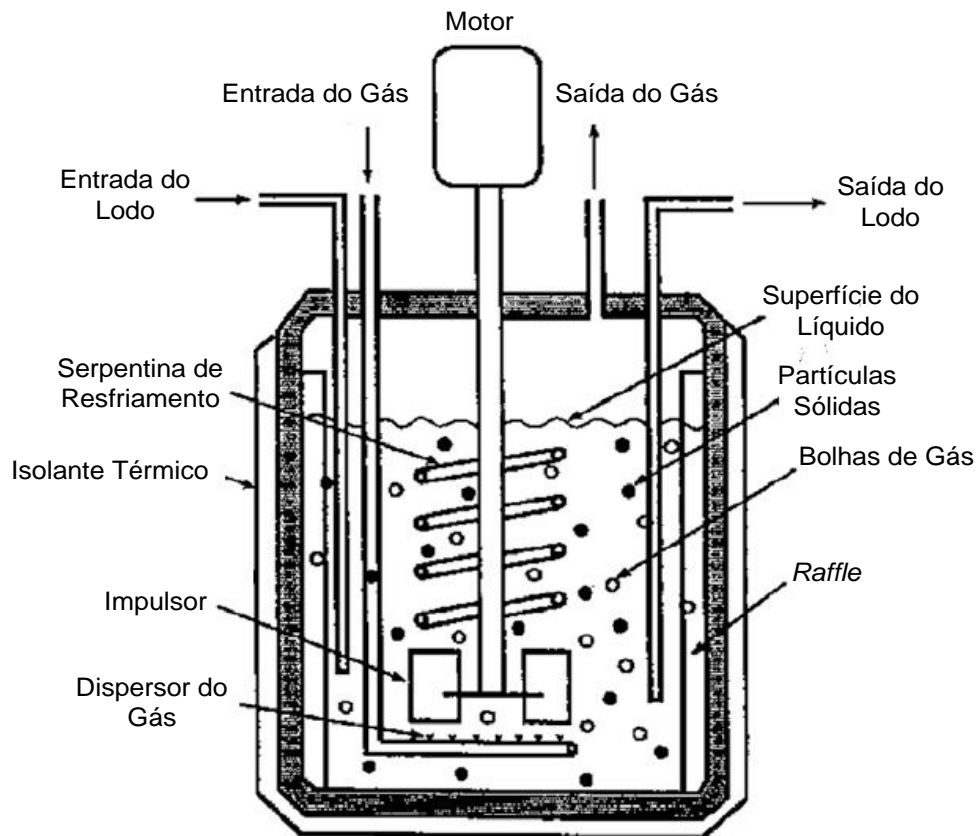


Figura 36: Esquema de um reator de leito fluidizado.

Baseado em: *Renewable biological systems for alternative sustainable energy production* (FAO, 1997).

A rota termoquímica de hidrogenação apesar de ser tecnicamente viável, não se mostra promissora na conversão de microalgas por alguns motivos. O primeiro é a necessidade do hidrogênio, além disso, o processamento requer altas temperaturas e pressões para uma conversão que justifique o processo, o que incide num alto investimento em equipamentos. Outro motivo é que essa rota não permite a obtenção de produtos com maior valor agregado, os hidrocarbonetos que podem ser obtidos não são comercialmente competitivos com os derivados do petróleo.

Essa rota ainda requer desenvolvimentos adicionais que viabilizem sua utilização no processamento de microalgas. Assim, também não será considerada para o modelo proposto.

4.2.3.4. Pirólise

Pirólise é a conversão de biomassa em biocombustíveis, carvão e uma fração gasosa, pelo aquecimento da biomassa na ausência de ar e com temperatura de aproximadamente 500°C (MCKENDRY, 2002), ou pelo aquecimento na presença de um catalisador a altas taxas de aquecimento, de 10^3 a 10^4 K/s, e com um reduzido tempo de residência do gás, para quebra em menores cadeias moleculares, para depois ser rapidamente resfriado, passando para o estado líquido (ZHANG, CHANG *et al.*, 2007).

Como as microalgas têm um elevado teor de umidade, um processo de secagem requer muita energia para aquecimento (YANG, FENG *et al.*, 2004). As microalgas são sujeitadas à pirólise em um reator de leito fluidizado. Os resultados da reação fluem então para um ciclone, sendo feita a separação em carvão, biocombustível e gás. O gás resultante pode ser usado para o aquecimento na secagem da matéria-prima ou do aquecimento para o processo de pirólise.

O principal produto da pirólise é o bio-óleo, que pode ser usado em motores e turbinas, e na alimentação de refinarias (MCKENDRY, 2002).

O bio-óleo de madeira tem um poder calorífico superior de 17 MJ/kg, enquanto o do óleo combustível convencional é em torno de 42 a 44 MJ/kg (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000). O poder calorífico do bio-óleo proveniente de microalgas é em média 29MJ/kg, o que equivale a 1,4 vezes o da madeira (MIAO, WU *et al.*, 2004).

Os valores típicos das composições dos bio-óleos de microalgas são de 61,92% de carbono, 8,5% de hidrogênio, 20,19% de oxigênio, 9,79% de nitrogênio, com densidade de 1,16kg/l e viscosidade de 0,10Pas (a 40°C) (MIAO, WU *et al.*, 2004).

Dentre as vantagens da utilização do bio-óleo cita-se: as propriedades físicas do bio-óleo das microalgas o fazem mais satisfatórios para o uso como óleo combustível do que os provenientes de materiais lignocelulósicos, seu menor teor de oxigênio faz com que tenha maior estabilidade de armazenamento do que o bio-óleo proveniente da madeira, além disso, os combustíveis líquidos provenientes da pirólise rápida de microalgas podem ser usados em várias aplicações como substitutos diretos de combustíveis convencionais e produtos químicos.

O processo de pirólise lenta, com baixas taxas de aquecimento e longo tempo de residência, foi anteriormente estudado. O longo tempo de residência ocasionava um craqueamento secundário dos produtos primários, reduzindo o rendimento e afetando de forma adversa as propriedades dos biocombustíveis. Além disso, as baixas taxas de aquecimento e longo tempo de residência aumentavam a energia requerida pelo processo (MIAO, WU *et al.*, 2004; GRIERSON, STREZOV *et al.*, 2009).

Recentemente, vários estudos têm focado no processo da pirólise rápida, esquematizada na Figura 37, que consiste no aquecimento da biomassa o mais rápido possível a uma temperatura controlada de aproximadamente 500°C e ausência de ar, seguido pelo resfriamento rápido (menos de 2 segundos) dos produtos. Dentre as suas vantagens cita-se a obtenção de produtos líquidos úteis e de valor agregado, coprodução de carvão, maximização da produtividade com alta eficiência, não necessita de energia externa, pois é autossuficiente, não há emissões, produção bastante versátil, perfeitamente segura e seus produtos têm aplicação em geração de calor e energia, produtos químicos, *commodities* e combustíveis de transporte (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

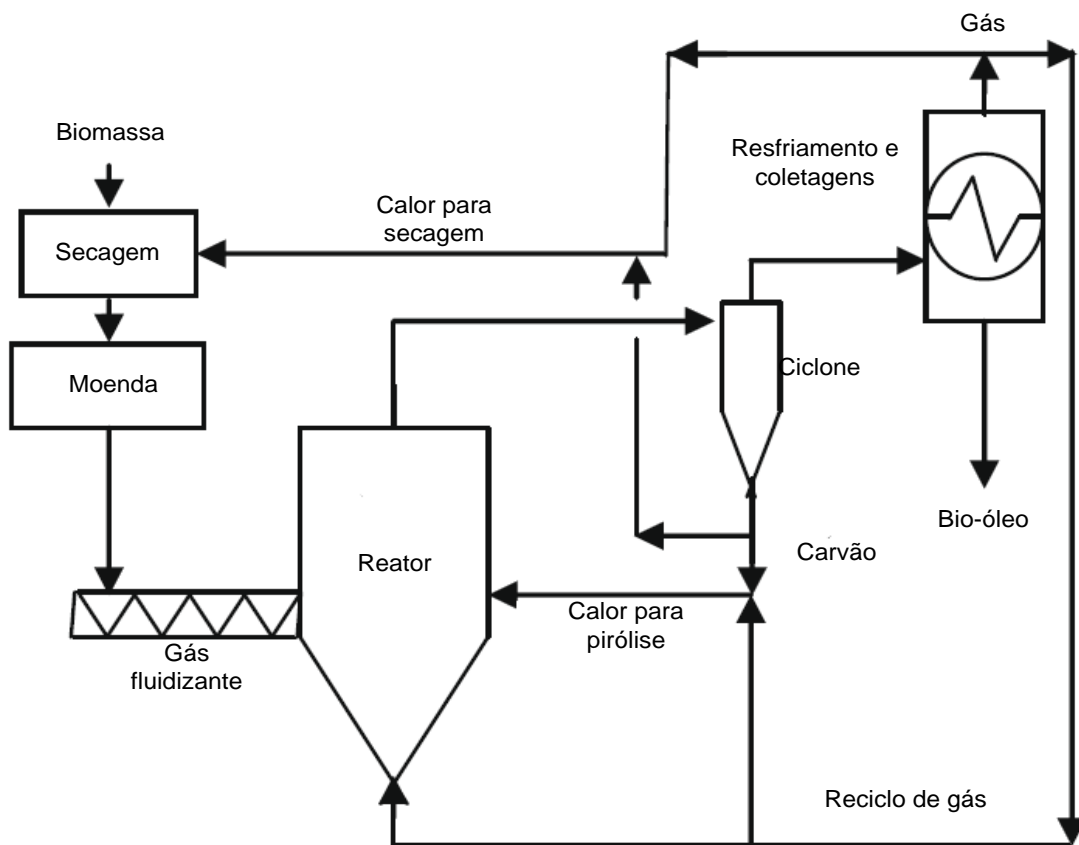


Figura 37: Fluxograma do processo de pirólise rápida.

Baseado em: *Fast pyrolysis processes for biomass* (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

Outra vantagem da pirólise rápida é que pode produzir diretamente combustível líquido (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000). Se na pirólise é usado o ponto de *flash*, é possível alcançar uma eficiência de mais de 80% na conversão da biomassa a biocombustível cru. Além disso, o combustível líquido produzido possui características únicas: apresenta-se como um líquido marrom escuro com alta fluidez, combustível, mas não inflamável, poder calorífico em torno de 17 KJ/kg, imiscível com hidrocarbonetos, densidade aproximada de 1.2 kg/l, ácido como um pH em torno de 2,5, odor característico (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

Praticamente todas as revisões que têm sido feitas sobre a obtenção e produtos a partir de microalgas (CHISTI, 2007; AMIN, 2009; DEMIRBAS, 2009; FATIH DEMIRBAS, 2009; BRENNAN e OWENDE, 2010; HARUN, SINGH *et al.*, 2010; MATA, MARTINS *et al.*, 2010; TANKSALE, BELTRAMINI *et al.*, 2010), apontam para utilização da pirólise rápida como sendo um dos processos mais promissores no processamento de microalgas, sendo a elevada conversão, quando comparada às outras tecnologias de pirólise, uma de suas vantagens.

A Tabela 33 sintetiza as características e conversões de cada tipo de pirólise.

Tabela 33: Características e conversões de diferentes condições de pirólise.

	Características	Líquido	Carvão	Gás
Pirólise Rápida	Temperatura moderada (~500°C)	75%		
	Curto tempo de residência no vapor (<2 s)	25% de água	12%	13%
Pirólise Intermediária	Temperatura baixa a moderada	50%		
	Moderados tempos de residência no vapor	50% de água	25%	25%
Pirólise Lenta	Temperatura baixa a moderada	30%		
	Longos tempos de residência no vapor	70% de água	35%	35%
Gaseificação	Altas temperaturas (>800°C)	5%		
	Longos tempos de residência no vapor	5% de água	10%	85%

O foco principal é a obtenção de bio-óleo para posterior especificação em biocombustível, porém um grande leque de produtos pode ser obtido a partir dessa rota química. A Tabela 34 apresenta um *ranking* de máximas produtividades, em % de massa, demonstrando a grande versatilidade de produção da pirólise rápida.

Tabela 34: Produtividade máxima de produtos químicos obteníveis a partir de pirólise rápida.

Produtividade (% em massa)	Produtos Químicos	Produtividade (% em massa)	Produtos Químicos
30,40	Levoglucosan	2,40	Formaldeído
15,40	Hidroxiacetaldeído	2,10	Fenol
10,01	Ácido Acético	2,00	Ácido Propiônico
9,10	Ácido Fórmico	2,00	Acetona
8,50	Acetaldeído	1,90	Metilciclopentano
5,20	Álcool Furfuril	1,90	Metil formato
5,00	Catecol	1,90	Hidroquinona
4,00	Metil Glioxal	1,70	Acetol
3,60	Etanol	1,60	Angelica lactona
3,20	Celobiosan	1,50	Siringaldeído
3,10	1,6-Anidroglucofuranoso	1,40	Metanol
2,90	Frutose	1,30	1-Hidróxi-2-Butanona
2,80	Glioxal	1,30	3-Etilfenol

Alguns desafios ainda devem ser superados para sua aplicação em processos de biorrefinaria, sendo alguns relacionados com a tecnologia, tais como modificação da biomassa para alimentação, desenvolvimento do reator, transferência de calor, melhoria da modelagem, separação do carvão, qualidade do bio-óleo, normas e padronizações, integrações, e outros desafios genéricos, tais como escala de produção, redução de custos, plantas mais operacionais, desenvolvimento de oportunidades, saúde e segurança, falta de familiaridade com os processos e produtos (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

Assim, apesar de ainda requerer desenvolvimentos adicionais para a superação dos desafios, considera-se essa uma rota termoquímica promissora, sendo considerada para o modelo de biorrefinaria proposto.

4.2.3.5. *Transesterificação*

Transesterificação é a reação de um ácido graxo ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol. As reações são frequentemente catalisadas por um ácido ou uma base, com um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. O álcool é combinado com os triglicerídeos para formar o glicerol e o éster. O produto do processo de transesterificação é o biodiesel, cuja produção está esquematizada na Figura 38. Para que seja alcançado um maior rendimento do éster, o álcool tem que ser utilizado em excesso, com um rendimento de aproximadamente 70 a 90% (AMIN, 2009).

O primeiro passo é a remoção do teor de água do óleo pelo aumento da temperatura a 120°C, por um período de 5 a 10min. Após o resfriamento, e com o uso de um catalisador com uma mistura de hidróxido de sódio e metanol, produz metóxido de sódio. Enquanto isso, óleo limpo é aquecido a 60°C, por 5min, misturado com metóxido de sódio, e a mistura é transferida a um equipamento ultrasônico ou de agitação, o qual agita a solução por 30min. Após o processo de agitação, a solução pode ser resfriada e separada. O processo de separação leva de 15 a 60min. O biodiesel flutua na camada de topo, enquanto a glicerina, mais densa, fica na camada de fundo. No último passo, o biodiesel é lavado, seco, e depois sua qualidade é analisada (AMIN, 2009).

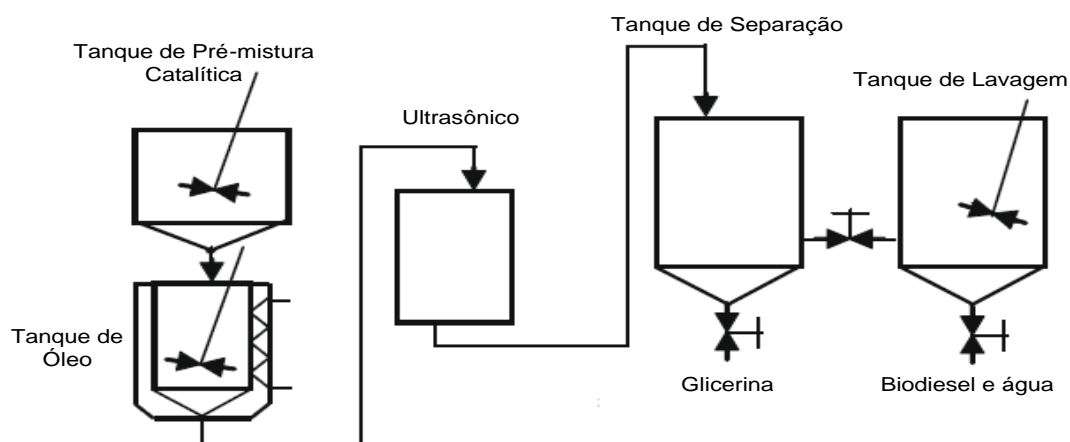


Figura 38: Esquema do processo de produção do biodiesel.

Do processo de transesterificação tem-se a formação de subprodutos, como glicerina e sabão. Uma das formas minimizar a formação de sabão é a utilização de um método sem catalisador com metanol em condições supercríticas. Para a glicerina, de 80 a 120ml são obtidos por litro de óleo usado (AMIN, 2009).

A utilização de microalgas para a produção de biodiesel é tecnicamente viável, porém deve ser analisada a viabilidade econômica da sua produção.

A proveniência das microalgas de tanques de recirculação ou de fotobiorreatores não afeta a recuperação de óleo e sua conversão a biodiesel, conseqüentemente, o custo de produção da biomassa é o único fator relevante para uma avaliação comparativa da produção de biodiesel a partir de microalgas provenientes dos diferentes sistemas de produção.

Para os sistemas previamente detalhados na Tabela 29, o custo estimado para a produção de cada quilograma da biomassa de microalga é US\$2,95 e US\$3,80 para fotobiorreatores e tanques de recirculação, respectivamente. Esses valores não contabilizam os custos do fornecimento do CO₂. Se a capacidade anual de produção de biomassa ultrapassar 10.000 toneladas, os custos de produção por quilograma reduzem para US\$0,47 e US\$0,60, para fotobiorreatores e tanques de recirculação, respectivamente, por causa da escala econômica (CHISTI, 2007).

Assumindo que o teor de óleo da biomassa seja 30%, os custos da biomassa para produzir 1 litro de óleo seriam em torno de US\$1,40 e US\$1,81 para fotobiorreatores e tanques de recirculação, respectivamente. A estimativa de custos do óleo recuperado a partir de fotobiorreatores, que oferece o menor custo de biomassa, é em torno de US\$2,80 por litro. Assim, a recuperação de óleo contribui 50% com o custo final do óleo recuperado.

Em comparação, no ano de 2006 o óleo de palma cru, que é provavelmente o óleo vegetal mais barato, era vendido a uma média de US\$465/t, ou o equivalente a US\$0,52 por litro. No mesmo ano, a cotação do diesel nos Estados Unidos era entre US\$0,66 e US\$0,79 por litro. Este preço inclui 20% de impostos, 52% é o custo do óleo cru, 19% de gastos com refino e 9% de distribuição e *marketing*. Se os percentuais das taxas e distribuição forem excluídos, a média de preços seria de US\$0,49 por litro, com 73% de contribuição do óleo cru e 27% de contribuição do refino.

O custo do litro de biodiesel a partir do óleo da palma custa US\$0,66, ou 35% mais do que o diesel. Isso sugere que o processo de conversão do óleo de palma a biodiesel acrescenta em torno de US\$0,14 por litro ao preço do óleo. Para que o biodiesel proveniente do óleo de palma fosse competitivo com o diesel, o preço do óleo de palma não poderia exceder US\$0,48 por litro, assumindo a ausência de impostos ao biodiesel.

Utilizando a mesma analogia, o preço razoável para o óleo de microalga é de US\$0,48 por litro, para que seja competitiva ao diesel. Assim, seria necessário que o custo fosse reduzido de US\$2,80 a US\$0,48 por litro.

Como objetivo estratégico, é necessário uma redução do custo de US\$0,72, para óleo proveniente de microalgas com teor de 30% em massa e produzidas em fotobiorreatores. Estes níveis desejados de redução de custo são significativos, mas atingíveis quando houver desenvolvimentos adicionais nessa rota.

Uma vez que através de estudos preliminares é possível verificar a baixa viabilidade econômica desta via tecnológica, transesterificação para obtenção de biodiesel não será considerada na aplicação do modelo proposto.

4.2.3.6. Fermentação

Atualmente o foco principal como produto da fermentação é dado ao etanol. O princípio da produção a partir das microalgas é mostrado na Figura 39. Essa produção consiste no cultivo e colheita da microalga, preparo do caldo, fermentação e separação do etanol (HIRAYAMA, UEDA *et al.*, 1998).

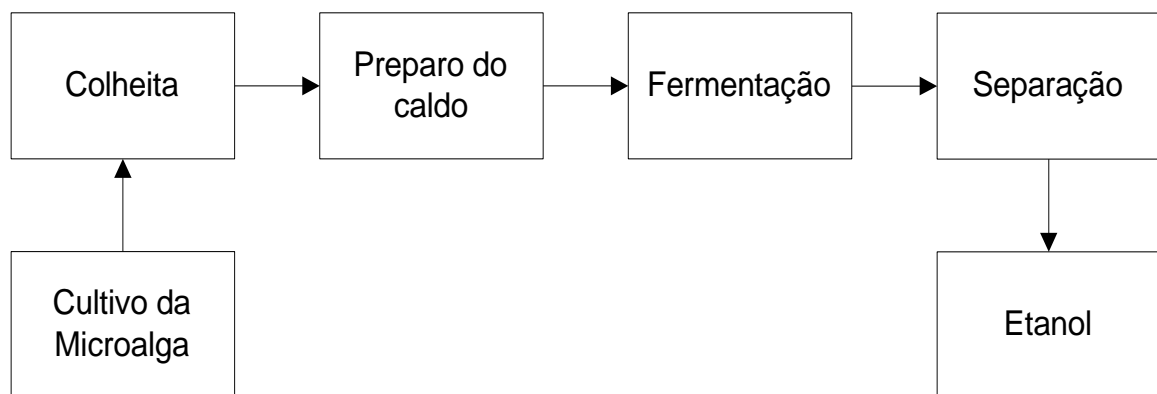


Figura 39: Esquema da produção de etanol a partir das microalgas.

O amido da biomassa é convertido por enzimas a açúcares e os açúcares são convertidos a etanol por leveduras. O processo de purificação do etanol é feito pela destilação.

Para a produção de etanol a partir de microalgas, primeiramente o amido da microalga é liberado com o auxílio de equipamentos mecânicos e enzimas. Quando as células começam a serem degradadas, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é acrescentada à biomassa para começar a fermentação. O produto desse processo é o etanol, o qual é drenado do tanque e bombeado a um tanque de armazenagem que alimenta a unidade de destilação.

Foi investigada a produção de etanol através de fermentação escura em algas marinhas verdes *Chlorococcum littorale*. Sob condições anaeróbicas e sem luz, 27% do amido celular foram consumidos em 24h a 25°C, sendo acelerada a decomposição do amido em temperaturas elevadas. Como produtos da fermentação, foram obtidos etanol, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. A produtividade máxima do etanol foi de 450µmol/g de base seca a 30°C (UENO, KURANO *et al.*, 1998).

Com os desenvolvimentos atualmente existentes, as produtividades alcançadas de etanol a partir de microalgas pela rota fermentativa não são elevadas. Analisando a

produtividade máxima obtida por UENO *et.al.* (1998) de 450 μmol de etanol para cada 1 g de base seca de microalga, ou seja, 0,0207 g de etanol para cada 1 g em base seca de microalga, considerando a massa molar de 46,06 g/mol de etanol puro, verifica-se a grande quantidade de biomassa de microalga requerida para uma produção significativa. Além disso, atualmente o etanol, por ter se tornado um *commodity* químico, é vendido em torno de US\$0.50 por litro.

A Tabela 35 apresenta a quantidade de etanol obtível a partir de cada cenário proposto os custos de produção e a receita gerada com sua venda.

Tabela 35: Produção de etanol para cada cenário proposto.

	C_A	C_B	C_C
Produção anual de biomassa (t base seca)	16.819,20	27.140,22	4.072,88
Custo total de Produção de microalga (US\$/ano)	799.905,02	1.290.762,74	203.803,18
Produção de etanol (l/ano)	441.264,18	712.043,74	106.855,12
Custo de produção do Etanol (US\$/ano)	11.857,54	19.133,85	18.022,51
Custo total de produção do Etanol (US\$/ano)	811.762,56	1.309.896,60	221.825,69
Receita do Etanol (US\$/ano)	220.632,09	356.021,87	53.427,56

O custo por litro de etanol produzido a partir de microalgas é US\$2.08, e para que fosse comercialmente competitivo seu custo não poderia exceder US\$0,50 por litro, assumindo a ausência de impostos ao etanol.

Verifica-se claramente que, como objetivo estratégico, é necessária uma redução do custo de US\$1,58 por litro produzido de microalgas produzidas em fotobiorreatores para não haver prejuízo econômico na produção através dessa rota. Estes níveis desejados de redução de custo são significativos, mas atingíveis, sendo o etanol a partir de microalgas competitivo quando houver desenvolvimentos adicionais nessa rota e quando houver aumento dos preços do etanol petroquímico.

Como através de estudos preliminares verificou-se um futuro promissor, mas um momento crítico pela baixa viabilidade econômica desta via tecnológica, a fermentação para obtenção de etanol não será considerada na aplicação do modelo proposto.

Porém, a rota fermentativa não se restringe à produção de etanol, sendo possível obter vários outros produtos de alto valor agregado, como os blocos de construção, já apresentados no Capítulo 2. Outro exemplo é a produção de biopolímeros, que podem ser vendidos com um

preço de até US\$1.000,00 por tonelada.

No caso do desenvolvimento para a produção de biopolímeros é necessário estudar uma enzima que tenha uma aplicação eficiente na quebra do amido presente nas microalgas, para que seus produtos sejam convertidos a biopolímeros por outro micro-organismo.

Um estudo já mostrou a viabilidade da produção extracelular de amilase pelo *Bacillus spp.*, por via fermentativa (VIDYALAKSHMI, PARANTHAMAN *et al.*, 2009). As amilases são enzimas que quebram o amido ou glicogênio e podem ser derivadas de várias fontes, como plantas, animais e micro-organismos, sendo esses os de maior vantagem, pela viabilidade econômica de produção, além de serem de fácil manipulação para a obtenção de enzimas com as características desejadas. Muitos micro-organismos produzem essa enzima, os mais comuns utilizados para aplicações industriais são *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquifaciens* e *Aspergillus niger*, e se destacam como uma classe de enzimas com aplicações úteis na produção de alimentos, têxtil, detergentes e fármacos.

Alguns desenvolvimentos já têm sido feitos na etapa de conversão de biopolímeros (OLIVEIRA, DIAS *et al.*, 2007; BOODHOO, CARTWRIGHT *et al.*, 2010). Um exemplo são os polihidroxicanoatos (PHA), uma importante classe de biopolímeros que são produzidos por uma gama de bactérias cultivadas em fontes de carbono como glucose e glicerol ou fontes de resíduos de carbono. PHA tem sido considerado como uma alternativa promissora aos polímeros petroquímicos, com uma ampla possibilidade de aplicações. Apesar das suas vantagens, atualmente sua aplicação comercial não tem sido explorada pelos custos de produção maiores do que os obtíveis dos polímeros petroquímicos e relativamente baixa produtividade, relatadas entre 0,5 e 1,9 g/l h. Porém uma elevada produtividade pode ser alcançada com a intensificação de técnicas que comumente envolvem a imobilização celular, oxigenação do sistema e transporte de nutrientes.

Boodhoo *et al.* (2010) tem estudado a caracterização da transferência hidrodinâmica e de massa de um biorreator para a produção de (PHA) a partir da fermentação aeróbica com o micro-organismo *Pseudomonas putida*, para melhorar sua produtividade, enquanto Oliveira *et al.* (2007) tem estudado uma alternativa à fermentação submersa para a produção de PHA, propondo uma fermentação em estado sólido (SSF), a qual requer menor investimento e permite a utilização de resíduos agroindustriais como meio de cultura, reduzindo os custos de produção.

Conclui-se que a aplicação da fermentação no processamento de microalgas para a obtenção de combustíveis como o etanol é atualmente inviável, visto que o etanol tornou-se um *commodity* e o seu custo de produção deveria ser muito baixo para que fosse comercialmente competitivo. Porém, a rota bioquímica da fermentação torna-se promissora quando objetiva a obtenção de produtos com alto valor agregado, como os biopolímeros. Assim, para a aplicação da fermentação em processos de biorrefinarias, são necessários desenvolvimentos adicionais, porém, será considerada para o modelo proposto, visando futuros desenvolvimentos que viabilizem a aplicação comercial.

4.3. Potenciais da Biorrefinaria Descentralizada a Partir de Microalgas

Quanto à estrutura da biorrefinaria, como alternativa à centralização de produção em grandes plantas industriais, propõe-se que o processamento seja descentralizado em duas ou três etapas.

Neste caso, a primeira etapa é uma unidade de colheita e concentração da biomassa, localizada adjacente ao complexo de cultivo das microalgas. A biomassa concentrada é, então, transportada para uma biorrefinaria regional, ou segunda etapa, onde passa por uma separação e processamento primários, obtendo produtos primários, diretamente comerciáveis, e intermediários. Os produtos primários intermediários de várias unidades regionais podem ser transportados a uma unidade da terceira etapa, que centraliza os processamentos adicionais, como a especificação dos bioprodutos, para posterior comercialização. Todas as etapas podem ser controladas a partir de uma central de monitoramento remoto. A Figura 40 apresenta um esquema do conceito proposto de biorrefinaria a partir de microalgas.

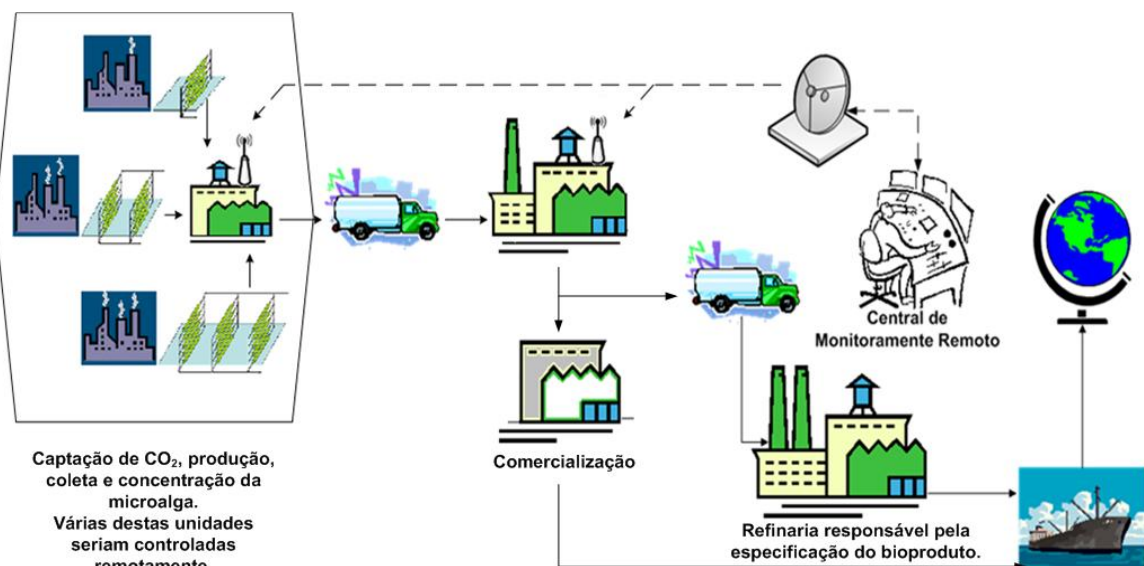


Figura 40: Esquema da descentralização da biorrefinaria em duas e três etapas.

Como vantagens desse modelo citam-se a redução da escala de produção dos compostos intermediários, a utilização de todo o potencial de obtenção de biomassa, a integração sistemas de produção de alimentos, produtos químicos, materiais biocombustíveis e energia, a potencialização dos recursos regionais, a redução do impacto ambiental e dos custos com logística, além de melhorar da distribuição da renda.

Das rotas termoquímicas de processamento atualmente disponíveis, a pirólise rápida mostra-se como a única promissora. Dentre as oportunidades dessa rota, verifica-se a possibilidade do processamento de biomassa descentralizada para otimizar as cadeias de abastecimento de bioenergia, através de armazenamento e transporte, a produção direta de um combustível líquido com imediatas aplicações de calor, energia e químicas, a produção direta

de um líquido altamente energético que melhora a logística e sistemas de operação de bioenergia, com densidade energética 10 vezes maior do que a da biomassa, a versatilidade de processamento e produtos obteníveis e o grande potencial para aplicações em biorrefinarias.

A pirólise rápida, dentro dos conceitos de biorrefinaria, integra a produção de produtos químicos de alto valor agregado e *commodities*, bem como combustíveis e energia, além de otimizar o uso dos recursos, maximizar a rentabilidade e os benefícios e minimizar resíduos.

Sua aplicabilidade para um modelo de biorrefinaria com estrutura descentralizada é possível, devendo ser analisada, porém, as escalas limite de processamento, de forma que a integração energética não seja economicamente inviável. A Figura 41 apresenta um esquema de uma biorrefinaria que utiliza pirólise rápida para o processamento da biomassa.

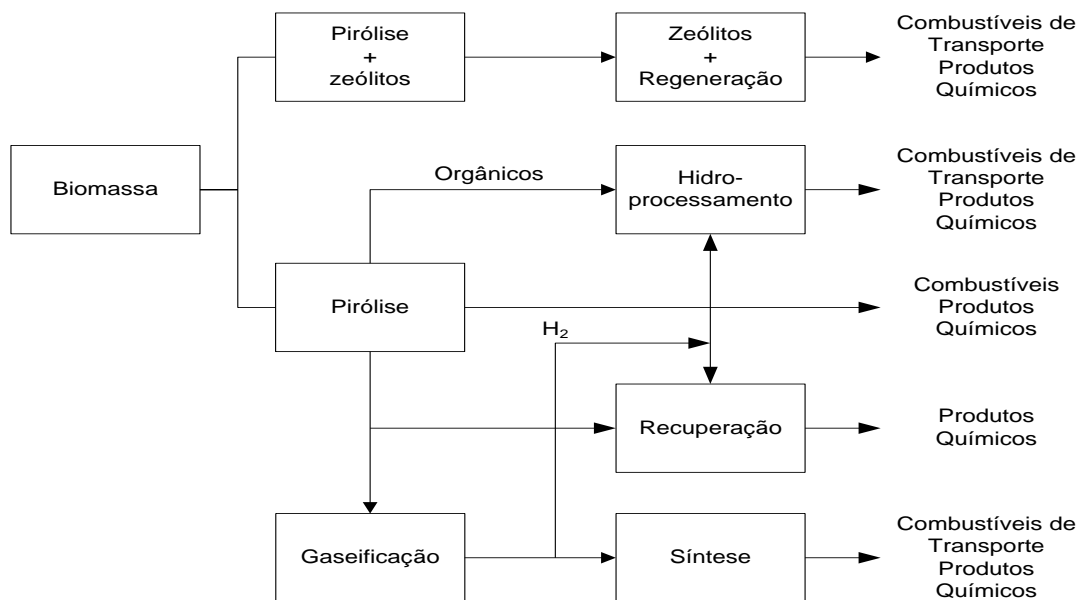


Figura 41: Esquema de uma biorrefinaria que utiliza pirólise rápida para o processamento da biomassa.

O ideal para esse conceito de biorrefinaria é a descentralização em três etapas, conforme esquematizado na Figura 42. Na primeira etapa é feita a colheita e concentração da microalga. A biomassa concentrada é transportada para a segunda etapa numa unidade regional de separação e processamento primários, no qual principalmente combustíveis sejam produzidos. Os produtos intermediários podem ser concentrados na terceira etapa para os processamentos adicionais na produção de commodities e, principalmente, produtos químicos.

Das rotas bioquímicas para o processamento da microalga, a fermentação é a que se mostra como promissora na obtenção de produtos de valor agregado, como biopolímeros, por exemplo.

Por tratar-se de uma rota que requer condições moderadas para o processamento, a fermentação pode ser descentralizada em apenas duas etapas. O processamento primário

obtem os produtos de interesse, quanto o processamento secundário é adequado para a padronização desse produto.

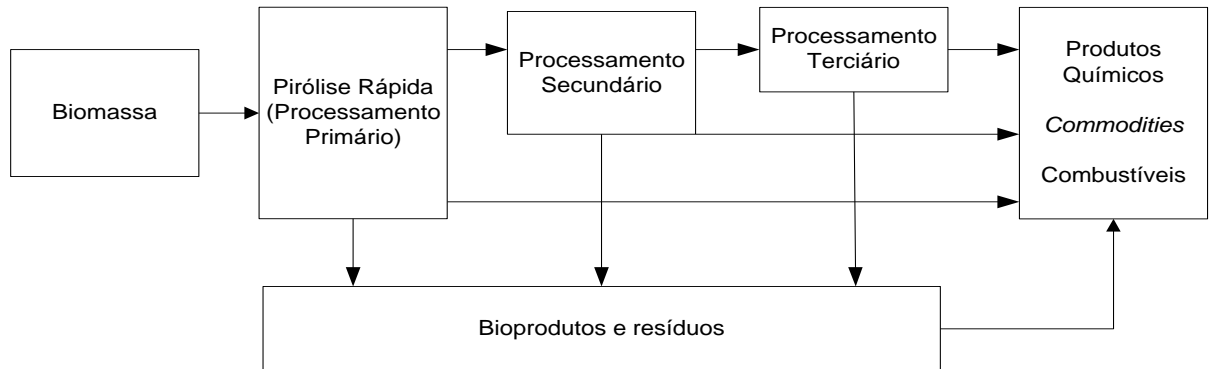


Figura 42: Esquema da descentralização da biorrefinaria em três etapas.

As rotas de pirólise rápida e fermentação podem ainda ser combinadas no processamento primário, aumentando a integração e aproveitamento no processamento da biomassa. A Figura 43 apresenta um esquema representativo dessa integração dessas rotas de processamento.

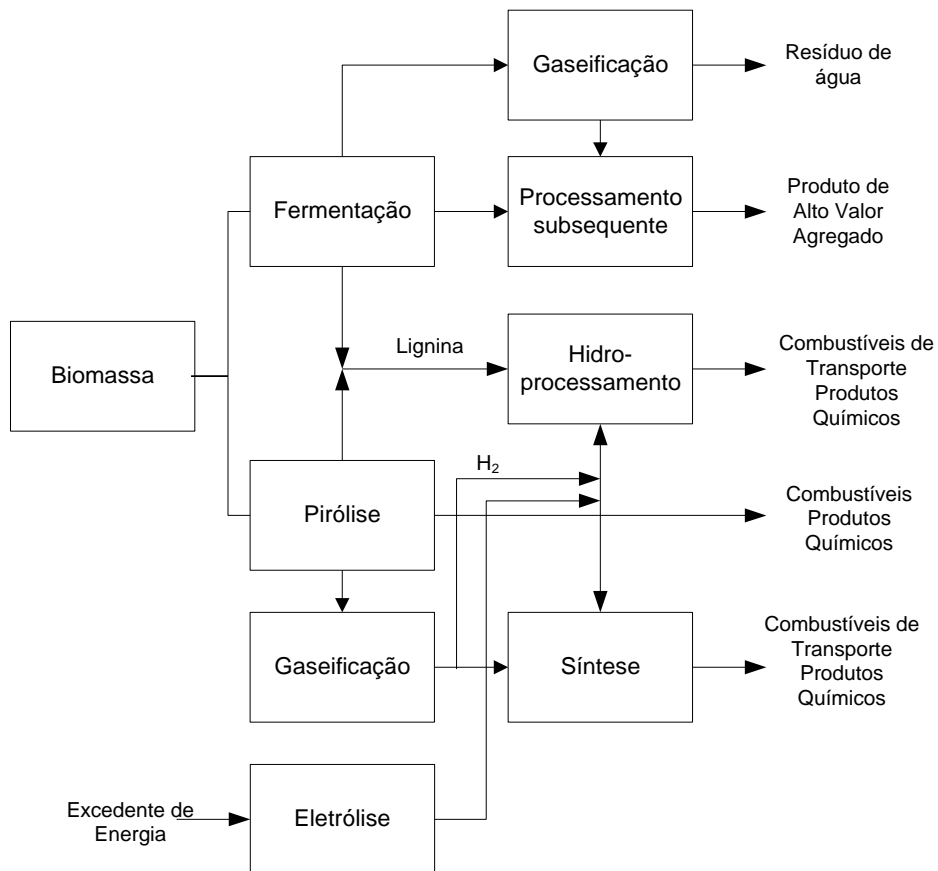


Figura 43: Esquema de integração das rotas de processamento.

Capítulo 5

Conclusão

O desenvolvimento de tecnologias em biorrefinarias representa a chave para uma produção otimizada no processamento de biomassa em produtos de alto valor agregado, diferentes materiais, combustíveis e energia, utilizando a biomassa, disponível de forma geograficamente dispersada, com maior eficiência e o menor impacto ambiental possível.

Assim, a proposta de biorrefinarias descentralizadas é de grande interesse, apresentando uma alternativa à centralização de produções em grandes plantas industriais e à monocultura danosa, pois utiliza biomassas disponíveis regionalmente e integra sistemas de produção, potencializa os recursos locais, reduz os custos com logística e impacto ambiental, além de melhorar a distribuição da renda.

Através da revisão bibliográfica apresentada, foi possível identificar as biomassas com potencial de aproveitamento como matérias-primas no processamento em biorrefinarias. As principais fontes de biomassas competitivas são os resíduos vegetais, sólidos urbanos, industriais, animais, florestais, e as microalgas. Os resíduos orgânicos estão disponíveis em abundância e a baixos custos, sem uma perspectiva de usos mais atrativos, enquanto as microalgas têm se apresentado como uma promissora alternativa de obtenção de biomassa.

Também puderam ser analisados os diferentes conceitos de biorrefinarias atualmente existentes, bem como os principais produtos de interesse, os chamados blocos de construção, e outras moléculas de alto valor agregado.

Foi proposta uma metodologia para análise da viabilidade de uma biorrefinaria que propõe a escolha da biomassa de acordo com o cenário para a produção, sendo necessária conhecer sua síntese e caracterização para identificar quais rotas químicas e produtos têm potencial no seu processamento. Para análise da viabilidade das rotas, sugere-se a aplicação da metodologia de Douglas (1988) e análise do potencial econômico, e uma análise global da viabilidade para as etapas centralizadas e descentralizadas, podendo para isso serem usadas metodologias clássicas como a proposta por Peters e Timmerhaus (1991).

Como estudo de caso foi proposto um modelo de biorrefinaria que utiliza o processamento de microalgas como matéria-prima. As unidades utilizariam o CO₂ emitido por chaminés industriais para o crescimento da cultura, logo, as unidades de cultivo devem ser adjacentes às fontes de emissões, reduzindo assim os custos com equipamentos, energia e logística, justificando a estrutura descentralizada.

Verificou-se que os fotobiorreatores são os sistemas mais vantajosos de produção de microalgas, pois apesar de requererem um investimento inicial maior quando comparados com os tanques de recirculação, apresentam um menor custo operacional e menor área requerida para a mesma produção, além de maiores produtividades de microalgas e melhor controlabilidade dos parâmetros operacionais.

No processamento da microalga verificou-se a inviabilidade econômica da produção de etanol pela via fermentativa, e do biodiesel através da transesterificação. A produção desses biocombustíveis justifica-se no aproveitamento de resíduos como o bagaço da cana-de-açúcar e do cultivo da soja, por exemplo. Porém, duas das alternativas tecnológicas apontam como sendo as mais promissoras: o uso das microalgas como substrato de algum outro microorganismo visando à obtenção de compostos com maior valor agregado por via fermentativa, como biopolímeros, por exemplo, e o uso do processo de pirólise rápida para obtenção de bio-óleo que terá que ser processado posteriormente visando à especificação em biocombustível.

A rota termoquímica de pirólise rápida pode ser decomposta em três etapas, aonde na primeira etapa é feita a colheita e pré-tratamento da biomassa e um processamento primário, no qual principalmente combustíveis são produzidos, na segunda etapa, ou processamento secundário, já existe principalmente a produção de *commodities*, enquanto na terceira etapa, ou processamento terciário são obtíveis principalmente produtos químicos. Para a rota bioquímica fermentativa, o ideal é a decomposição em duas etapas, no processamento primário há a obtenção do produto de interesse, e no processamento secundário há a padronização do produto.

Este trabalho contribui na etapa de prospecção e delineia diretrizes para o desenvolvimento de um modelo de biorrefinaria com estrutura descentralizada, sendo a idéia inicial de o projeto selecionar uma biomassa vantajosa à utilização, determinar as rotas viáveis para seu processamento, e estimar os produtos e potenciais econômicos para as rotas selecionadas. Porém, a partir das rotas que se mostram promissoras para o processamento de microalgas, deseja-se obter produtos diferentes àqueles tradicionalmente produzidos, assim, os parâmetros necessários para uma análise econômica completa das rotas e produtos desejáveis não se encontram disponíveis. Contudo, o modelo de biorrefinaria descentralizada mostra-se promissor, requerendo desenvolvimentos adicionais para a utilização de microalgas como matéria-prima e para as rotas de processamento selecionadas com viáveis, ficando esses desenvolvimentos como sugestão para futuros trabalhos na área.

5.1. Trabalhos Futuros

Existe uma série de desenvolvimentos que precisam ser feitos para a utilização de microalgas como matéria-prima e para cada uma das duas rotas previamente escolhidas. As seguintes perguntas podem ser citadas como sendo os principais questionamentos a serem respondidos no âmbito dos trabalhos futuros:

- a) quais as espécies de microalgas mais adequada para se proceder na captura de CO₂ oriundo das emissões de chaminés industriais?
- b) quais produtos poderão e deverão efetivamente ser produzidos pela rota fermentativa?
- c) quais são os microorganismos mais adequados para processar a biomassa produzida pela microalga?
- d) qual é o processamento prévio requerido para que a biomassa possa ser utilizada?
- e) qual é o pós-processamento requerido para os produtos gerados?
- f) qual é a rentabilidade total e o impacto ambiental de uma determinada rota e/ou alternativa?
- g) é economicamente viável se produzir biopolímero a partir de microalgas?
- h) qual é a geometria mais adequada para o reator de pirólise rápida?
- i) quais são as condições operacionais mais indicadas para que seja alcançado o rendimento ótimo?
- j) qual é a qualidade do bio-óleo gerado? Ele pode ser usado diretamente como biocombustível ou precisa ainda ser especificado?
- k) em caso se precisar de um pós-processamento, quais são os mais indicados?
- l) os gases gerados pelo processo de pirólise rápida, particularmente o H₂, deverão ser empregados para geração de energia elétrica? Existe a possibilidade do sistema se tornar autossuficiente em termos de energia elétrica a partir da utilização de células de combustível?

Referências

AMIN, S. **Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae.** Energy Conversion and Management, v.50, n.7, p.1834-1840. 2009.

BECKER, E. W. **Micro-algae as a source of protein.** Biotechnology Advances, v.25, n.2, 2007/4//, p.207-210. 2006.

BIODIESELBR. Motor Diesel: Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em 06/01/2009. 2009a.

_____. MPX deve utilizar as algas para diminuir emissões de CO₂: Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em 21/12/2009. 2009b.

BOODHOO, K. V. K., *et al.* **Development of a Hige bioreactor (HBR) for production of polyhydroxyalkanoate: Hydrodynamics, gas-liquid mass transfer and fermentation studies.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v.In Press, Corrected Proof. 2010.

BORCHARDT, M. A., *et al.* **Nutrients.** In: (Ed.). Algal Ecology. San Diego: Academic Press, 1996. Nutrients, p.183-227

BOWLES, D. Micro- and macro-algae: utility for industrial applications. Output from the EPOBIO project: CPL Press 2007.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. Relatório estatístico florestal 2003, 2004.: Disponível em <<http://www.bracelpa.org.br/>>. Acesso em 17/09/2009. 2004.

BRENNAN, L.OWENDE, P. **Biofuels from microalgae--A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.In Press, Corrected Proof. 2010.

BRIDGWATER, A. V.PEACOCKE, G. V. C. **Fast pyrolysis processes for biomass.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, n.1, p.1-73. 2000.

BUNGE. **Relatório de Sustentabilidade Edição 2008 Brasil.** BUNGE. 2008

CARLSSON, A. S., *et al.* Micro- and macro-algae: utility for industrial applications. Output from the EPOBIO project. U. S. D. O. Agriculture.: CPL Press 2007.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. "Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares". Relatório 2008. Secretaria do Estado do Meio Ambiente: Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 15/09/2009. 2008.

- CGTEE. **Relatório de Sustentabilidade 2008**. Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica. 2009
- CHEMICAL ENGINEERING. The Path to biorefineries: Disponível em <Erro! A referência de hiperlink não é válida.>. Acesso em 15/10/2009. 2006.
- CHISTI, Y. **Biodiesel from microalgae**. Biotechnology Advances, v.25, n.3, p.294-306. 2007.
- _____. **Biodiesel from microalgae beats bioethanol**. Trends in Biotechnology, v.26, n.3, p.126-131. 2008.
- CIRAD. Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento: Disponível em <<http://www.cirad.org.br/>>. Acesso em 14/09/2009. 2004.
- COMMITTEE ON BIOBASED INDUSTRIAL PRODUCTS. **Biobased Industrial Products: Research and Commercialization Priorities**. National Research Council: National Academy of Sciences 2000.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira - Ano base 2009: Disponível em <<http://www.conab.gov.br/conabweb/>>. Acesso em 20/01/2010. 2010.
- CORTEZ, L. A. B., *et al.* **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp. 2008
- DEMIRBAS, A. **Biorefineries: Current activities and future developments**. Energy Conversion and Management, v.50, n.11, p.2782-2801. 2009.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. New York. 1988 (Chemical Engineering Series).
- ELBERSEN, H. W., *et al.* Transitiepad "Bioraffinage". 2003.
- ELSER, J. J., *et al.* **Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs**. Nature, v.408, n.6812, p.578-580. 2000.
- FAO. Renewable biological systems for alternative sustainable energy production. K. Miyamoto. Osaka: Acesso em <<http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e00.htm#Contents>>, em 06/12/2009. 1997.
- _____. Agricultural production, crops primary — Live animals in the world: Disponível em <<http://www.fao.org/>>. Acesso em 16/09/2009. 2004.
- FATIH DEMIRBAS, M. **Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review**. Applied Energy, v.86, n.Supplement 1, p.S151-S161. 2009.
- GRIERSON, S., *et al.* **Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.85, n.1-2, p.118-123. 2009.
- GROBBELAAR, J. U., *et al.* **Modeling algal productivity in large outdoor cultures and waste treatment systems**. Biomass, v.21, n.4, p.297-314. 1990.
- HARUN, R., *et al.* **Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, n.3, p.1037-1047. 2010.

HIRAYAMA, S., *et al.* **Ethanol production from carbon dioxide by fermentative microalgae.** In: (Ed.). Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier, v. Volume 114, 1998. Ethanol production from carbon dioxide by fermentative microalgae, p.657-660

HOOGWYJK, M., *et al.* **Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy.** Biomass and Bioenergy, v.25, n.2, p.119-133. 2003.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - Ano base de 2004.: Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em 16/09/2009. 2004a.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa da Pecuária Municipal. Ano base de 2004.: Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em 16/09/2009. 2004b.

IJIMA, M., *et al.* **Flue Gas CO₂ Recovery and Compression Cost Study for CO₂ Enhanced Oil Recovery.** In: (Ed.). Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference. Oxford: Pergamon, 2003. Flue Gas CO₂ Recovery and Compression Cost Study for CO₂ Enhanced Oil Recovery, p.109-114

KADAM, K. L. **Power Plant Flue Gas as a Source of Co₂ for Microalgae Cultivation: Economic Impact of Different Process Options.** Energy Conversion and Management, v.38. 1997.

KAMM, B., *et al.* **Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions.** Weinheim: WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, v.1. 2006a

_____. **Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions.** Weinheim: WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, v.2. 2006b

KAMM, B. KAMM, M. **Principles of biorefineries.** Applied Microbiology and Biotechnology, v.64, n.2, p.137-145. 2004.

_____. **Biorefineries - multi product processes.** Advances in biochemical engineering/biotechnology, v.105, p.175-204. 2007.

LINKO, Y. Y. JAVANAINEN, P. **Simultaneous liquefaction, saccharification, and lactic acid fermentation on barley starch.** Enzyme and Microbial Technology, v.19, n.2, p.118-123. 1996.

MATA, T. M., *et al.* **Microalgae for biodiesel production and other applications: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, n.1, p.217-232. 2010.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 2): conversion technologies.** Bioresource Technology, v.83, n.1, p.47-54. 2002.

MIAO, X., *et al.* **Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.71, n.2, p.855-863. 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional, 2004, Ano Base 2003. S. D. Energia: República Federativa do Brasil 2004.

MINOWA, T. SAWAYAMA, S. **A novel microalgal system for energy production with nitrogen cycling.** Fuel, v.78, n.10, p.1213-1215. 1999.

MINOWA, T., *et al.* **Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction.** Fuel, v.74, n.12, p.1735-1738. 1995.

- MOLINA GRIMA, E., *et al.* **Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics.** Biotechnology Advances, v.20, n.7-8, p.491-515. 2003.
- _____. Tubular photobioreactor design for algal cultures. . J Biotechnol. 92 2001.
- OLADE. World energy production. Year base 2003. Energy estatistic.: Disponível em <<http://www.olade.org.ec/>>. Acesso em 13 de setembro de 2009. 2004.
- OLIVEIRA, F. C., *et al.* **Characterization of poly(3-hydroxybutyrate) produced by Cupriavidus necator in solid-state fermentation.** Bioresource Technology, v.98, n.3, p.633-638. 2007.
- ORTEGA, E., *et al.* **A Produção de Etanol em Micro e Mini-destilarias.** 2006.
- PÉREZ, H. E. B. Biodiesel de Microalgas. Ipen: EnergiaVerde - Biodiesel, MDL e Tecnologia em Microalgas. Parte 1. 2007.
- PESSOA, A., *et al.* **Perspectives on Bioenergy and Biotechnology in Brazil.** In: (Ed.). Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 2005. Perspectives on Bioenergy and Biotechnology in Brazil, p.59-70
- PETERS, M. S.TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design And Economics For Chemical Engineers.** New York. 1991 (Chemical And Petroleum Engineering Series).
- PLATFORM GROENE GRONDSTOFFEN. Potential of Coproduction of Energy, Fuels and Chemicals from Biobased Renewable Resources. E. T. P. O. T. Netherlands 2006.
- PNNLNREL. Top Value Added Chemicals From Biomass. U. S. D. O. Energy;: U.S. Department of Commerce;: VI. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas 2004.
- RABOU, L. P. L. M., *et al.* Biomass in the Dutch energy infrastructure in 2030 2006.
- REE, R. V.ANNEVELINK, B. **Status Report Biorefinery 2007.** Agrotechnology and Food Sciences Group. Wageningen: November 2007. 2007
- SANDERS, J. P. M., *et al.* **Biorefinery, the bridge between agriculture and chemistry.** 2005.
- SATIN, M. Microalgae: Disponível em <<http://www.fao.org/ag/ags/Agsi/MICROALG.htm>>. Acesso em 11/12/2009. 2008.
- SIALVE, B., *et al.* **Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable.** Biotechnology Advances, v.27, n.4, 2009/8//, p.409-416. 2009.
- SIERRA, E., *et al.* **Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae.** Chemical Engineering Journal, v.138, n.1-3, p.136-147. 2008.
- SIMÕES, J. **A oportunidade do Brasil: Produtividade e eficiência energética da cana-de-açúcar dão ao Brasil dianteira mundial em etanol; mantê-la depende de mais P&D.** Inovação Unicamp. 2006.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. Estatísticas do setor florestal brasileiro: Disponível em <<http://www.sbs.org.br/>>. Acesso em 16/09/2009. 2001.

SPOLAORE, P., *et al.* **Commercial applications of microalgae.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v.101, n.2, p.87-96. 2006.

STEWART, C.HESSAMI, M.-A. **A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration--the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach.** Energy Conversion and Management, v.46, n.3, p.403-420. 2005.

TANKSALE, A., *et al.* **A review of catalytic hydrogen production processes from biomass.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14, n.1, p.166-182. 2010.

UENO, Y., *et al.* **Ethanol production by dark fermentation in the marine green alga, *Chlorococcum littorale*.** Journal of Fermentation and Bioengineering, v.86, n.1, p.38-43. 1998.

VIDYALAKSHMI, R., *et al.* **Amylase Production on Submerged Fermentation by *Bacillus spp.*** World Journal of Chemistry, n.4 (1), p.89-91. 2009.

WALKE, L., *et al.* **Recovery of CO₂ from flue gas using an electrochemical membrane.** Gas Separation & Purification, v.2, n.2, p.72-76. 1988.

YANG, Y. F., *et al.* **Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae.** Resources, Conservation and Recycling, v.43, n.1, p.21-33. 2004.

ZHANG, Q., *et al.* **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research.** Energy Conversion and Management, v.48, n.1, p.87-92. 2007.

ZOEBELEIN, H. **Dictionary of Renewable Resources:** Wiley, v.2. 2007