

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

TAINÁ MANICARDI OLIVA DA FONSECA

**ANÁLISE AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE XILOOLIGOSSACARÍDEOS
(XOS) EM BIORREFINARIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Itajubá, MG

2024

TAINÁ MANICARDI OLIVA DA FONSECA

**ANÁLISE AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE XILOOLIGOSSACARÍDEOS
(XOS) EM BIORREFINARIAS DE CANA-DE AÇÚCAR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Energia como
parte dos requisitos para obtenção do Título
de Mestre em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof^a Dr^a Thais Suzane Milesi
Esteves

Coorientadora: Dr^a Andreza Aparecida
Longati de Oliveira

Itajubá, MG

AGRADECIMENTOS

À orientadora Prof^a Dr^a Thaís Suzane Milesi Esteves e à coorientadora Dr^a Andreza Aparecida Longati de Oliveira, cuja expertise, apoio e atenção possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos meus pais, que desde pequena incentivaram meus estudos e me ofereceram o amor e oportunidades que me tornaram a cientista que sou hoje.

À minha irmã, minha maior fã e apoiadora, que sempre acreditou que eu poderia alcançar tudo o que sonhasse e esteve ao meu lado a cada passo do caminho.

À UNIFEI, universidade que me tornou Engenheira e que, agora, me torna Mestre.

Sem vocês, esta conquista não seria possível. Vocês têm meu mais profundo e eterno agradecimento.

RESUMO

Os Xilooligosacarídeos (XOS) são oligômeros de unidades de xilose com propriedades funcionais interessantes que podem ser produzidos a partir de biomassa, sendo um bioproduto interessante para compor o portfólio de biorrefinarias. Neste sentido, compreender e mitigar os impactos ambientais de sua produção torna-se imperativo. Neste contexto, o presente trabalho realizou a análise ambiental da produção de XOS integrada à uma biorrefinaria de cana-de-açúcar utilizando a metodologia de análise do ciclo de vida (ACV) buscando identificar o pré-tratamento da biomassa mais adequado do ponto de vista ambiental. Inicialmente, realizou-se um levantamento e análise de dados da literatura com auxílio do software Microsoft Power BI com o objetivo de identificar fatores que influenciam a produção de XOS. Em seguida, foram realizadas simulações no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) e ACVs da produção de XOS usando os pré-tratamentos hidrotérmico ou organossolve considerando duas metodologias (ReCiPe com abordagem *midpoint* e CML-IA com abordagem *baseline world 2000*). Com o objetivo de definir o método ideal para este estudo realizou-se a comparação entre as categoriais de impactos ambientais similares dos métodos CML e ReCiPe foi realizada visto que ambos os métodos são amplamente utilizados, os métodos indicaram diferenças significativas no desempenho ambiental. As etapas de pré-tratamento e hidrólise foram as etapas que mais contribuíram para as emissões dos impactos ambientais. A integração do processo de XOS à uma biorrefinaria de cana-de-açúcar pode reduzir significativamente o impacto ambiental do processo, uma vez que a demanda energética da planta (energia térmica e elétrica) é produzida internamente a partir de subprodutos do processo. Por fim, dentre os pré-tratamentos estudados, o pré-tratamento hidrotérmico mostrou-se interessante do ponto de vista ambiental para a produção de XOS integrada à biorrefinarias, apresentando emissões até 48% menores que o organossolve (0,19 e 0,15 gCO₂ no método CML e 0,15 e 0,12 gCO₂ no método ReCiPe), trabalhos futuros incluem o aprofundamento do ponto de vista econômico, análise comparativa entre os métodos CML e ReCiPe em análises ambientais de biorrefinaria integrada e produção de XOS considerando as etapas de purificação do xarope de XOS e posterior análises ambientais e econômicas do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Análise de ciclo de vida, bagaço, CML, ReCiPe, simulação e modelagem, EMSO

ABSTRACT

Xylooligosaccharides (XOS) are oligomers of xylose with interesting functional properties that can be produced from biomass, and are an interesting bioproduct to compose the portfolio of biorefineries. In this sense, understanding and mitigating the environmental impacts of its production becomes imperative. In this context, the present work carried out the environmental analysis of XOS production integrated into a sugarcane biorefinery using the methodology of life cycle analysis (LCA) seeking to identify the most appropriate biomass pretreatment from the environmental point of view. Initially, a survey and analysis of data from the literature was carried out with the help of the Microsoft Power BI software in order to identify factors that influence the production of XOS. Then, simulations were performed in EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) software and LCAs of XOS production using hydrothermal or organosolve pretreatments considering two methodologies (ReCiPe with *midpoint* approach and CML-IA with *baseline world 2000* approach). In order to define the ideal method for this study, a comparison was made between the categories of similar environmental impacts of the CML and ReCiPe methods. The pre-treatment and hydrolysis stages were the stages that contributed the most to the emissions of environmental impacts. The integration of the XOS process into a sugarcane biorefinery can significantly reduce the environmental impact of the process, since the plant's energy demand (thermal and electrical energy) is produced internally from by-products of the process. Finally, among the pre-treatments studied, the hydrothermal pre-treatment proved to be interesting from the environmental point of view for the production of XOS integrated to biorefineries, presenting emissions up to 48% lower than the Organosolve (0.19 and 0.15 gCO₂ in the CML method and 0.15 and 0.12 gCO₂ in the ReCiPe method), future works include deepening from the economic point of view, comparative analysis between the CML and ReCiPe methods in environmental analyses of integrated biorefinery and XOS production considering the stages of purification of XOS syrup and subsequent environmental and economic analysis of the process.

KEY WORDS: Life cycle assessment, bagasse, CML, ReCiPe, modeling and simulation, EMSO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado de uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica	17
Figura 2: Fluxograma de uma biorrefinaria integrada de cana-de-açúcar com produção de bioetanol e XOS. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)	18
Figura 3: Estrutura molecular de xilose e xilooligossacarídeos. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)	19
Figura 4: Diferentes fontes de matéria-prima lignocelulósica.....	21
Figura 5: Cadeia de Hemicelulose. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)	22
Figura 6: Representação das etapas consideradas em um estudo de ACV. Fonte: (MOURAD et al., 2007)	31
Figura 7: Fluxograma metodológico de busca e análise de artigos	36
Figura 8: Fluxograma para análises e simulação dos processos de pré-tratamento para produção de xarope de XOS	37
Figura 9: Diagrama de blocos do processo de produção de xarope de XOS a partir do processo de pré-tratamento hidrotérmico.	39
Figura 10: Diagrama de blocos do processo de produção de xarope de XOS a partir do processo de pré-tratamento Organossolve.....	41
Figura 11: Avaliação do impacto ambiental nos cenários CML e ReCiPe com e sem integração na biorrefinaria.....	42
Figura 12: Comparação entre os parâmetros de processo para cada tipo de pré-tratamento. O rendimento de XOS (em base mássica % m/m) é dado em função da temperatura de reação (°C). O tamanho das esferas representa o tempo de reação médio.	51
Figura 13: Rendimento de XOS em função do fator de severidade (SF) do pré-tratamento da biomassa	53
Figura 14: Relação entre parâmetros de hidrólise enzimática para produção de XOS (tempo e carga enzimática) aplicado à subprodutos de cana-de-açúcar submetidos a diferentes pré-tratamentos. Tem-se o tempo da reação (h) em função do rendimento em XOS. Os tamanhos das esferas indicam a quantidade de enzima utilizada.....	54
Figura 15: Comparativo da emissão de gases do efeito estufa (GWP) da produção de XOS utilizando pré-tratamento hidrotérmico em processo integrado a uma biorrefinaria ou independente (banco de dados Ecoinvent V.3) a partir do método (a) CML e (b) ReCiPe.....	58
Figura 16: Comparativo da emissão de gases do efeito estufa (GWP) da produção de XOS utilizando pré-tratamento Organossolve em processo integrado a uma biorrefinaria ou independente (banco de dados Ecoinvent V.3) a partir do método (a) CML e (b) ReCiPe.....	59
Figura 17: Comparação da ACV considerando os métodos CML x ReCiPe, a partir dos processos dos processos empregando (a) pré-tratamento hidrotérmico e (b) pré-tratamento Organossolve.	62
Figura 18: LCA do processo de produção de xarope de XOS por etapa utilizando o pré-tratamento hidrotérmico integrado a biorrefinaria de cana a partir dos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.....	66

Figura 19: LCA do processo de produção de xarope de XOS por etapa utilizando o pré-tratamento Organossolve integrado a biorrefinaria de cana a partir dos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.....	68
Figura 20: Variação do GWP em função da quantidade de xilanase utilizada na hidrólise no processo que emprega o pré-tratamento hidrotérmico utilizando os métodos ReCiPe e CML.....	69
Figura 21: Variação do GWP em função da quantidade de xilanase utilizada na hidrólise no processo que emprega o pré-tratamento Organossolve utilizando os métodos ReCiPe e CML.....	70
Figura 22: Sensibilidade do impacto ambiental da produção de XOS a partir de uma variação de $\pm 20\%$ no rendimento da etapa de pré-tratamento hidrotérmico pelos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.....	71
Figura 23: Sensibilidade do impacto ambiental da produção de XOS a partir de uma variação de $\pm 20\%$ no rendimento do pré-tratamento Organossolve pelos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.....	72
Figura 24: Comparação do GWP no pré-tratamento Organossolve com 95% de reciclo e sem reciclo de Etanol nos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.....	74
Figura 25: Variação do GWP em relação ao percentual de reciclo de etanol no pré-tratamento Organossolve para produção de XOS nos métodos (a) CML e (b) ReCiPe.	74
Figura 26: Comparação entre os impactos ambientais da categoria de impacto ambiental GWP pelos métodos CML e ReCiPe para a produção de XOS pelos pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve.....	76
Figura 27: Impactos ambientais de GWP (kg CO ₂ eq/kg xarope XOS) em cada fase de produção de xarope de XOS utilizando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve para os métodos (a) CML e (b) ReCiPe	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de alguns dos pré-tratamentos utilizados na produção de XOS	27
Tabela 2: Estudos sobre a produção de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar com o uso de diferentes xilanases	29
Tabela 3: Métodos para aplicação ACV e as categorias de impacto que cada um dos métodos engloba.....	32
Tabela 4: Impactos ambientais para produção de etanol e energia em uma biorrefinaria com produção de etanol.....	43
Tabela 5: Entradas para etapa de produção e transporte de 1 tonelada de cana-de-açúcar	44
Tabela 6: Alocação <i>mix</i> de 1 kWh de energia na matriz energética brasileira, inventário Econinvent v.3.....	45
Tabela 7: Alocação da transformação de 1kg de etanol, inventário Econinvent v.3.....	45
Tabela 8: Categorias de impacto consideradas para a metodologia ReCiPe.....	46
Tabela 9: Categorias de impacto consideradas para a metodologia CML	47
Tabela 10: Categorias de impacto em comum nos métodos CML e ReCiPe.....	47
Tabela 11: Inventários utilizados para o ACV do processo de pré-tratamento hidrotérmico	48
Tabela 12: Inventários utilizados para o ACV do processo de pré-tratamento Organossolve	49
Tabela 13: comparativo de parâmetros utilizados no pré-tratamento de XOS para Cana-de-Açúcar e outras matérias-primas	52
Tabela 14: Gasto energético por etapa dos pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve	55
Tabela 15: Vazão mássica (kg/h) na produção de xarope de XOS para os processos que empregam os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve	56
Tabela 16: Impacto ambiental dos métodos CML x ReCiPe da produção de XOS utilizando os processos de pré-tratamento hidrotérmico e Organossolve	62
Tabela 17: Impactos de acidificação não considerados para os métodos CML e ReCiPe	63
Tabela 18: Subdivisões da categoria de impacto ambiental de Ecotoxicidade para os métodos CML e ReCiPe	64
Tabela 19: Impactos ambientais da produção de XOS utilizando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve pelos métodos CML e ReCiPe	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XOS	Xilooligossacarídeos
β	Beta
ACV	Análise do Ciclo de Vida
GP	Grau de Polimerização
EC	<i>Enzyme commission numbers</i>
NR	Não reportado
EMSO	<i>Enviroment for Modeling, Simulation and Otimization</i>
pH	Potencial hidrogenioiônico
NaOH	Hidróxido de sódio
AD	Esgotamento abiótico
GWP	Aquecimento global
ODP	Destruição da Camada de Ozônio
ET	Ecotoxicidade
PO	Oxidação fotoquímica
AC	Acidificação
EU	Eutrofização
IR	Radiação ionizante
HT	Toxicidade humana
FWAET	Ecotoxicidade aquática de água doce
MAET	Ecotoxicidade aquática marinha
TET	Ecotoxicidade terrestre
FPMF	Formação de partículas finas
OF	Formação de Ozônio
FE	Eutrofização de água doce
LU	Uso da terra
MRS	Escassez de recursos minerais
FRS	Escassez de recursos fósseis
WC	Consumo de água
SO ₂	Dióxido de enxofre

NMVOC	Compostos orgânicos não metano volátil
XOS-bio	XOS integrado a uma biorrefinaria de cana-de-açúcar
XOS-ind	Planta independente de produção de XOS
RenovaBio	Política nacional de biocombustíveis
CBIO	Crédito de descarbonização
2G	Segunda geração
kg Sb eq	Equivalente de quilogramas de antimônio
kg CO ₂ eq	Equivalente de dióxido de carbono
kg CFC-11 eq	Equivalente de quilogramas de CFC-11
kg 1,4-DB eq	Equivalente de quilogramas de 1-4diclorobenzeno
kg C ₂ H ₄ eq	Equivalente de quilogramas de etileno
kg SO ₂ eq	Equivalente de quilogramas de dióxido de enxofre
kg PO ₄ --- eq	Equivalente de quilogramas de fosfato
kBq Co-60 eq	Equivalente de quilogramas de cobalto 60
kg PM _{2.5} eq	Equivalente de quilogramas de partículas finas de poeira
kg NO _x eq	Equivalente de quilogramas de número de oxidação
kg P eq	Equivalente de quilogramas de Fósforo
m ² a crop eq	Equivalente de metros quadrados de terras utilizadas
kg Cu eq	Equivalente de quilogramas de cobre
kg oil eq	Equivalente de quilogramas de óleo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 BIORREFINARIAS	17
3.2 XILOOLIGOSSACARÍDEOS (XOS)	18
3.3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	21
3.4 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA	23
3.5 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E PRODUÇÃO DE XOS	27
3.6 ANÁLISE AMBIENTAL	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 SOFTWARE	35
4.2 SELEÇÃO E ANÁLISE DE LITERATURA	36
4.3 PANORAMA GERAL DO ESTUDO	36
4.4 DESCRIÇÃO DOS CENÁRIOS	38
4.4.1 Pré-Tratamento Hidrotérmico	38
4.4.2 Pré-Tratamento Organossolve	39
4.5 ANÁLISE AMBIENTAL	41
4.5.1 Comparação do desempenho ambiental de uma planta de XOS integrado a uma biorrefinaria com uma planta independente	42
4.5.2 Comparação dos métodos CML e ReCiPe	46
4.5.3 ACV do cenário que usa o pré-tratamento hidrotérmico	47
4.5.4 ACV do cenário que usa o pré-tratamento Organossolve	48
4.5.5 Análise de sensibilidade	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

5.1	SELEÇÃO E ANÁLISE DE LITERATURA	50
5.2	ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE XOS	55
5.3	COMPARAÇÃO DE UMA PLANTA DE XOS INTEGRADA A UMA BIORREFINARIA COM UMA PLANTA INDEPENDENTE	57
5.4	COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS CML E RECIPE	61
5.5	PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	64
5.6	PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE	66
5.7	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	68
5.8	COMPARAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DOS PRÉ- TRATAMENTOS HIDROTÉRMICO E ORGANOSSOLVE	75
6.	CONCLUSÕES	78
7.	REFERÊNCIAS	79
	ANEXO A – LISTA DE EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA O BALANÇO DE ENERGIA	87

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, fazendo-se necessária uma mudança da matriz energética mundial para fontes renováveis, de forma a se reduzir os impactos ambientais gerados pela crescente demanda por energia. Neste contexto, o Brasil se destaca por possuir uma matriz energética altamente renovável com mais de 80% de energia proveniente de fontes renováveis em comparação com médias inferiores a 30% do restante do mundo (EPE, 2021). Neste sentido, a biomassa se destaca naturalmente como uma matéria-prima interessante para facilitar essa transição devido ao seu grande potencial energético (MAITY; MALLICK, 2022; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EPE, 2021).

A biomassa é um material lignocelulósico renovável e abundante que pode ser encontrada na forma de culturas energéticas, biomassa lignocelulósica, resíduos agrícolas, efluentes etc. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EPE, 2021). No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar é o subproduto lignocelulósico gerado em maior abundância no setor sucroenergético. Estima-se que foram colhidos no país 610,13 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2022/2023, 5,4% a mais que na safra 2021/2022, com o estado de São Paulo respondendo por cerca de 50% deste total (CONAB, 2023).

Neste sentido, considerando o amplo leque de aplicações da biomassa e seu potencial para o desenvolvimento de processos sustentáveis para substituir processos químicos já existentes, surgiu o conceito de biorrefinaria, a qual pode ser definida como uma unidade de processamento da biomassa para a produção de biocombustíveis, energia e diferentes produtos químicos, utilizando a biomassa preferencialmente em sua totalidade em produtos comercializáveis (PÉREZ et al., 2023). Estas unidades industriais se encaixam no conceito de economia circular, uma vez que resíduos e subprodutos gerados no processo de produção de energia podem ser utilizados na geração de novos produtos com alto valor comercial, explorando o potencial máximo das biomassas, maximizando a produção de energia e produtos e reduzindo a geração de resíduos e gases causadores do efeito estufa (GEE). Isso acontece pois bioprodutos gerados a partir de resíduos (como por exemplo o etanol e biodiesel) emitem menor quantidade de GEE em comparação aos produtos em que eles substituem (como por exemplo os combustíveis fósseis), que possuem cadeias mais poluentes (CHANDEL et al., 2018; OCTAVE; THOMAS, 2009; PÉREZ et al., 2023).

A produção de energia e bioprodutos a partir de biomassa é amplamente estudada na comunidade científica. A revisão publicada por Gandam et al., (2022) trouxe diversos estudos utilizando espigas de milho dentro do conceito de biorrefinaria com diferentes tecnologias de conversão. Longati; Batista; Cruz, (2020) demonstraram em seu estudo a integração da biorrefinaria de cana-de-açúcar e soja. Milessi et al., (2021) demonstraram dentro do conceito de biorrefinaria o uso da biomassa de cana-de-açúcar para a obtenção de xilooligossacarídeos (XOS), um bioproduto com alto valor comercial.

O Brasil possui um papel de destaque na implementação de biorrefinarias, uma vez que possui diversas vantagens tais como extensas culturas agrícolas, grande biodiversidade, radiação solar intensa, abundância de água, diversidade de climas e grande produção de biocombustíveis (PÉREZ et al., 2023). As biorrefinarias brasileiras de produção de etanol são bem desenvolvidas e estabelecidas. Elas geralmente produzem etanol, açúcar e bioeletricidade e têm o bagaço e a palha da cana-de-açúcar como seus principais subprodutos (VANDENBERGHE et al., 2022).

A biomassa lignocelulósica apresenta grande potencial como matéria-prima na produção de biocombustíveis e bioprodutos, uma vez que são constituídas principalmente por celulose e hemicelulose, as quais são compostas por monômeros de açúcares fermentescíveis como glicose e xilose, e por lignina a qual é rica em moléculas aromáticas de interesse à indústria química (PÉREZ et al., 2023). A fermentação alcoólica da glicose, principal componente da celulose, é um processo bem estabelecido a nível industrial utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, a qual apresenta excelentes rendimentos, produtividades e tolerância ao etanol. Contudo, o mesmo desempenho não é observado para esta levedura quando é utilizada a fração hemicelulósica como substrato, uma vez que sua forma selvagem não é capaz de metabolizar xilose, principal constituinte da hemicelulose (CARVALHO et al., 2013; PÉREZ et al., 2023). Desta forma, a fração hemicelulósica é atualmente subutilizada de forma que seu aproveitamento, embora crucial, permaneça como um grande desafio à nível global. Neste sentido, o estabelecimento de tecnologias que possibilitem o aproveitamento da hemicelulose é de grande importância para o desenvolvimento energético e sustentável do país.

A lignina é um componente de grande complexidade e variedade estrutural e, por isso, geralmente é queimada a fim de fornecer calor e energia para uma biorrefinaria. Porém, recentemente, o desenvolvimento de processos para obtenção de produtos de alto valor agregado utilizando a lignina como matéria-prima vem recebendo destaque, como

por exemplo bioplásticos e *building blocks* (precursores químicos) (SETHUPATHY et al., 2022).

Além de biocombustíveis, a hemicelulose possui potencial como matéria-prima para outros bioprodutos de maior valor comercial como enzimas, ácidos orgânicos e xilooligossacarídeos (XOS), possibilitando uma menor geração de resíduos e, conseqüentemente, incentivando uma economia circular (VANDENBERGHE et al., 2022). Adicionalmente, é possível que a coprodução de bioprodutos de elevado valor comercial possa contribuir significativamente com a viabilidade econômica da produção de biocombustíveis de segunda geração, os quais ainda enfrentam desafios para se tornarem economicamente interessantes (AMORIM et al., 2019).

XOS são oligossacarídeos compostos por 2-7 unidades de xilose ligadas por ligações do tipo β -(1,4), produzidos a partir da hidrólise da xilana presente na hemicelulose. Estão presentes de forma natural em mel, frutas e vegetais, porém não em quantidades suficientes para serem extraídos à nível industrial (AMORIM et al., 2019). Estes oligossacarídeos vêm recebendo atenção dos setores alimentício e farmacêuticos pois, embora eles não sejam digeridos no corpo humano por conta de suas ligações β , eles possuem diversas propriedades probióticas e organolépticas (MANICARDI et al., 2023). Porém, seu elevado custo de obtenção é um fator limitante em sua comercialização. Desta forma, estes compostos vêm sendo estudados com o objetivo de devolver processos produtivos com maior eficiência e retorno econômico (AMORIM et al., 2019).

A produção de XOS a partir de biomassa lignocelulósica inicia-se por uma etapa de pré-tratamento seguida de hidrólise enzimática da biomassa, etapas necessárias para promover a quebra da estrutura da matéria-prima lignocelulósica e liberação dos açúcares disponíveis em sua composição (VANDENBERGHE et al., 2022). Milessi et al., (2021) estudaram a cadeia produtiva de XOS a partir de bagaço de cana utilizando diferentes pré-tratamentos da biomassa para extração da xilana na forma de oligômeros. Dentre os pré-tratamentos estudados, os métodos Organossolve e hidrotérmico se mostraram promissores, com elevada conversão na etapa de hidrólise enzimática subsequente, e gerando XOS com propriedades probióticas e antimicrobianas (MILESSI et al., 2021). Entretanto, apenas pelos dados técnicos obtidos pelos autores não foi possível estabelecer o melhor pré-tratamento para a produção de XOS a partir de bagaço de cana, dada a proximidade dos dados de conversão e produção de XOS, de forma que dados de impactos ambientais podem auxiliar na tomada de decisão do processo. Considerando o exposto e a escassez de análises técnico-econômicas e ambientais da produção de XOS, este

trabalho teve por objetivo realizar uma análise ambiental da produção de xarope de XOS em processo integrado a uma biorrefinaria de cana-de-açúcar, por meio da análise do ciclo de vida (ACV), comparando-se processos utilizando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve da biomassa a fim de se determinar o processo ambientalmente mais interessante para a produção de XOS.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar a avaliação de impacto ambiental da produção de XOS integrada à uma biorrefinaria de cana-de-açúcar a fim de determinar o pré-tratamento mais interessante do ponto de vista de sustentabilidade entre os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve da biomassa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Levantamento de dados e análise da literatura utilizando o *software* Power BI a fim de caracterizar o processo a ser realizado;
2. Levantamento de dados técnicos sobre o processo de produção de XOS utilizando os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico e realizar a montagem dos fluxogramas de processo;
3. Obtenção dos balanços de massa e energia dos cenários avaliados utilizando o *software* de modelagem de processos EMSO;
4. Realizar a ACV do processo de produção do xarope de XOS aplicando o pré-tratamento hidrotérmico utilizando as metodologias CML e ReCiPe;
5. Realizar a ACV do processo de produção do xarope de XOS aplicando o pré-tratamento Organossolve utilizando as metodologias CML e ReCiPe;
6. Avaliar o impacto que a demanda energética do processo exerce no desempenho ambiental dos cenários avaliados;
7. Comparar as metodologias CML e ReCiPe frente às emissões obtidas nos dois cenários;
8. Comparar os impactos ambientais entre os dois pré-tratamentos estudados e selecionar o mais adequado do ponto de vista ambiental para uma biorrefinaria de cana;

cana-de-açúcar e vinhaça, que podem ser utilizados como matéria-prima em outros processos e convertidos em produtos de alto valor comercial (LEE et al., 2023).

O setor industrial de cana-de-açúcar no Brasil é um exemplo do conceito de biorrefinaria, devido a produção de uma grande variedade de produtos como etanol, energia e açúcar (LONGATI; BATISTA; CRUZ, 2020). A inserção de produtos de alto valor comercial, como o XOS no portfólio pode contribuir com a viabilidade econômica da planta. Porém é importante realizar uma ACV com a finalidade de entender o desempenho ambiental do processo e seus impactos ambientais agregados (MANICARDI et al., 2023). A Figura 2 apresenta um processo produtivo de XOS integrado a uma biorrefinaria de etanol.

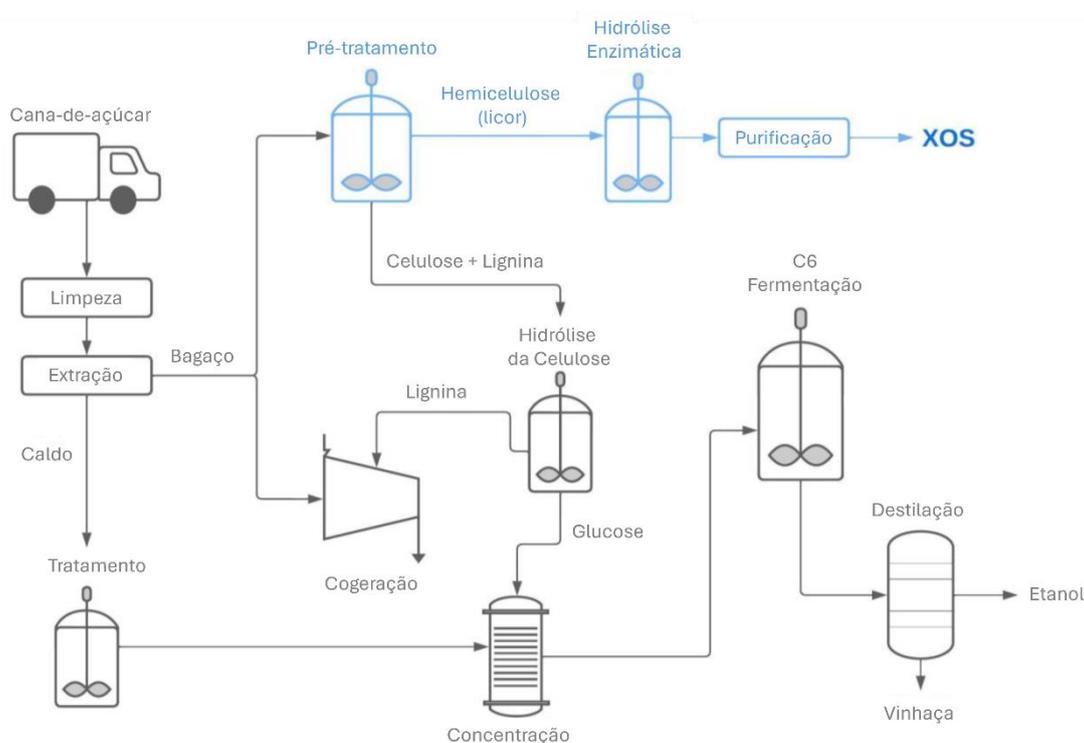


Figura 2: Fluxograma de uma biorrefinaria integrada de cana-de-açúcar com produção de bioetanol e XOS. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)

3.2 XILOOLIGOSSACARÍDEOS (XOS)

Biorrefinarias podem produzir uma extensa variedade de coprodutos a partir de diferentes biomassas, dentre os quais destacam-se os XOS, que são compostos de alto valor comercial com mercado consumidor promissor. O mercado global para a produção de XOS vem crescendo mundialmente: em 2020 foram produzidos 1084 kton de XOS

com um valor de até U\$ 102,1 milhões. A expectativa é que o mercado cresça cerca de U\$135,7 milhões até 2026 (SGANZERLA et al., 2023).

Os XOS são compostos por unidades de xilose unidas por ligações β -(1,4) (Figura 3) e podem possuir diversos grupos funcionais, como resíduos arabinosil, grupos acetil e ácidos urônicos ou fenólicos (G. DEL RÍO et al, 2022). XOS podem ser obtidos a partir de diversas matérias-primas e processos de produção, sua escolha pode causar divergências como o grau de polimerização (GP), padrão de substituições da cadeia principal e tipos de ligações (AMORIM et al., 2019; DEL RÍO et al., 2022).

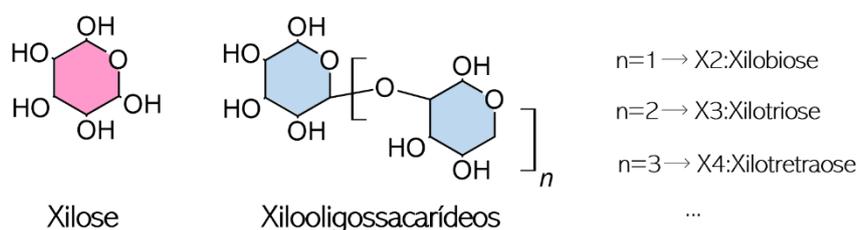


Figura 3: Estrutura molecular de xilose e xilooligosacarídeos. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)

Estes oligossacarídeos vêm recebendo atenção dos setores alimentício e farmacêutico pois, embora eles não sejam digeridos no corpo humano por conta de suas ligações β , eles possuem diversas propriedades e efeitos benéficos à saúde dependendo da sua distribuição molecular. Eles podem ser utilizados como adoçantes dietéticos para alimentos de baixa caloria, e como compostos na formulação de drogas e ingredientes alimentícios. Além disso, eles possuem propriedades probióticas e organolépticas, auxiliam na absorção de cálcio e metabolismo lipídico e atuam como agentes emulsificantes e estabilizadores (AMORIM et al., 2019; CARVALHO et al., 2013; DEL RÍO et al., 2022; HUGHES et al., 2007).

Dentre as diversas propriedades nutracêuticas encontradas nos XOS podemos citar seu papel antitumoral. Os XOS quando ingeridos são fermentados pela microbiota intestinal e com isso há a produção de ácidos graxos de cadeia curta, constituídos principalmente de ácido butírico, ácido acético e ácido propiônico (WU et al., 2020). Estudos de Hague et al. (1995) indicaram que a presença destes ácidos graxos no organismo pode inibir o crescimento e proliferação de células cancerígenas. Neste tema Xu et al. (2023) estudaram os efeitos dos XOS em células tumorais de cólon *in vitro* e observaram que o consumo de XOS causou uma diminuição no crescimento tumoral de

40% e aumento na quantidade de ácidos graxos. Outros efeitos probióticos também podem ser observados nos XOS, Gobinath et al. (2010) demonstraram os efeitos benéficos dos XOS no tratamento da diabetes em ratos, melhorando parâmetros como glicose, colesterol e outros, diminuindo a hiperglicemia e retardando complicações secundárias. Porém, o elevado custo de obtenção de XOS é um fator limitante em sua comercialização, tornando importante os avanços na tecnologia de produção destes compostos para atingir maior eficiência e retorno econômico (AMORIM et al., 2019).

A produção de XOS a partir de biomassa lignocelulósica inicia-se por uma etapa de pré-tratamento seguida de hidrólise enzimática da biomassa, etapas necessárias para promover a quebra da estrutura da matéria-prima lignocelulósica e liberação dos açúcares disponíveis em sua composição (VANDENBERGHE et al., 2022). Milessi et al., (2021) estudaram a produção de XOS a partir de bagaço de cana utilizando diferentes pré-tratamentos da biomassa para extração da xilana na forma de oligômeros. Dentre os pré-tratamentos estudados, os métodos Organossolve e hidrotérmico se mostraram promissores, com elevada conversão de hidrólise enzimática na etapa subsequente, e gerando XOS com propriedades probióticas e antimicrobianas (MILESSI et al., 2021).

A escolha do pré-tratamento ideal é de extrema importância na produção do XOS, uma vez que o pré-tratamento escolhido impacta diretamente no grau de solubilização da hemicelulose na forma de oligômeros assim como no tamanho da cadeia destes oligômeros. Estudos mostram que uma polimerização entre 2 e 4 está relacionada a moléculas de alto valor para aplicação em probióticos, enquanto graus de polimerização mais altos (5-6) diminui sua utilização (CARVALHO et al., 2013; JANG et al., 2021) . Bragatto; Segato; Squina, (2013) e Forsan et al., (2021) obtiveram uma maioria de xilotetraose utilizando pré-tratamento ácido. Já Huang et al., (2017) obtiveram uma maioria de xilobiose com pré-tratamento hidrotérmico e Valladares-Diestra; Porto de Souza; Vanderberghe; Soccol, (2022) obtiveram uma maioria de xilotrioses com o tratamento Organossolve.

Outro parâmetro importante a ser considerado na seleção do pré-tratamento ideal é a pureza do XOS, uma vez que dependendo do pré-tratamento utilizado pode-se encontrar impurezas como derivados de açúcar, furfural e ácido fórmico. Essas impurezas são de difícil separação, demandam diversas etapas de purificação, o que podem impactar diretamente em altos custos de investimentos e na sustentabilidade do processo (JANG et al., 2021).

3.3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Matérias-primas lignocelulósicas podem ser obtidas de diversos grupos de biomassa tais como culturas energéticas, plantas aquáticas, resíduos florestais, resíduos agrícolas e resíduos sólidos urbanos orgânicos (Figura 4). Estas matérias-primas são encontradas em abundância e têm a capacidade de apoiar a produção sustentável de biocombustíveis e bioprodutos (NANDA et al., 2015; ZABED et al., 2017).

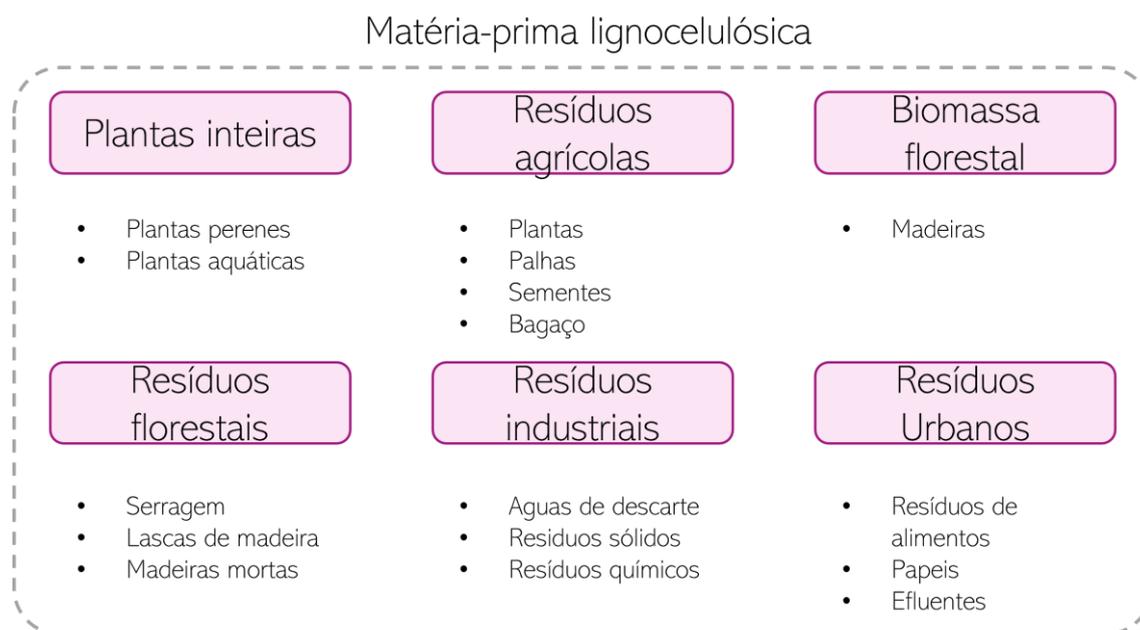


Figura 4: Diferentes fontes de matéria-prima lignocelulósica

As matérias-primas lignocelulósicas são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, formando uma estrutura resistente de elevada recalcitrância e podendo ter sua composição variada principalmente pelo tipo, espécie e fonte da biomassa. A abundância de cada um destes polímeros é essencial para uma boa eficiência na conversão em diferentes bioprodutos (BAJPAI, 2016).

O principal componente destas matérias-primas é a celulose (40-50%), promovendo um suporte estrutural para a parede celular. Ela é composta por β -D-glucopiranoses ligadas por ligações glicosídicas β -(1,4), suas cadeias são agrupadas por ligações de hidrogênio e Van Der Waals, fazendo com que suas cadeias sejam compactadas em microfibras cristalinas, formando uma estrutura de difícil degradação (BAJPAI, 2016).

O segundo componente mais abundante nas biomassas é a hemicelulose (20-40%), sua composição pode variar de acordo com cada biomassa, porém de maneira geral consiste em uma cadeia principal de xilana (polímero formado principalmente por xilose) com diferentes monômeros ligados a suas cadeias laterais que podem ser pentoses, hexoses, ácidos urônicos, xilose, arabinose, manose, galactose e grupos acetilados. As hemiceluloses possuem peso molecular menor que as celuloses e são facilmente hidrolisadas, a Figura 5 demonstra a estrutura principal da hemicelulose (BAJPAI, 2016; POLETTTO et al., 2020). Anualmente são produzidos cerca de 60 bilhões de toneladas de hemicelulose no mundo, a qual possui potencial de aplicação no setor alimentício, farmacológico e energético e permite a coprodução de produtos de alto valor comercial, como o XOS (POLETTTO et al., 2020; RAO et al., 2023).

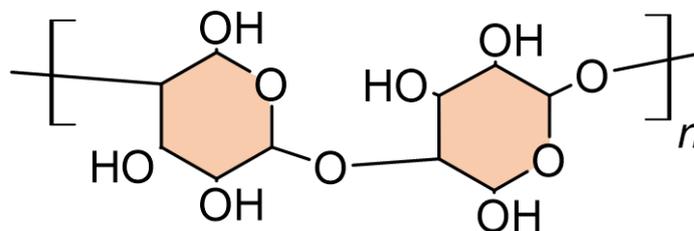


Figura 5: Cadeia de Hemicelulose. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)

Por fim, a lignina é o terceiro componente mais abundante nas matérias-primas lignocelulósicas (10-20%). Este polímero está presente nas paredes celulares e proporcionam suporte estrutural, impermeabilidade e resistência (BAJPAI, 2016; WYMAN, 1994). A lignina é considerada como um dos maiores impeditivos para a hidrólise enzimática e microbiana da biomassa, uma vez que além de ser uma barreira física, ela apresenta efeitos nocivos como adsorção inespecífica de enzimas e toxicidade em microrganismos. Neste sentido, uma etapa de pré-tratamento da biomassa é necessária para romper a estrutura recalcitrante e remover a lignina da biomassa, promovendo também o aumento da área de superfície interna e uma maior acessibilidade de enzimas aos açúcares fermentescíveis (BAJPAI, 2016).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, gerando em torno de 240kg de bagaço por tonelada de cana-de-açúcar processada. Esta considerável quantidade de subproduto gerado no país abre portas para seu estudo em aplicações diversas em biorrefinarias, utilizando-o para a produção de biocombustíveis e

bioprodutos e proporcionando vantagens econômicas, ambientais e sociais (MAITAN-ALFENAS; VISSER; GUIMARÃES, 2015).

Os métodos de pré-tratamento de biomassa possuem como principal objetivo solubilizar a biomassa, tornando os compostos de interesse acessíveis para a produção de bioprodutos. Geralmente, após o pré-tratamento, obtém-se uma fração líquida rica em hemicelulose solubilizada e uma fração sólida rica em celulose disponível para a hidrólise enzimática. Para isso os métodos extraem a hemicelulose a partir da quebra entre ligações individuais de hemicelulose, ligações de hemicelulose e lignina e ligações da hemicelulose e a celulose (POLETTO et al., 2020). O tipo de pré-tratamento irá definir o grau de solubilização da hemicelulose, se em forma de monômeros ou oligômeros, de forma que sua escolha irá depender do produto de interesse.

3.4 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A produção de XOS a partir de matérias-primas lignocelulósicas não é trivial e possui diversos desafios a serem superados, tais como a complexidade estrutural, a composição variada, sazonalidade e risco de deterioração (CARVALHO et al., 2013; DEL RÍO et al., 2022; YEGIN, 2023). Na literatura é reportada a produção de XOS a partir de diversos pré-tratamentos, podendo ser realizada a partir de apenas um único pré-tratamento, ou uma combinação de pré-tratamentos seguido por hidrólise enzimática, permitindo uma maior eficiência na produção. Os pré-tratamentos são necessários para extração da xilana da hemicelulose na forma de xilooligômeros e podem ser classificados principalmente como químicos, físicos, físico-químicos e biológicos (Figura 5) (BRAGATTO; SEGATO; SQUINA, 2013; YEGIN, 2023). De acordo com Milessi et al., (2021), a produção de XOS por meio dos pré-tratamentos alcalino, Organossolve e hidrotérmico resultam em rendimentos e conversões interessantes, uma vez que estes processos em condições brandas evitam a hidrólise completa dos monômeros de xilose da xilana.



Figura 5: Diferentes processos de pré-tratamento de biomassa. Fonte: (MANICARDI et al., 2023)

Uma gama de fatores influencia a escolha do método de pré-tratamento, como por exemplo custos de operação, efetividade, geração e tratamento de resíduos e impactos ambientais. Essa diversidade de fatores tornam a seleção do método ideal difícil de ser avaliada (AGBOR et al., 2011). Os pré-tratamentos físicos como a moagem, microondas e irradiação causam um aumento na área de superfície disponível na biomassa, reduzindo o GP e cristalinidade da célula vegetal. Um bom resultado neste processo de pré-tratamento depende tanto das características da biomassa quanto no tamanho final necessário das partículas (AGBOR et al., 2011).

Tratamentos químicos são aqueles que envolvem substâncias alcalinas, ácidas, solventes orgânicos e líquidos iônicos (AGBOR et al., 2011). Podemos citar primeiramente o pré-tratamento alcalino, que consiste na ocorrência das reações de solvatação e saponificação que causam um estado de inchaço na biomassa, solubilizando a lignina, o que torna os açúcares mais acessíveis para enzimas hidrolíticas (GONÇALVES et al., 2022). Este pré-tratamento é amplamente estudado para a produção do XOS, sendo muito eficiente na quebra de ligações entre a xilana e a lignina, além de permitir a remoção da lignina sem a degradação de carboidratos, porém, este método possui a desvantagem por causar corrosão dos equipamentos e tubulações (CARVALHO et al., 2013; YEGIN, 2023. Adicionalmente, Milessi et al., (2021) mostraram um resultado pouco satisfatório na produção de XOS utilizando este pré-tratamento quando comparado aos pré-tratamentos hidrotérmico e Organosolve.

No pré-tratamento ácido, tanto por ácido diluído quanto por ácido concentrado, a hemicelulose é hidrolisada praticamente em sua totalidade, porém, este método não é amplamente utilizado na produção de XOS pois solubiliza a xilana principalmente na forma

de monômeros de xilose (RODRIGUES REIS et al., 2023). Além disso, pode gerar corrosão de equipamentos e produção de subprodutos como furfural e ácido fórmico que podem inibir a atividade das enzimas hidrolíticas nas etapas seguintes (YEGIN, 2023).

O pré-tratamento Organossolve utiliza solventes orgânicos ou misturas aquosas orgânicas e geralmente é conduzido a altas temperaturas. O álcool presente nos solventes remove a lignina e pode resultar em uma solubilização quase completa da hemicelulose, causando uma dissociação parcial do íon de hidrogênio da celulase e dissolução dos fragmentos de lignina (AGBOR et al., 2011). Esse pré-tratamento traz vantagens como a seletividade dos componentes, celulose altamente digestível, baixa produção de inibidores e solventes recicláveis. Álcoois de cadeia curta, como o etanol e metanol, são os mais utilizados neste pré-tratamento, podendo-se utilizar também imidazol, ácido lático e outros (KARNAOURI et al., 2021). O método Organossolve tem se mostrado muito eficiente no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas, mesmo em escala industrial, com boa remoção da lignina e assim um alto rendimento de produtos (KARNAOURI et al., 2021).

Os métodos físico-químicos incluem a maior gama de pré-tratamentos e tecnologias, como exemplo a explosão a vapor e pré-tratamentos hidrotérmicos (AGBOR et al., 2011). O pré-tratamento hidrotérmico é uma técnica vantajosa no âmbito ambiental por não utilizar solventes. Seu princípio envolve a auto-hidrólise da biomassa em presença do íon hidroxônio [H_3O^+], pois a constante dielétrica da água permite a dissolução dos compostos orgânicos, enquanto a elevada constante de ionização proporciona um meio ácido, resultando na hidrólise da biomassa pela quebra das ligações éster e éter. Além disso, conta-se ainda com a ação catalisadora do ácido acético liberado a partir da desacetilação das cadeias laterais da hemicelulose (SILVA, 2016).

Pré-tratamentos biológicos são aqueles que utilizam de enzimas e microrganismos que causam a degradação da lignina presente na biomassa. Por serem processos lentos, usualmente de alto custo e que requerem cuidado nas condições de reação, geralmente estes tratamentos são associados com outros pré-tratamentos (AGBOR et al., 2011). A estratégia de combinar métodos de pré-tratamento permite uma eficiência até três vezes maior do que quando utilizado apenas o método químico (YEGIN, 2023).

São diversos os métodos de pré-tratamento que podem ser utilizados para a extração da hemicelulose e com isso obtenção de XOS (Tabela 1), os mais utilizados são alcalinos e hidrotérmicos (CARVALHO et al., 2013). Porém, cada biomassa utilizada apresentará composições diferentes e, assim, necessidades de pré-tratamento distintas. Além

disso, cada método apresenta vantagens e desvantagens em seu processo, tanto relacionados ao seu rendimento e geração de impurezas quanto no quesito ambiental, sendo importante uma análise profunda para a seleção do melhor método para cada processo.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens de alguns dos pré-tratamentos utilizados na produção de XOS

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Alcalino	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiente na quebra de ligações entre a xilana e a lignina. - Permite a remoção da lignina sem a degradação de carboidratos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode causar corrosão dos equipamentos e tubulações. - Não preserva grupos acetil presentes na xilana. - Resultado pouco satisfatório na produção de XOS.
Ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Altas concentrações de ácido resultam em boas eficiências de reação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode gerar corrosão de equipamentos quando utilizadas altas concentrações. - Produção de subprodutos que inibem a atividade das enzimas na hidrólise enzimática. - As condições utilizadas geralmente resultam em elevada severidade. - Solubilização da hemicelulose na forma de monômeros.
Hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> - Possui alta viabilidade energética - Ambientalmente interessante. 	<ul style="list-style-type: none"> - Processos muito severos podem causar a geração de subprodutos inibidores
Organossolve	<ul style="list-style-type: none"> - Solubilização quase completa da hemicelulose e dissolução dos fragmentos de lignina - Seletividade dos componentes - Baixa produção de inibidores - Solventes recicláveis. 	<ul style="list-style-type: none"> - Poucos estudos foram feitos com produção de alta escala utilizando este método - Alto custo dos solventes orgânicos e investimento em equipamentos

Fonte: (AGBOR et al., 2011; CARVALHO et al., 2013; KARNAOURI et al., 2021; MILESSI et al., 2021; RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2022; SCAPINI et al., 2021; YEGIN, 2023)

3.5 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E PRODUÇÃO DE XOS

Conforme previamente descrito (item 3.2), XOS podem ser obtidos a partir da degradação da xilana de forma química ou enzimática. A escolha do método utilizado na sua produção interfere diretamente no que se diz respeito aos GP obtidos ao final do processo, os quais são relacionados com os efeitos probióticos encontrados nos XOS (FUSO

et al., 2022). Atualmente, o mercado se limita a XOS com GP entre 2 e 6 e assim, é importante a escolha de métodos assertivos neste ponto (FUSO et al., 2022).

A fim de se atingir este requisito, a realização de um pré-tratamento de baixa severidade levará a solubilização da xilana na forma de oligômeros. Assim, após o pré-tratamento é necessária uma etapa enzimática na qual acontece a conversão dos xilooligômeros em XOS em XOS (CARVALHO et al., 2013; GONÇALVES et al., 2022).

Fuso et al., (2022) mostraram que a produção de XOS pode ser obtida por hidrólise química ou enzimática; porém os métodos químicos levam à hidrólise aleatória dos oligômeros, podendo gerar monômeros, além da presença de diversos compostos indesejados como, furfural e ácidos fenólicos. Dessa forma, a produção de XOS a partir da hidrólise enzimática tem se mostrado interessante, tanto pelo processo controlado com temperaturas brandas e altos tempos de reação, que evita a produção de subprodutos, quanto com a redução de impactos ambientais e resíduos gerados no processo (FUSO et al., 2022; MARTINS et al., 2023).

A hidrólise enzimática dos XOS é catalisada pelas xilanases (endo-1,4- β -xilanase, EC 3.2.1.8). Estas enzimas catalisam as ligação 1,4- β -D-xilosídicas das xilanas e podem ser obtidas a partir de diversos organismos como fungos, leveduras, bactérias, protozoários, algas, crustáceos e insetos (YEGIN, 2023). A maioria das xilanases comerciais são obtidas a partir de bactérias e fungos. A escolha da xilanase ideal é de extrema importância para maximizar a produção do XOS, sendo importante considerar a atividade das endoxilanases, resistência a íons metálicos, pH e temperatura ótimas de reação (COLLINS; GERDAY; FELLER, 2005; YEGIN, 2023).

Devido à alta complexidade e heterogeneidade da xilana, existe uma gama de xilanases com diferentes especificidades e sequências primárias. Os dois principais grupos de xilanases que catalisam a hidrólise da xilana são as endoxilanases e as β -xilosidases. As Endo- β -(1,4)-xilanases (EC 3.2.1.8) são enzimas que agem diretamente na cadeia principal de xilose da xilana, clivando aleatoriamente as ligações glicosídicas entre as unidades de xilose (CARVALHO et al., 2013). Estas xilanases são classificadas como glicosidades de forma geral (EC 3.2.1.x) uma vez que a atividade das xilanases pode ser encontrada não apenas na classificação de número EC 3.2.1.8, mas também nas famílias 5, 7, 8, 16, 26, 43, 52 e 62, cada uma destas famílias é caracterizada por mecanismos de ação particulares (COLLINS; GERDAY; FELLER, 2005).

As beta-xilosidases (EC 3.2.1.37) são enzimas que liberam monômeros de xilose a partir da extremidade não redutora de xilooligômeros (DODD; CANN, 2009). Na hidrólise enzimática da xilana as endoxilanases quebram a xilana em xilooligômeros menores, aumentando a concentração de extremidades não redutoras, e as β -xilosidases atuam nestes compostos, liberando xilose (DODD; CANN, 2009). Desta maneira, esta classe de xilanases não é interessante para a produção de XOS, de forma a se considerar coquetéis de xilanase sem atividade de betas na escolha das enzimas para a hidrólise enzimática visando XOS.

Um dos maiores desafios enfrentados hoje pelos pesquisadores é a otimização dos parâmetros de reação para a maximização dos rendimentos de XOS e a redução de geração de subprodutos (OTIENO; AHRING, 2012; VALLADARES-DIESTRA et al., 2023). Diversos estudos estão sendo realizados utilizando-se de diferentes fontes de xilanases, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Estudos sobre a produção de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar com o uso de diferentes xilanases

Enzima	Rendimento (%)	XOS (g/l)	Referências
Endo-b-1,4-xylanase rhlxyn11a	57,4	NR	XUE et al., (2016)
Xilanase de <i>Thermobifida fusca</i>	23,7	NR	YANG et al., (2005)
Xilanase afxyna	70,0	4,0	YANG et al., (2015)
Xilanase ns22036	90,8	32,5	MILESSI et al., (2021)
Xilanase ns22036	89,5	33,3	MILESSI et al., (2021)
Birchwood xilana	68,71	NR	BRAGATTO; SEGATO; SQUINA, (2013)
Cellulase (cellic ctec2)	50,96	50,92	DEEBA et al., (2022)
Xylanase novozymes™	NR	12,44	NASCIMENTO et al., (2016)
<i>Pichia pastoris</i> xilanase	NR	32,33	NASCIMENTO et al., (2022)
Trichoderma viride endoxilanase	35,42	12,00	SAMANTA et al., (2015)
Xilanase	30,30	6,10	VALLADARES-DIESTRA; PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE; SOCCOL, (2022)
M51endoxilanase	57,70	NR	CARVALHO et al., (2018)

O alto custo das enzimas é um dos maiores desafios do ponto de vista econômico na implementação destes processos em escala industrial, uma vez que o consumo de enzimas afeta os custos de produção. Neste sentido, existem diversas pesquisas focadas na produção de XOS, na redução dos custos das enzimas com melhorias em sua atividade, imobilização de enzimas e adaptação das etapas de pré-tratamento para melhor eficiência no processo (GONÇALVES et al., 2022).

3.6 ANÁLISE AMBIENTAL

Todo processo causa algum impacto ao meio ambiente, seja este em razão do processo produtivo, das matérias-primas ou do uso do produto final (FRAZÃO BARBOSA JÚNIOR et al., 2008). Neste contexto, surge a necessidade de avaliação ambiental da produção de um determinado produto com o objetivo de estimar o desempenho ambiental do processo em questão, identificar possíveis melhorias e gargalos, minimizar geração de resíduos, efluentes e emissões e, assim, minimizar os impactos ambientais daquele produto (MENDES; BUENO; OMETTO, 2015).

A ACV é uma ferramenta com o objetivo de avaliar impactos em um determinado processo de forma qualitativa e quantitativa, aprimorar processos produtivos, comparar desempenhos ambientais, identificar estágios da produção com maior impacto ambiental, avaliar melhorias no processo e, auxiliar na tomada de decisão quanto a um processo produtivo ou produto (FRAZÃO BARBOSA JÚNIOR et al., 2008). Dessa forma, por meio da ACV é possível tomar decisões de forma a proteger recursos naturais e maximizar suas eficiências, gerenciar dados e promover suporte técnico. Possibilitando a visualização da relação entre diversas etapas do ciclo de vida de um produto ou processo e o meio ambiente (MOURAD et al., 2007).

A metodologia permite quantificar e comparar os impactos ambientais de bens e serviços durante todo o seu ciclo de vida, se iniciando na produção e extração de matérias primas, passando pelas etapas de produção, até o seu consumo (Figura 6). A ACV quantifica todas as entradas e saídas energéticas e mássicas a fim de definir o impacto ambiental (MOURAD et al., 2007; PÉREZ et al., 2023).

Existem diversas maneiras de se conduzir um estudo de ACV, principalmente devido à complexidade dos sistemas e características ambientais de cada região. Os principais métodos para ACV utilizados são europeus, norte americanos e japoneses (FRAZÃO BARBOSA JÚNIOR et al., 2008). De forma geral os estudos devem seguir os

seguintes critérios: (i) definição de objetivo e escopo; (ii) análise de inventário, com a coleta de dados e procedimentos de cálculos para quantificar entradas e saídas; (iii) avaliação de impactos ambientais potenciais e; (iv) interpretação de resultados, obtendo-se as constatações das análises e alcance de conclusões e recomendações (FRAZÃO BARBOSA JÚNIOR et al., 2008).



Figura 6: Representação das etapas consideradas em um estudo de ACV. Fonte: (MOURAD et al., 2007)

Estudos vêm sendo realizados nos últimos anos com o objetivo de determinar os impactos ambientais em processos como o de produção de XOS, como BUENO et al., (2016) e BARBOSA et al., (2021). LOPES et al., (2019) conduziram em seus estudos um ACV em biorrefinarias de pequena escala na produção de XOS e isobuteno e levou a um impacto ambiental de $48.8 \text{ kgCO}_{2\text{eq.}}/\text{GJ}_{\text{isobuteno}}$ em uma planta localizada no Chile e $60.7 \text{ kgCO}_{2\text{eq.}}/\text{GJ}_{\text{isobuteno}}$ em Portugal. González-García; Morales; Gullón, (2018) estimaram os impactos ambientais de uma biorrefinaria de bioetanol e XOS a partir de subprodutos de malte cervejeiro, identificando pontos de poluição dentro do processo. Os autores tiveram como resultados da ACV a identificação de dois focos de emissões ambientais em toda a cadeia da biorrefinaria: a produção de vapor necessária para atingir a grande temperatura de pré-tratamento (responsável por contribuições superiores a 50% em categorias como acidificação e potencial de aquecimento global) e a produção de enzimas necessárias na

sacarificação e fermentação simultâneas (> 95% de contribuições para os potenciais de eco toxicidade aquáticos terrestres e marinhos).

Existe uma variedade de modelos, chamados métodos, que podem ser utilizados para a avaliação de impactos ambientais como mudanças climáticas, esgotamento de recursos, uso da terra, uso da água, efeitos tóxicos sobre humanos e ecossistemas, acidificação e entre outros. Cada método irá abordar categorias de impactos diferentes, sendo elas *midpoint* (orientados ao problema) e *endpoint* (orientados ao impacto), por isso a escolha do método que mais se aplica aos objetivos de cada estudo é essencial (PÉREZ et al., 2023). A Tabela 3 demonstra alguns dos métodos aplicados no ACV e as categorias de impacto presentes em cada um.

Tabela 3: Métodos para aplicação ACV e as categorias de impacto que cada um dos métodos engloba

Categorias de impacto	CML	Eco-	ILCD		ReCiPe		Traci 2.1	Usetox
		indicator	end-point	mid-point	end-point	mid-point		
Das alterações climáticas	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Esgotamento de recursos	✓	✓		✓	✓	✓	✓	
Ecotoxicidade	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
Uso de energia		✓						
Eutrofização	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Toxicidade humana	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Radiação ionizante		✓	✓	✓	✓	✓		
Uso da terra		✓	✓	✓	✓	✓		
Destruição da camada de ozônio	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Assunto particular		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Oxidação fotoquímica	✓		✓	✓	✓	✓	✓	

Fonte: (ACERO; RODRÍGUEZ; CHANGELOG, 2017)

A metodologia ReCiPe inclui as categorias de processos *midpoint* e de processos *endpoint*. O modelo está disponível em três diferentes perspectivas (individualista, hierárquica e igualitária), representadas em uma escala global. São consideradas as seguintes categorias no nível *midpoint* (PRÉ SUSTAINABILITYB.V, 2024):

- Mudanças climáticas: é o potencial de aquecimento global, com providenciamento de *feedback* relacionados ao clima e emissão de carbono;
- Destruição da camada de ozônio: constitui a destruição da camada de ozônio estratosférica a partir de emissões de substâncias contendo clorofluorcarbonos;
- Radiação ionizante: nível de exposição da população mundial a radiações ionizantes;
- Formação de partículas finas: contabiliza as formações de partículas a uma certa fração;
- Formação de ozônio: fator determinado pela mudança de absorção de ozônio via mudanças na emissão destes gases;
- Acidificação terrestre: caracteriza um potencial de acidificação, com um derivado da emissão de gás carbônico mundial;
- Eutrofização e eco toxicidade de água doce: calcula a emissão de nutrientes compostos de fósforo;
- Eutrofização e eco toxicidade marinha: calcula a emissão de nutrientes compostos de nitrogênio;
- Eco toxicidade e toxicidade terrestre: é a toxicidade humana na emissão e acúmulo de alimentos e químicos;
- Uso do solo: quantidade de terras transformadas ou ocupadas por um certo tempo;
- Escassez de recursos minerais: comporta o potencial de minério excedente;
- Escassez de recursos fósseis: potencial dos recursos fósseis com base no valor de aquecimento.

A metodologia CML utiliza uma abordagem *midpoint*, com categorias de impacto agrupadas em: categorias de impacto obrigatórias, categorias de impacto adicionais, outras categorias de impacto. São elas (PRÉ SUSTAINABILITY B.V, 2024):

- Esgotamento de recursos abióticos: relaciona a extração de minerais e combustíveis fósseis devido aos insumos do sistema;
- Mudanças climáticas: estão relacionadas às emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera;
- Destruição do ozono estratosférico: a destruição do ozônio estratosférico, permite que uma fração maior da radiação UV-B alcance a superfície terrestre, causando efeitos nocivos sobre a saúde humana, a saúde animal e ecossistemas;

- Toxicidade humana: contabiliza os efeitos de substâncias tóxicas no ambiente humano;
- Ecotoxicidade: refere-se ao impacto nos ecossistemas, como resultado das emissões de substâncias tóxicas para a atmosfera, água e solo;
- Acidificação: impacto causado a partir de substâncias acidificantes no solo, nas águas, nos organismos e nos ecossistemas;
- Eutrofização: inclui todos os impactos causados da emissão de macronutrientes no ar, a água e o solo.

Bueno et al., (2016) realizaram a comparação de diferentes metodologias de LCA incluindo os métodos CML e ReCiPe a fim de determinar o método mais conveniente para a produção de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar em uma biorrefinaria de etanol no Brasil a partir de seus dados de caracterização. Os autores demonstraram que para uma maioria das categorias de impacto os resultados entre métodos foram coerentes, porém cada método demonstrou diferentes perfis de contribuição, com substâncias diferentes sendo consideradas em cada método, resultando em diferentes resultados de impacto ambiental em algumas das categorias.

Milessi et al., (2021), identificaram que os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico tiveram resultados semelhantes de rendimento e por conta disso é interessante a aplicação de análises de impacto ambiental a partir do ACV para identificação do processo mais ambientalmente interessante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SOFTWARE

Uma base de dados em Microsoft Excel (Versão 2202) foi gerada contendo informações de pré-tratamentos e hidrólise enzimática para a produção de XOS contidas em diversos estudos. Esta base foi sincronizada com Microsoft Power BI (Versão 2.118.621.0) onde foram realizadas análises gráficas em relação as etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática no processo produtivo de xarope de XOS, buscando por identificar tendências e indicadores de processo que possam levar a informações importantes em tomadas de decisão.

Para as simulações da produção dos xaropes de XOS a partir dos processos de pré-tratamento hidrotérmico e Organossolve foi utilizado o *software* EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), que permite a simulação, otimização e modelagem de processos a partir da criação de modelos simplificados de balanços de massa e energia (LONGATI, 2018). O *software* conta com uma ampla biblioteca de modelos de equipamentos, realiza análise se graus de liberdade, checagem automática de unidades e criação automática de documentos.

Inicialmente, foi gerado um diagrama de fluxo de blocos dos processos a serem avaliados em cada um dos cenários, mapeando as entradas e saídas do processo (Tópico 4.4), o diagrama foi desenhado no *software* draw.io (versão v24.2.5). Os modelos matemáticos foram desenvolvidos no EMSO utilizando os modelos da biorrefinaria descritos em Longati et al. (2018) utilizando balanços de massa e energia, relações de equilíbrio termodinâmico, conversões, rendimentos e relações estequiométricas a fim de prever o comportamento do processo a partir de correntes de entrada e saída e condições de operação de processo.

A coleta de dados para a ACV foi realizada por meio do *software* SimaPro (Versão 9.0.0.35). O *software* conta com acesso a bibliotecas de inventários como Ecoinvent 3, Agri-Footprint 5, EU & DK input Output Database, possibilitando acesso a parâmetros de entrada e saída da produção de diversas substâncias. Os dados de inventário foram coletados no SimaPro e alimentados no EMSO, local onde foi realizada a modelagem da ACV. Assim, ao simular o processo, obtém-se dados da avaliação técnica e ambiental ao mesmo tempo.

4.2 SELEÇÃO E ANÁLISE DE LITERATURA

Inicialmente foi realizada uma seleção de artigos da literatura a partir da metodologia presente no fluxograma descrito na Figura 7 por meio de três etapas: a seleção primária contou com a busca de artigos no tema deste estudo a partir das bases de dados *Scopus*, *Google Scholar* e *ResearchGate*. A seleção secundária foi realizada com a análise dos títulos e resumos dos artigos encontrados na primeira etapa a partir de palavras-chave como: “XOS”, “Xilooligossacarídeos”, “pré-tratamento”, “Biorrefinaria” e “cana-de-açúcar”. Nesta etapa todas as revisões bibliográficas encontradas foram classificadas e estudadas para embasamento teórico. Por fim foi realizada uma seleção terciária de artigos práticos com uma análise profunda da metodologia utilizada e resultados obtidos. Os estudos selecionados foram classificados em relação ao processo de pré-tratamento e hidrólise enzimática e utilizado numa análise de dados bibliográficos no software Power BI.

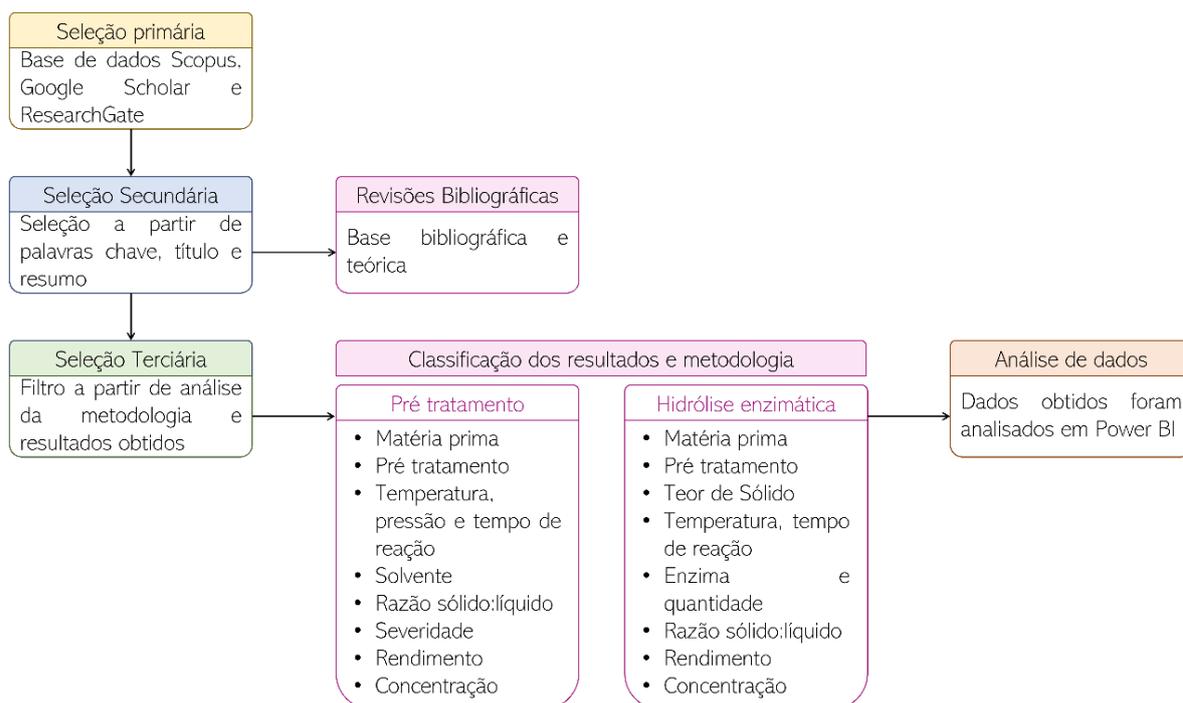


Figura 7: Fluxograma metodológico de busca e análise de artigos

4.3 PANORAMA GERAL DO ESTUDO

Dois cenários para a produção de xarope de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar baseados no processo descrito em Milessi et al., (2021) e das análises teóricas descritas no tópico 4.2 foram avaliados. Os cenários se diferenciam em relação ao pré-

tratamento empregado, hidrotérmico e Organosolve. De acordo com Milessi et al., (2021), nos dois processos foram obtidos rendimentos e produtividades de XOS semelhantes, de forma que a identificação da rota mais apropriada para a produção de XOS em uma biorrefinaria possa ser selecionada a partir da comparação de desempenho ambiental, de viabilidade econômica e/ou sustentabilidade. Desta forma, utilizando a metodologia de ACV é possível realizar uma análise comparativa de como o tipo de pré-tratamento impacta o desempenho ambiental do processo de produção de XOS, com o objetivo de selecionar a rota mais interessante do ponto de vista ambiental. Além disso, para este estudo foram utilizadas duas metodologias: ReCiPe com abordagem *midpoint* e CML-IA com abordagem *baseline world 2000*. A Figura 8 representa as etapas do estudo realizado para cada um dos estudos de caso empregando os dois pré-tratamentos.

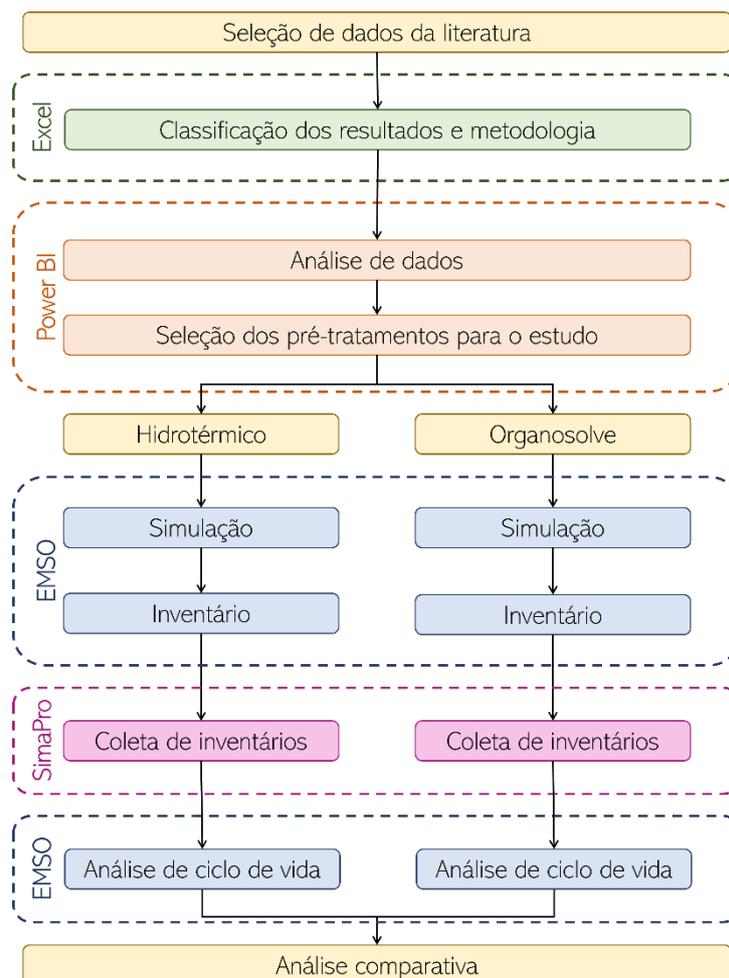


Figura 8: Fluxograma para análises e simulação dos processos de pré-tratamento para produção de xarope de XOS

4.4 DESCRIÇÃO DOS CENÁRIOS

Dois cenários de produção de xarope de XOS foram avaliados empregando dois pré-tratamentos diferentes: hidrotérmico e Organossolve. Os modelos foram elaborados considerando uma produção de 85 kg de xarope de XOS/h trabalhando 8h por dia útil do ano. Este processamento é o suficiente para suprir 1% da demanda mundial de XOS em 2022, que contabilizava um mercado de 71,2 milhões de dólares com um valor de venda médio de U\$ 25/kg de XOS (MANICARDI et al., 2023).

4.5.1. Pré-Tratamento Hidrotérmico

O bagaço de cana-de-açúcar (umidade de 50% m/m) obtido da etapa de extração do xarope é enviado para a etapa de preparação, passando por um secador a 70°C (até umidade de 10% m/m) e um moinho para obtenção de grãos menores que 3mm. Este bagaço é direcionado à etapa de pré-tratamento hidrotérmico considerando a proporção de sólido/líquido de 1:10 (m/m), a 185°C e pressão de 9,6 bar, no reator agitado e com controle de temperatura por 10 min a 300 rpm. Após este período a temperatura é reduzida a 70°C e a pressão de 1 bar para a separação de sólidos e líquidos. A corrente líquida contendo xilooligômeros a 9,2 g/L é concentrada em um evaporador à 70°C até se obter uma concentração de xilooligômeros de 25 g/L. O licor pré-tratado rico em xilooligômeros é direcionado para a etapa de hidrólise enzimática, onde 150 UI/g_{xilana} de xilanase é adicionada ao licor em pH 5,5 ajustado pela adição de NaOH. A reação de hidrólise acontece a 50°C em reator agitado à 100 rpm e com controle de temperatura.

O xarope de XOS gerado na hidrólise possui a seguinte composição: xilose 2,7 g/L, xilobiose 10 g/L, xilotriose 7,6 g/L, xilotetraose 3,9 g/L, xilopentose 2,5 g/L e xiloexaose 8,5 g/L (MILESSI et al., 2021). O diagrama de blocos do processo pode ser visualizado na Figura 9.

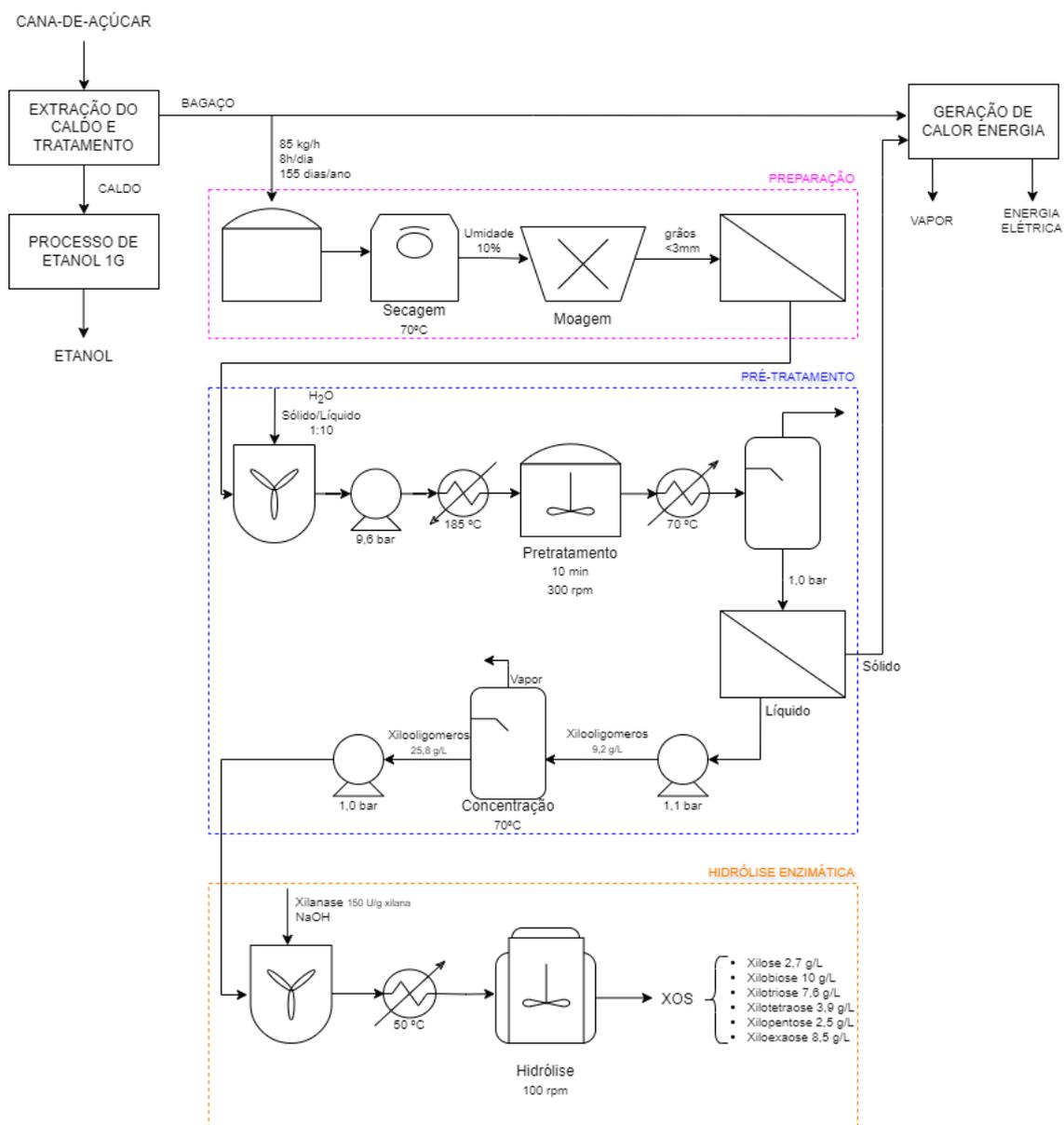


Figura 9: Diagrama de blocos do processo de produção de xarope de XOS a partir do processo de pré-tratamento hidrotérmico.

4.5.2. Pré-Tratamento Organossolve

O bagaço de cana-de-açúcar (umidade de 50% m/m) obtido da etapa de extração do xarope é enviado para a etapa de preparação, passando por um secador a 70°C (até umidade de 10% m/m) e um moinho para obtenção de grãos menores que 3mm. O bagaço é então direcionado a etapa de pré-tratamento Organossolve, na razão sólido:líquido de 1:10, com 50% v/v de etanol, à 170°C e a pressão a 13,4 bar em reator agitado durante 60 min a 300 rpm. Após este período a temperatura é reduzida a 70°C e a pressão a 1 bar para a etapa de filtração onde há a separação de sólidos e líquidos. A corrente líquida

contendo xilooligômeros na concentração de 9,2 g/L é enviada para um evaporador à 70°C onde o etanol é recuperado (95% são recuperados e reciclados no processo) e os xilooligômeros são concentrados à 25 g/L. O etanol recuperado é retornado e reaproveitado no processo de pré-tratamento. Após a etapa de pré-tratamento os xilooligômeros são direcionados para a etapa de hidrólise enzimática, em que há a correção do pH do meio para 5,5 com adição de NaOH, e xilanase 150UI/g xilana é adicionada e a hidrólise acontece a 50°C e 100rpm em reator agitado e com controle de temperatura. O xarope de XOS gerado é coletado contendo: xilose 1,4 g/L, xilobiose 5,8 g/L, xilotriose 6,0 g/L, xilotetraose 3,4 g/L, xilopentose 10 g/L e xiloexaose 8,1 g/L (MILESSI et al., 2021). O diagrama de blocos do processo pode ser visualizado abaixo (Figura 10):

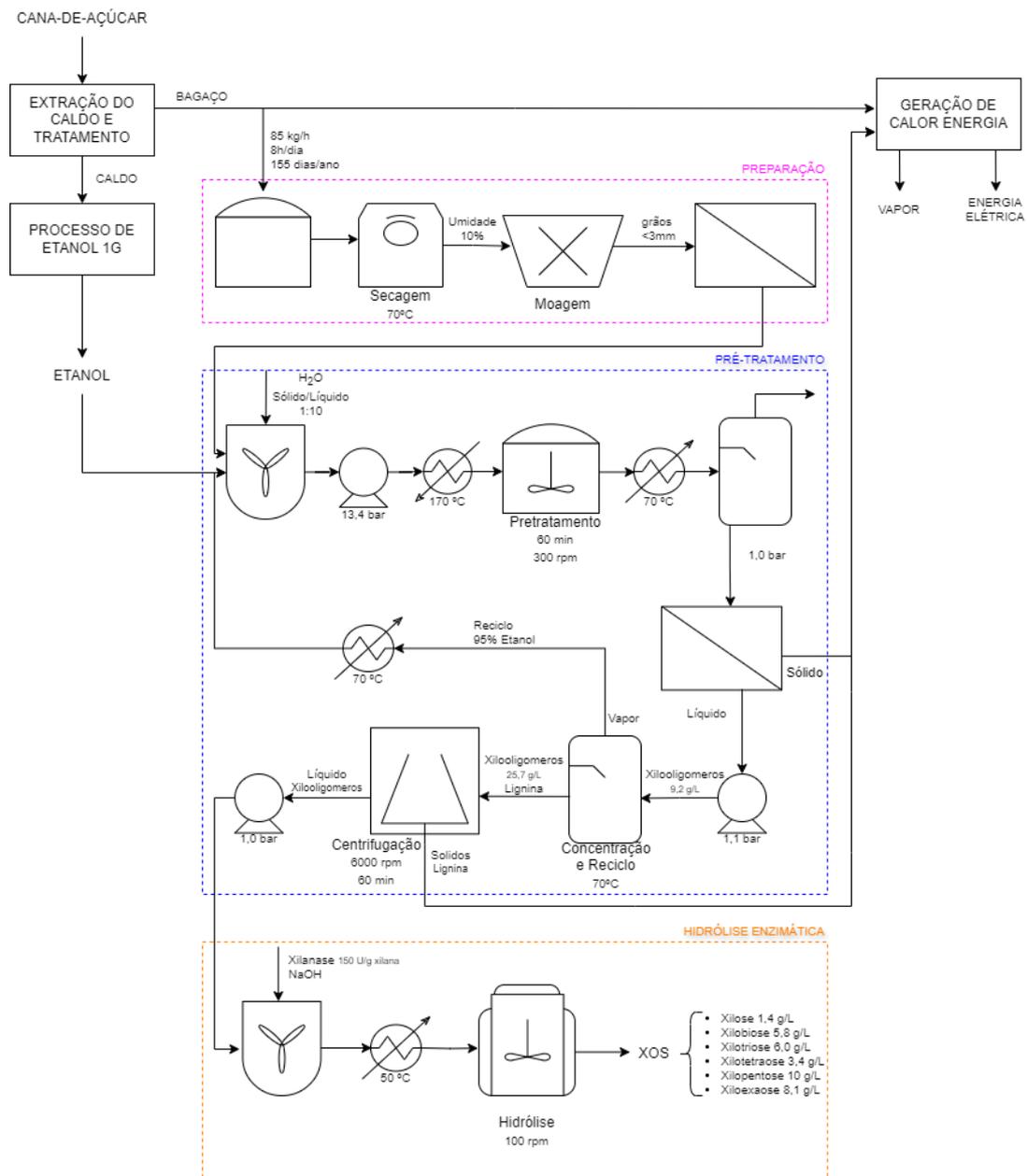


Figura 10: Diagrama de blocos do processo de produção de xarope de XOS a partir do processo de pré-tratamento Organossolve.

4.5 ANÁLISE AMBIENTAL

A análise ambiental dos dois cenários avaliados foi feita por meio da modelagem da ACV em EMSO inserindo os dados coletados do *software* SimaPro (Versão 9.0.0.35) e metodologias ReCiPe e CML. Dessa forma, a simulação e a ACV foram realizadas de forma simultânea no simulador de processos.

Como o objetivo foi realizar a ACV do processo industrial de produção de xarope de XOS com foco no impacto dos diferentes pré-tratamentos no desempenho ambiental

do processo, este trabalho empregou a abordagem “*cradle to gate*”. Isso significa que foram consideradas as etapas agrícolas e industriais do processo, desconsiderando os impactos ambientais das etapas de transporte e uso final, uma vez que não são esperadas diferenças nos impactos ambientais destas etapas para os diferentes cenários. A unidade funcional foi definida como 1 kg de xarope de XOS.

4.5.3. Comparação do desempenho ambiental de uma planta de XOS integrado a uma biorrefinaria com uma planta independente

Os estudos de desempenho ambiental e da demanda energética da produção de xarope de XOS para ambos os processos de pré-tratamento, hidrotérmico e Organossolve, foram avaliados em dois cenários: (1) com integração em biorrefinaria (XOS-bio) e (2) em produção independente (XOS-ind) e sem integração (Figura 11), a fim de determinar qual cenário produtivo é menos impactante ambientalmente. Após determinado o melhor formato da planta, realizou-se ACVs e análises de sensibilidade com o cenário classificado como mais vantajoso. Tais análises foram realizadas conforme descritas nos tópicos 4.4.1 e 4.4.2 para ambos os métodos ReCiPe e CML.

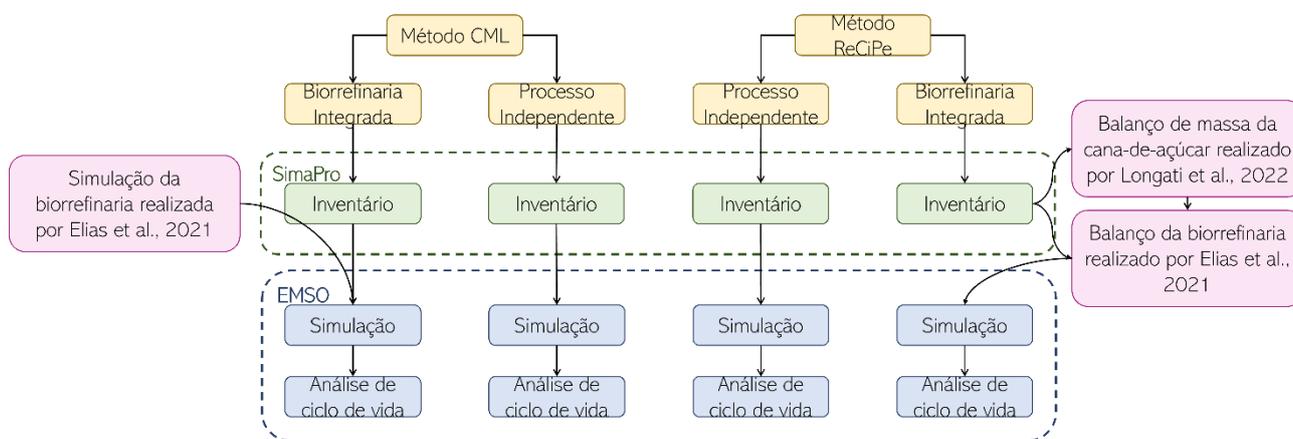


Figura 11: Avaliação do impacto ambiental nos cenários CML e ReCiPe com e sem integração na biorrefinaria

(1) Produção de XOS integrada a uma biorrefinaria de cana-de-açúcar (XOS-bio)

Com o objetivo de avaliar como a integração da produção de XOS em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar brasileira pode impactar no desempenho ambiental do processo como um todo, a ACV foi realizada considerando o processo integrado. Esta é

uma hipótese factível, uma vez que a produção de XOS considerada utiliza como matéria-prima o bagaço, um subproduto abundante da biorrefinaria. Além disso, a biorrefinaria é autossuficiente do ponto de vista energético, o que poderia trazer benefícios para ambos os casos.

Para o método CML foi utilizado os resultados de ACV para a biorrefinaria descrita em Elias et al., (2021), com os impactos ambientais da produção de etanol e energia contidos na Tabela 4. Para o método ReCiPe os dados de inventário do SimaPro da fase industrial da biorrefinaria de Elias et al., (2021) foram utilizados. Neste método, os dados de impacto ambiental da fase agrícola (produção e transporte de cana-de-açúcar) foram baseados em Longati et al., (2022) (Tabela 5) com os dados do SimaPro de inventário para cada uma de suas entradas.

Tabela 4: Impactos ambientais para produção de etanol e energia em uma biorrefinaria com produção de etanol

Categorias de Impacto	Sigla	Impacto ambiental	
Etanol			
Abiotic depletion	AD	1.58E-03	Kg Sb eq/kg xarope XOS
Global warming (gwp100a)	GWP	6.02E-01	Kg CO ₂ eq/kg xarope XOS
Ozone layer depletion (odp)	ODP	6.38E-08	kg CFC-11 eq/kg xarope XOS
Human toxicity	HT	4.86E-01	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Fresh water aquatic ecotox.	FWAET	2.28E-01	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Marine aquatic ecotoxicity	MAET	4.78E+02	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Terrestrial ecotoxicity	TET	3.41E-03	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Photochemical oxidation	PO	1.55E-04	kg C ₂ H ₄ eq/kg xarope XOS
Acidification	AC	1.35E-02	kg SO ₂ eq/kg xarope XOS
Eutrophication	EU	5.56E-03	kg PO ₄ ⁻⁻⁻ eq/kg xarope XOS
Energia			
Abiotic depletion	AD	7.72E-10	Kg Sb eq/kg xarope XOS
Global warming	GWP	0.005887	Kg CO ₂ eq/kg xarope XOS
Ozone layer depletion	ODP	0.002764	kg CFC-11 eq/kg xarope XOS
Human toxicity	HT	5.7841	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Fresh water aquatic ecotox.	FWAET	4.13E-05	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Marine aquatic ecotoxicity	MAET	1.87E-06	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Terrestrial ecotoxicity	TET	0.000164	Kg 1,4-DB eq/kg xarope XOS
Photochemical oxidation	PO	6.73E-05	kg C ₂ H ₄ eq/kg xarope XOS
Acidification	AC	7.72E-10	kg SO ₂ eq/kg xarope XOS

Eutrophication	EU	0.005887	kg PO ₄ ⁻⁻⁻ eq/kg xarope XOS
----------------	----	----------	----------------------------------------------------

Fonte: (ELIAS et al., 2021)

Tabela 5: Entradas para etapa de produção e transporte de 1 tonelada de cana-de-açúcar

Processos de Produção de Etanol	Alocação	
Cana de açúcar	1.00	Ton
Água	1.50	Ton
Ácido fosfórico	0.18	kg
Floculantes	0.00	kg
Antibiótico	0.00	kg
Lixo	70.00	kg
Bagaço	138.00	kg
Cal (cao)	1.01	kg
Ácido sulfúrico	0,358	kg
Óleo lubrificante	0.01	kg
Zeólitas	0,0164	kg
Emissões para o ar		
Co ₂ eq. Da queima de bagaço	41.40	kg
Co ₂ eq. Da queimadura de lixo	138.00	kg
Co ₂ eq. Da queima de bagaço	70.00	kg

Fonte: (LONGATI et al., 2022)

(2) Planta independente de produção de XOS (XOS-ind)

Realizou-se o ACV do processo XOS-ind com o objetivo de avaliar o desempenho ambiental da produção de xarope de XOS a partir de uma planta construída de forma independente, ou seja, uma planta que não está anexa à uma biorrefinaria existente de cana-de-açúcar. Isso quer dizer que os impactos ambientais da produção de XOS são provenientes de fornecedores externos de insumos e de energia (a energia e o etanol não são produzidos internamente, como é o caso de uma biorrefinaria) e os resíduos sólidos gerados no processo de XOS são destinados a produção de energia. Neste caso, os inventários de energia e etanol do *Ecoinvent 3* presentes no SimaPro foram utilizados:

- Inventário de energia - *Electricity, high voltage {BR}| production mix | Alloc Rec, U (of project Ecoinvent 3 - allocation, cut-off by classification - unit)*
- Inventário de etanol - *Ethanol, without water, in 99.7% solution state, from ethylene {GLO}| market for | Alloc Rec, U*

O inventário de energia utilizado considera um *mix* energético considerando 1kW de energia produzida na matriz energética brasileira, tal alocação é descrita na Tabela 6, o inventário de etanol, descrito na Tabela 7, descreve a alocação de 1kg de Etanol a partir da transformação de etileno em etanol 99,7% (único etanol 99.7% disponível no SimaPro). Desta forma tornou-se possível uma análise comparativa de ambas as plantas XOS-bio a planta de XOS-ind, para ambos os modelos de pré-tratamento descritos nos tópicos 4.3.1 e 4.3.2.

Tabela 6: Alocação *mix* de 1 kWh de energia na matriz energética brasileira, inventário Econinvent v.3

Processos de Geração de Energia	Alocação	
Produção de cana-de-açúcar com subproduto etanol	0.013162	KWh
Produção de electricidade, carvão	0.001455	kWh
Produção de electricidade, hidrelétrica, reservatório, região tropical	0.748097	kWh
Produção de electricidade, lignito	0.012876	kWh
Produção de electricidade, gás natural, central eléctrica de ciclo combinado	0.021131	kWh
Produção de electricidade, gás natural, usina convencional	0.041098	kWh
Produção de electricidade, nuclear, reator de água sob pressão	0.027428	kWh
Produção de electricidade, petróleo	0.022783	kWh
Produção De Electricidade, Energia Eólica, Turbina <1mw, Onshore	0.000538	kWh
Produção De Electricidade, Eólica, Turbina >3mw, Onshore	0.000202	kWh
Produção de electricidade, energia eólica, turbina de 1-3 mw, onshore	0.008356	kWh
Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	0.002479	kWh
Cogeração de calor e energia, gás natural, central eléctrica de ciclo combinado	0.010509	kWh
Cogeração de calor e energia, gás natural, usina convencional	0.00638	kWh
Cogeração de calor e energia, petróleo	0.010367	kWh
Cogeração de calor e energia, aparas de madeira	0.063495	kWh
Tratamento de gás de alto forno, em usina	0.007561	kWh
Tratamento de gás de carvão, em usina	0.002083	kWh

Fonte: (PRÉ SUSTAINABILITY B.V, 2024)

Tabela 7: Alocação da transformação de 1kg de etanol, inventário Ecoinvent v.3

Processos de Produção de Etanol	Alocação	
Transporte, carga, navegação	0.0246	tkm
Transporte, frete, caminhão	0.2088	tkm
Transporte, trem de carga	0.3091	tkm
Transporte, carga, mar, navio transoceânico	0.599	tkm

Etanol, sem água, em estado de solução de 99,7%, a partir de etileno {RER}	0.332278	kg
Etanol, sem água, em estado de solução de 99,7%, a partir de etileno {RoW}	0.667722	kg

Fonte: (PRÉ SUSTAINABILITY B.V, 2024)

4.5.4. Comparação dos métodos CML e ReCiPe

Para a metodologia ReCiPe, foram consideradas 13 categorias de impacto (Tabela 8), de forma a se simplificar as análises e torná-las mais intuitivas e visuais, considerando categorias de mesma unidade. Assim, a união de duas ou mais categorias em uma única “categoria global” foi realizada. Este foi o caso da categoria *Ozone Formation* que foi considerada como a soma das categorias: (i) *Ozone formation, Human health* e (ii) *Ozone formation, Terrestrial ecosystems*; a da categoria *Ecotoxicity* que foi considerada como a soma das categorias: (i) *Terrestrial ecotoxicity*, (ii) *Freshwater ecotoxicity*, (iii) *Marine ecotoxicity*, (iv) *Human carcinogenic toxicity*, (v) *Human non-carcinogenic toxicity*.

Tabela 8: Categorias de impacto consideradas para a metodologia ReCiPe

Categoria de impacto	Sigla	Unidade
<i>Global warming</i>	GWP	kg CO ₂ eq
<i>Stratospheric ozone depletion</i>	ODP	kg CFC11 eq
<i>Ionizing radiation</i>	IR	kBq Co-60 eq
<i>Fine particulate matter formation</i>	FPMF	kg PM2.5 eq
<i>Ozone formation</i>	OF	kg NO _x eq
<i>Acidification</i>	AC	kg SO ₂ eq
<i>Freshwater eutrophication</i>	FE	kg P eq
<i>Ecotoxicity</i>	ET	kg 1,4-DCB e
<i>Land use</i>	LU	m ² a crop eq
<i>Mineral resource scarcity</i>	MRS	kg Cu eq
<i>Fossil resource scarcity</i>	FRS	kg oil eq
<i>Water consumption</i>	WC	m ³
<i>Global warming</i>	GWP	kg P eq

Para a metodologia CML foram consideradas 8 categorias de impacto (Tabela 9) e a união de duas ou mais categorias em uma única também foi realizada, de forma semelhante à metodologia ReCiPe. Assim, a categoria *Ecotoxicity* foi considerada como a soma das categorias: (i) *Human toxicity*, (ii) *Fresh water aquatic ecotoxity*, (iii) *Marine aquatic ecotoxicity* e (iv) *Terrestrial ecotoxicity*.

Tabela 9: Categorias de impacto consideradas para a metodologia CML

Categoria de impacto	Sigla	Unidade
<i>Global warming</i>	GWP	kg CO ₂ eq
<i>Stratospheric ozone depletion</i>	ODP	kg CFC11 eq
<i>Ionizing radiation</i>	IR	kBq Co-60 eq
<i>Fine particulate matter formation</i>	FPMF	kg PM2.5 eq
<i>Ozone formation</i>	OF	kg NO _x eq
<i>Acidification</i>	AC	kg SO ₂ eq
<i>Freshwater eutrophication</i>	FE	kg P eq
<i>Ecotoxicity</i>	ET	kg 1,4-DCB e
<i>Land use</i>	LU	m ² a crop eq
<i>Mineral resource scarcity</i>	MRS	kg Cu eq
<i>Fossil resource scarcity</i>	FRS	kg oil eq
<i>Water consumption</i>	WC	m ³
<i>Global warming</i>	GWP	kg P eq

Para fim de comparação foi realizada uma análise entre as categorias de impacto que ambas as metodologias, CML e ReCiPe, possuem em comum. Tais categorias podem ser visualizadas na Tabela 10:

Tabela 10: Categorias de impacto em comum nos métodos CML e ReCiPe

Categoria de impacto	Sigla	Unidade
<i>Global warming</i>	GWP	kg CO ₂ eq
<i>Stratospheric ozone depletion</i>	ODP	kg CFC-11 eq
<i>Acidification</i>	AC	kg SO ₂ eq
<i>Ecotoxicity</i>	ET	kg 1,4-DB eq

4.5.5. ACV do cenário que usa o pré-tratamento hidrotérmico

A partir do processo descrito na Figura 9, foram utilizados inventários para cada uma das entradas e saídas do processo produtivo de xarope de XOS (Tabela 11). Para uma análise mais aprofundada das etapas do processo a análise ambiental foi separada em etapas: matéria-prima, preparação, pré-tratamento e hidrólise enzimática.

Tabela 11: Inventários utilizados para o ACV do processo de pré-tratamento hidrotérmico

MATÉRIA-PRIMA	
Componente	Inventário Utilizado
Bagaço	Bagasse, from sugarcane {BR} cane sugar production with ethanol by-product Alloc Rec, U
PREPARO	
Componente	Inventário Utilizado
Água	Tap water {GLO} market group for Alloc Rec, U
Energia	ELIAS et al., 2021
PRÉ-TRATAMENTO	
Componente	Inventário Utilizado
Água	Tap water {GLO} market group for Alloc Rec, U
Bagaço	Bagasse, from sugarcane {BR} cane sugar production with ethanol by-product Alloc Rec, U
Energia	ELIAS et al., 2021
HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	
Componente	Inventário Utilizado
NaOH	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO} market for Alloc Rec, U
Enzima	Enzyme, Cellulase, Novozyme Celluclast/kg/RER
Água	Tap water {GLO} market group for Alloc Rec, U
Energia	ELIAS et al., 2021

4.5.6. ACV do cenário que usa o pré-tratamento Organossolve

A partir do processo descrito na Figura 9, foram utilizados inventários para cada uma das entradas e saídas do processo produtivo do xarope de XOS (Tabela 12). Para uma análise mais aprofundada das etapas do processo a análise ambiental foi separada em etapas: matéria-prima, preparação, pré-tratamento e hidrólise enzimática.

Tabela 12: Inventários utilizados para o ACV do processo de pré-tratamento
Organossolve

MATÉRIA-PRIMA	
Componente	Inventário Utilizado
Bagaço	Bagasse, from sugarcane {BR} cane sugar production with ethanol by-product Alloc Rec, U
PREPARO	
Componente	Inventário Utilizado
Água	Tap water {GLO} market group for Alloc Rec, U
Energia	ELIAS et al., 2021
PRÉ-TRATAMENTO	
Componente	Inventário Utilizado
Água	Tap water {GLO} market group for Alloc Rec, U
Bagaço	Bagasse, from sugarcane {BR} cane sugar production with ethanol by-product Alloc Rec, U
Etanol	ELIAS et al., 2021
Energia	ELIAS et al., 2021
HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	
Componente	Inventário Utilizado
NaOH	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO} market for Alloc Rec, U
Enzima	Enzyme, Cellulase, Novozyme Celluclast/kg/RER
Energia	ELIAS et al., 2021

4.5.7. Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade local de ambos os processos estudados foi realizada com o objetivo de se avaliar o quão sensível os processos são às alterações em suas variáveis de entrada em termos de impactos ambientais. As seguintes variações foram avaliadas:

- Variação da quantidade de xilanase utilizada: o intervalo de variação avaliado foi baseado nos dados de literatura e artigos classificados descritos no tópico 4.1 deste trabalho:
 - Pré-tratamento hidrotérmico: de 7 a 747 UI/g_{xilanase}
 - Pré-tratamento Organossolve: de 27 a 619 UI/ g_{xilanase}

- Variação no rendimento final do pré-tratamento, variação de 20% acima e abaixo do valor base;
- Variação do percentual de reaproveitamento através do reciclo de etanol utilizado no pré-tratamento Organossolve: intervalo de 0 a 95% de reciclo do etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELEÇÃO E ANÁLISE DE LITERATURA

Diferentes estudos referentes a produção de XOS foram analisados e classificados a fim de se obter resultados gráficos comparativos com indicadores sobre o processo produtivo e etapas de pré-tratamento.

A partir de uma análise inicial dos parâmetros experimentais obtidos nas etapas de pré-tratamento dos estudos selecionados (Figura 12), é possível notar que pré-tratamentos alcalinos, além de utilizarem temperaturas de reação mais amenas, resultaram em rendimentos menores de XOS. Por outro lado, os pré-tratamentos hidrotérmicos utilizaram temperaturas maiores e encontraram rendimentos mais altos. Os tratamentos ácidos e Organossolve utilizaram temperaturas médias e encontraram resultados acima da média, porém ambos necessitaram de um maior tempo de reação quando comparados com os outros pré-tratamentos estudados. Cada pré-tratamento possui sua especificidade e mecanismo de ação o que pode impactar nos rendimentos obtidos ao final do processo.

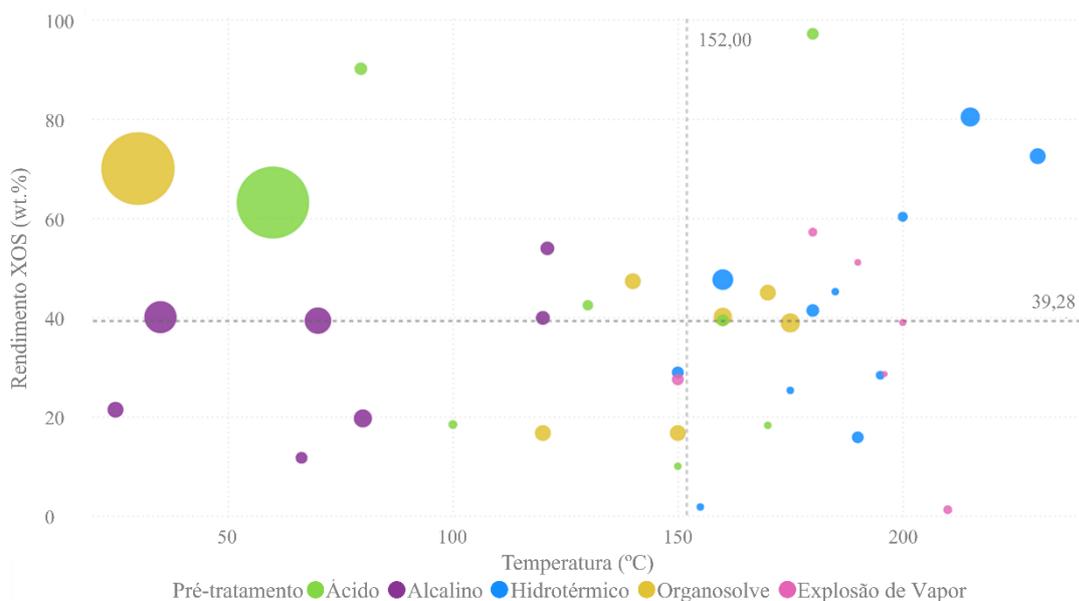


Figura 12: Comparação entre os parâmetros de processo para cada tipo de pré-tratamento. O rendimento de XOS (em base mássica % m/m) é dado em função da temperatura de reação (°C). O tamanho das esferas representa o tempo de reação médio.

Milessi et al., (2021) em seus estudos encontraram baixos rendimentos de XOS quando utilizando o pré-tratamento alcalino (29,4%), abaixo da média demonstrada na Figura 10 uma vez que a redução do pH na etapa de neutralização do NaOH utilizado pode causar a precipitação da xilana extraída juntamente com a lignina, perdendo consideravelmente rendimento. Já os tratamentos hidrotérmicos e Organosolve são os mais indicados para a produção de XOS, uma vez que permitem a solubilização dos xilooligômeros e altos rendimentos (MILESSI et al., 2021).

Quando os parâmetros são filtrados considerados apenas para matérias-primas derivadas da cana-de-açúcar (Tabela 13), nota-se um maior tempo de reação quando comparados com outras matérias-primas, porém o rendimento final encontrado não possui grande variação, com apenas 2 pontos percentuais. O tempo de reação é um parâmetro importante que impacta diretamente no tamanho dos biorreatores e, conseqüentemente, na sua viabilidade econômica. Dessa forma, para que a produção de XOS seja implementada nas biorrefinarias de cana-de-açúcar, é importante realizar avaliações focadas na cana-de-açúcar ou, como é o caso deste trabalho, no bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 13: comparativo de parâmetros utilizados no pré-tratamento de XOS para Cana-de-Açúcar e outras matérias-primas

CANA-DE-AÇÚCAR					
Pré-Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (Mpa)	Severidade	Rendimento (wt. %)
Ácido	78,51	818			63,10
Alcalino	98,92	106			45,95
Hidrotérmico	177,67	32		4,40	32,04
Organossolve	165,00	60			56,50
Explosão de Vapor	185,00	14	1,48	3,83	22,43

TODAS AS MATÉRIAS-PRIMAS					
Pré-Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (Mpa)	Severidade	Rendimento (wt. %)
Ácido	164,00	14	0,10		26,05
Alcalino	82,06	36			28,55
Hidrotérmico	196,67	51	2,50	3,87	60,23
Organossolve	138,75	248			35,11
Explosão de Vapor	188,83	12	1,50	4,00	56,73

De maneira geral, percebe-se que temperaturas mais baixas precisam de tempos maiores, enquanto temperaturas maiores necessitam de tempos menores para atingir rendimentos semelhantes. Tal fato está intimamente relacionado ao fator de severidade (SF) do pré-tratamento, o qual depende do binômio temperatura/tempo e é obtido a partir da aplicação da Equação 1 aos dados de um pré-tratamento (MILESSI et al., 2021).

$$SF = \log \sum_{i=1}^n \left[t * \exp \left(\frac{T_i - T_{Ref}}{14.75} \right) \right] \quad \text{Equação (1)}$$

Onde t é o tempo de residência do pré-tratamento (min), T_i é a temperatura medida (°C) e T_{Ref} é a temperatura de referência (100°C). Esta equação representa um perfil contínuo de temperatura versus tempo de $i = 1$, com n incrementos de temperatura.

Este é um parâmetro que quando muito elevado pode levar à produção de inibidores e a degradação dos produtos (BRENELLI et al., 2022; GOMES et al., 2021) demonstraram em seus estudos que um $SF > 4$ aumenta a eficiência de remoção da hemicelulose e com isso o rendimento em XOS. Gomes et al., (2021) demonstraram que

SF~3,7 são vantajosos para o processo; porém um aumento maior que 4,04 não é mais favorável uma vez que nesse patamar de fator de severidade ocorre a queda na recuperação de polissacarídeos, levando à formação de monômeros. Os resultados descritos acima podem ser observados na Figura 13, onde apresenta-se o rendimento de XOS em função do fator de severidade encontrado nos diversos trabalhos da literatura agrupados em um único gráfico de tendência. Percebe-se claramente que o rendimento de XOS aumenta com SF entre 3,2 e 4,25, entretanto, com valores de SF acima de 4,7 há uma queda drástica no rendimento encontrado nos estudos, uma vez que condições mais severas levam à hidrólise total da hemicelulose em xilose.

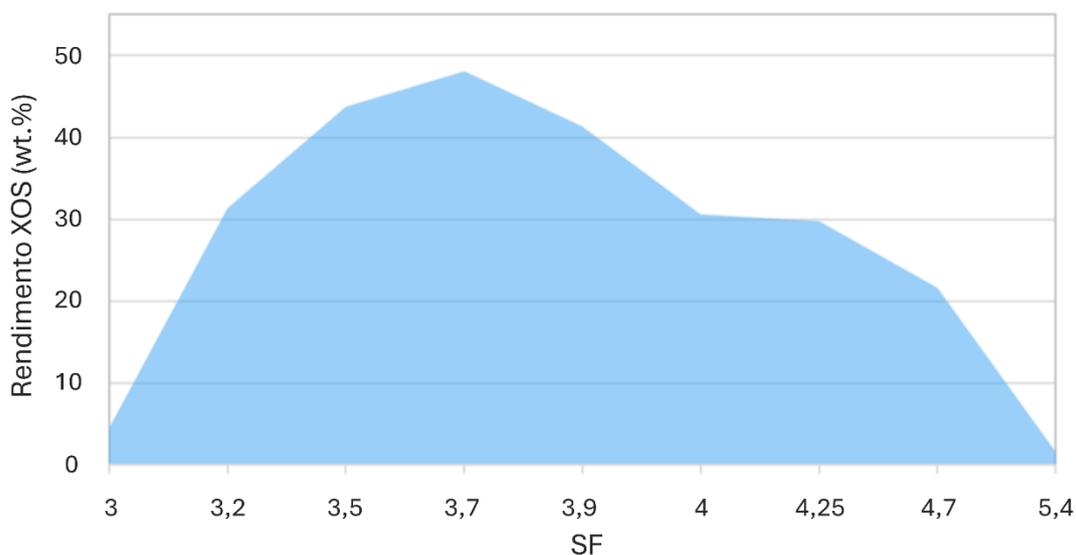


Figura 13: Rendimento de XOS a partir da cana-de-açúcar em função do fator de severidade (SF) do pré-tratamento da biomassa

Considerando que os dados apresentados na Figura 13 compreendem diferentes pré-tratamentos e biomassas, pode-se utilizar estes dados como um indicativo ao se planejar a realização do pré-tratamento da biomassa, ou seja, independentemente do método utilizado, SF entre 3 e 4 são adequados quando se deseja uma elevada solubilização de hemicelulose na forma de oligômeros e baixa formação de monômeros.

Após uma etapa de pré-tratamento bem-sucedida, a xilana solubilizada gera um licor rico em xilooligômeros (cadeias com mais de 7 unidade de Xilose), de forma que é importante a realização de uma etapa de hidrólise enzimática, quebrando as cadeias de xilooligômeros para a obtenção de XOS (2 a 6 unidades de xilose). Nesta etapa existem diversos parâmetros que podem influenciar os resultados obtidos como por exemplo teor de sólidos, temperatura de reação, tempo de reação e quantidade de enzima. Conforme

descrito anteriormente, existem variações entre os resultados encontrados de acordo com as diferentes matérias-primas. Dessa forma, para a etapa de hidrólise enzimática foram considerados apenas aqueles trabalhos que utilizaram as matérias-primas derivadas da cana-de-açúcar, uma vez que o objetivo deste trabalho é avaliar a integração de XOS a uma biorrefinaria de cana. Na Figura 14 é possível visualizar a influência destes parâmetros no rendimento do processo, em que se observa que nos casos em que a biomassa não passou por nenhum tipo de pré-tratamento o rendimento foi significativamente mais baixo (círculo cinza), evidenciando a importância desta etapa para a abertura das fibras dos polímeros e acesso da enzima ao substrato, a figura também demonstra que os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico demonstraram melhores rendimentos de XOS. Observa-se também que, para bagaço e palha de cana, os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico atingiram os maiores rendimentos de XOS.

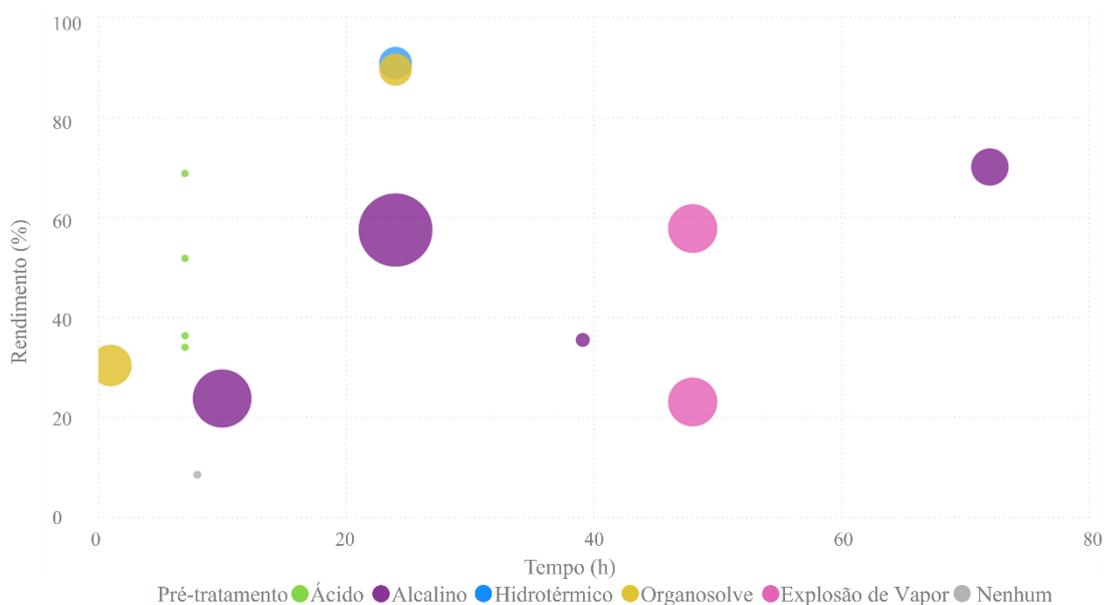


Figura 14: Relação entre parâmetros de hidrólise enzimática para produção de XOS (tempo e carga enzimática) aplicado à subprodutos de cana-de-açúcar submetidos a diferentes pré-tratamentos. Tem-se o tempo da reação (h) em função do rendimento em XOS. Os tamanhos das esferas indicam a quantidade de enzima utilizada.

Milessi et al., (2021) demonstraram em seus estudos que os resultados mais promissores foram encontrados quando os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico foram utilizados. Nascimento et al., (2022) obteve resultados positivos em seu tratamento

alcalino. Embora esta análise tenha demonstrado o potencial de maior rendimento de XOS quando os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico são utilizados, é importante avaliar cada um desses parâmetros do ponto de vista ambiental, uma vez que isso pode impactar diretamente na implantação em escala industrial destes processos. Tal análise será realizada nas próximas etapas deste trabalho.

Ao avaliar-se a etapa de pré-tratamento, é importante salientar que ação das xilanases na etapa de hidrólise seguinte, que pode ser limitada pelo mecanismo de ação destas enzimas, uma vez que elas são diretamente dependentes do tipo de ramificação existente na biomassa (MILESSI et al., 2021), de forma que o pré-tratamento utilizado pode influenciar diretamente na performance da xilanase.

5.2 ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE XOS

O processo produtivo de xarope de XOS por meio do pré-tratamento hidrotérmico resultou em uma produção de 222,58 kg/h, com um gasto energético de 3,05 MJ/kg de xarope de XOS para aquecimento e 2,94 MJ/kg no resfriamento. Já utilizando-se o processo de pré-tratamento Organossolve, encontrou como resultado 177,60 kg/h, com um gasto energético de 3,11 MJ/kg de xarope de XOS para aquecimento e 5,50 MJ/kg no resfriamento no pré-tratamento Organossolve.

O gasto energético foi determinado em função dos processos de secagem, rotação, evaporação e aquecimento descritas no Anexo A. É possível notar que de forma geral o pré-tratamento Organossolve apresentou um gasto energético 45% maior que o pré-tratamento hidrotérmico, além de um menor rendimento. A Tabela 14 contém valores mais detalhados do gasto energético para cada etapa dos processos avaliados.

Tabela 14: Gasto energético por etapa dos pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve

Etapa	Hidrotérmico		Organossolve	
Preparo	0.1910	MJ/kg	0.2393	MJ/kg
Pré-tratamento	2.9506	MJ/kg	3.0274	MJ/kg
Hidrólise	2.8600	MJ/kg	5.4094	MJ/kg
Energia total	6.0016	MJ/kg	8.6762	MJ/kg

As etapas de pré-tratamento e hidrólise foram as etapas com maior consumo energético nos cenários avaliados. O processo que emprega o pré-tratamento Organossolve apresenta maior consumo de energia, uma vez que é um processo que

utiliza de mais tempo em altas temperaturas e pressões quando comparado com o processo hidrotérmico: o pré-tratamento hidrotérmico atinge 185 °C e 9,6 bar durante 10 min e o pré-tratamento Organossolve atinge 170 °C e 13,4 bar durante 60 min.

A fim de realizar o ACV de ambos os processos de pré-tratamento, também foi levantado o fluxo de massa, descrito na Tabela 15, após aplicação do processo no software EMSO.

Tabela 15: Vazão mássica (kg/h) na produção de xarope de XOS para os processos que empregam os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve

Etapa	Hidrotérmico		Organossolve	
Matéria-prima				
Bagaço	85	Kg/h	85	Kg/h
Preparo				
Água	47,22	Kg/h	47,22	Kg/h
Pré-tratamento				
Água	377,78	Kg/h	163,21	Kg/h
Bagaço	32,98	Kg/h	36,99	Kg/h
Etanol	-	-	7,54	Kg/h
Hidrólise enzimática				
NaOH	0,001	Kg/h	0,0008	Kg/h
Enzima	4,91	Kg/h	3,88	Kg/h
XOS	222,58	Kg/h	117,61	Kg/h
Concentração XOS				
Xilose	10	g/L	5,80	g/L
Xilobiase	7,60	g/L	6,00	g/L
Xilotriose	3,90	g/L	3,40	g/L
Xilotetraose	2,50	g/L	100	g/L
Xilopentose	8,50	g/L	8,10	g/L
Xiloexaose	2,70	g/L	1,40	g/L

Após obtenção dos resultados de balanço de massa e energia descritos nas Tabelas 14 e 15 as ACVs dos processos que empregam os pré-tratamento hidrotérmico e Organossolve foram realizadas com o objetivo de determinar qual processo é mais interessante do ponto de vista ambiental.

Marcondes; Milagres; Arantes, (2020), realizaram a produção de XOS do bagaço de cana-de-açúcar a partir do pré-tratamento hidrotérmico (150°C, 15min) e obtiveram

um rendimento de 26,7% de xilooligômeros. Já Zhang et al., (2022), obtiveram um rendimento de 67,72% na produção de XOS após a hidrólise da palha de milho pré-tratada hidrotérmicamente a 230°C por 60min. Utilizando-se o pré-tratamento Organossolve no bagaço de cana-de-açúcar Valladares-Diestra; Porto de Souza Vandenberghe; Soccol, (2022), obtiveram 30% de rendimento utilizando 150 UI/mL de xilanase. Klangpetch et al., (2022), utilizaram do pré-tratamento Organossolve a 30°C durante 24h e após a hidrólise obteve uma concentração de 5,9 g/L de oligossacarídeos.

5.3 COMPARAÇÃO DE UMA PLANTA DE XOS INTEGRADA A UMA BIORREFINARIA COM UMA PLANTA INDEPENDENTE

A simulação da produção de XOS a partir do bagaço de cana-de-açúcar permitiu o levantamento de diversas informações de impacto ambiental dentro de cada uma das fases da produção: matéria-prima, preparo, pré-tratamento e hidrólise enzimática. Inicialmente realizou-se um comparativo dos impactos ambientais do processo de produção do xarope de XOS integrado a uma biorrefinaria (XOS-bio) e um processo independente (XOS-ind). Os métodos CML e ReCiPe foram avaliados em todos os casos (Figuras 15 e 16).

As emissões (Figuras 15 e 16) variaram entre 0,15 e 0,41 kg CO₂eq/kg de xarope de XOS, valor muito inferior aos encontrados na literatura. Barbosa et al., (2021) realizaram a ACV da produção de XOS em um conceito de biorrefinaria utilizando-se do método ReCiPe e obtiveram um impacto ambiental variando de 3,8 a 4,5 kg CO₂eq /kg de XOS. González-García; Morales; Gullón, (2018) obtiveram as emissões de 4.21 kg CO₂eq /kg de XOS na produção de XOS utilizando os dados de inventário do Ecoinvent v.3. Entretanto, a comparação deste trabalho com a literatura deve ser realizada de forma cautelosa, uma vez este trabalho avaliou a produção do xarope de XOS não purificado e Barbosa et al. (2021) e González-García; Morales; Gullón (2018) avaliaram o processo incluindo a etapa de purificação. Assim, as emissões oriundas dos insumos químicos e da demanda energética da etapa de purificação não foram contabilizadas deste trabalho, subestimando as emissões do XOS. Além disso, é importante ressaltar que emissões em kg CO₂eq são divididas pela quantidade de xarope de XOS, que por não estar purificada, possui valor numérico superior à quantidade de XOS efetivamente (em termos absolutos a quantidade de xarope XOS produzida é superior à quantidade de XOS purificada). Dessa forma, tem-se um valor menor de emissões no numerador (por não considerar a

etapa de purificação) dividido por um valor maior no denominador (xarope de XOS), resultando em um valor inferior nas emissões por unidade mássica de xarope de XOS. É importante ressaltar que a ACV das emissões do xarope de XOS possibilita identificar os gargalos do processo, etapas com maiores danos ao meio ambiente e comparar desempenhos ambiental de suas diferentes etapas do processo.

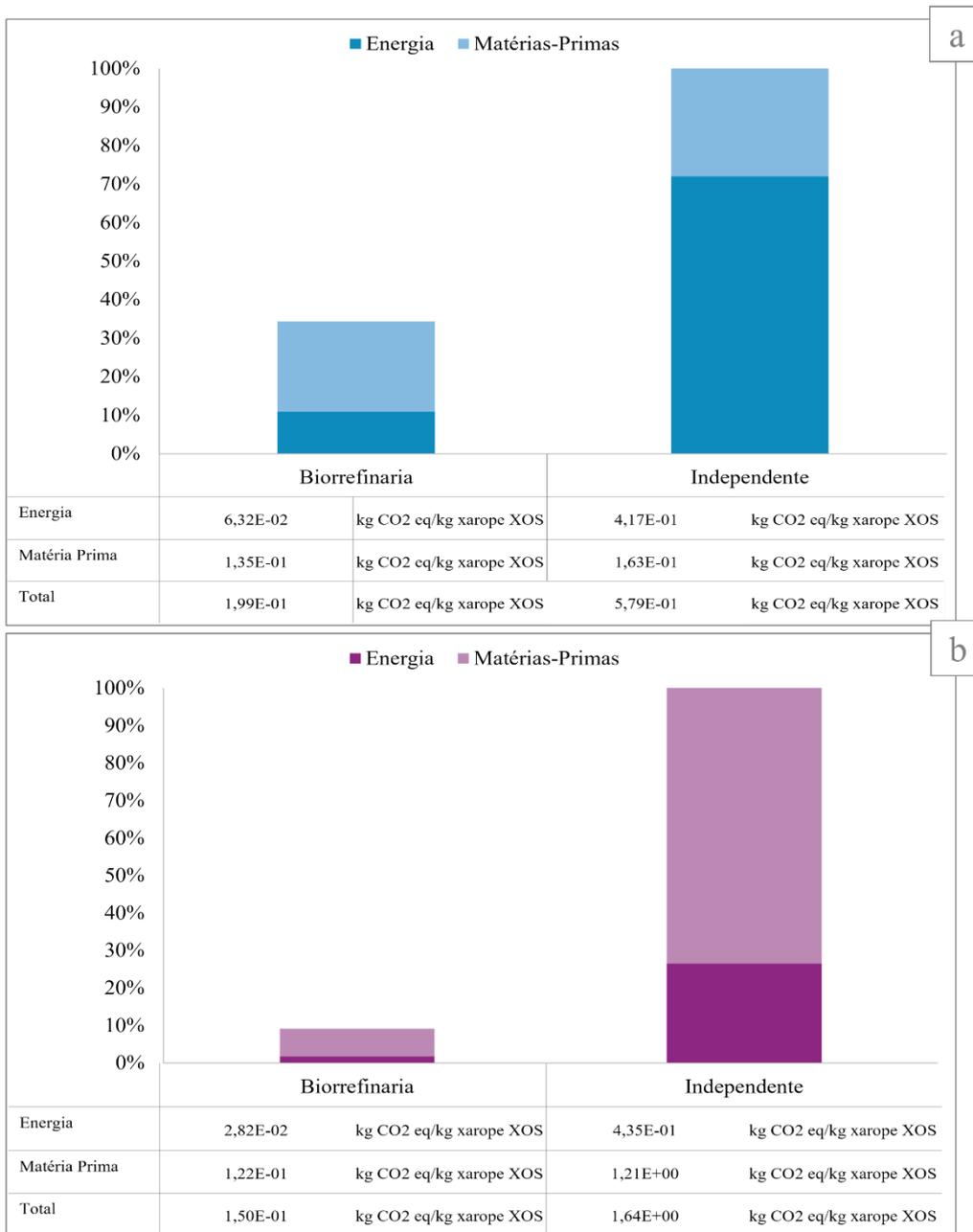


Figura 15: Comparativo da emissão de gases do efeito estufa (GWP) da produção de XOS utilizando pré-tratamento hidrotérmico em processo integrado a uma biorrefinaria ou independente (banco de dados Ecoinvent V.3) a partir do método (a) CML e (b)

ReCiPe.

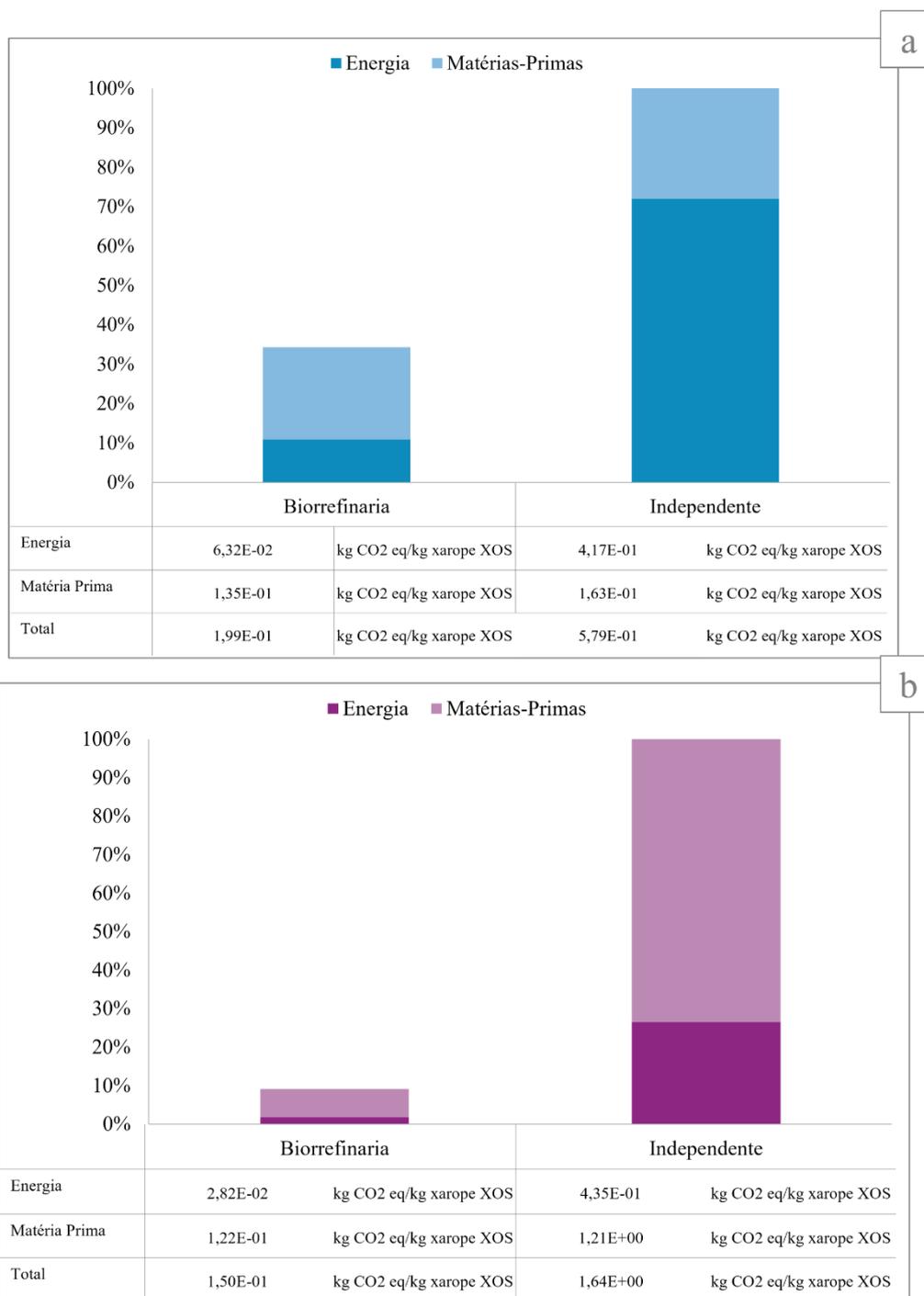


Figura 16: Comparativo da emissão de gases do efeito estufa (GWP) da produção de XOS utilizando pré-tratamento Organossolve em processo integrado a uma biorrefinaria ou independente (banco de dados Ecoinvent V.3) a partir do método (a) CML e (b) ReCiPe.

Em ambos os métodos (CML e ReCiPe) é possível notar que o impacto ambiental da demanda térmica é significativamente maior quando a produção de XOS não está

integrada a uma biorrefinaria para ambos os cenários. Para o cenário de pré-tratamento hidrotérmico com processo integrado (Figura 15), considerando o GWP, 32% das emissões são oriundas do consumo energético da planta no método CML e 19% no método ReCiPe. No caso de uma XOS-ind, essas emissões (do consumo energético da planta) representam 72% e 27% nos métodos CML e ReCiPe respectivamente.

É importante ressaltar, que para o processo que utiliza o pré-tratamento Organossolve, além da energia, é possível também aproveitar o etanol produzido internamente na planta. Dessa forma, neste caso a redução das emissões é ainda mais acentuada no processo integrado. Verifica-se que em um processo integrado as emissões provenientes da demanda energética da planta representaram 29% nos métodos CML e 15% ReCiPe enquanto em um processo independente, a contribuição do consumo de energia nas emissões representou 73% e 74% para os métodos CML e ReCiPe, respectivamente.

O inventário de energia selecionado, conforme a (Tabela 11) no banco de dados Ecoinvent, é um *mix* de diferentes processos de geração de energia na matriz energética brasileira, em que o banco de dados considera uma média ponderada de todas as fontes de energia. Segundo Weidema et al., (2013), o *mix* de produção é gerado automaticamente a partir da identificação dos processos de transformação mais relevantes para a geografia selecionada, no caso o Brasil, e a alocação considera a proporção de volume produzido em cada processo. Já o inventário de etanol selecionado (Tabela 12), considera, além da produção do etanol a partir do etileno, os diferentes meios de transporte. Este inventário considera a transformação de recursos que podem incluir atividades de extração, produção, transporte, consumo e tratamento de resíduo (WEIDEMA et al., 2013).

Quando o processo é integrado e a energia e o etanol são produzidos localmente dentro da própria planta, uma redução nos impactos ambientais é obtida. Os dados obtidos do banco de dados Econvent v.3 (Tabela 11) considera que a energia é proveniente de uma mistura de fontes, sendo apenas 2% dela da cana-de-açúcar. Adicionalmente, mesmo que o *mix* de energia do banco de dados considera outras fontes renováveis de produção de energia, cerca de 15% das fontes são oriundas de fontes não renováveis, o que resulta em impacto ambiental maior ao meio ambiente. Esses resultados estão alinhados com a literatura, uma vez que de acordo com Chandel et al., (2018) as biorrefinarias são capazes de reduzir a geração de resíduos e gases causadores do efeito estufa, conforme resultados dispostos nas Figuras 15 e 16.

Tais resultados demonstraram que a integração do processo produtivo de XOS em uma biorrefinaria pode ser muito benéfico do ponto de vista ambiental quando avaliadas as emissões de CO₂. Com isso, as próximas análises consideraram cenários com a integração da produção de xarope de XOS em biorrefinaria de cana-de-açúcar.

5.4 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS CML E RECIPE

A metodologia ACV foi aplicada a fim de quantificar e comparar os impactos ambientais no processo produtivo de xarope de XOS. Segundo PÉREZ et al., (2023), existem quatro etapas na definição de um ACV, sendo elas (1) Objetivo, (2) Inventário, (3) Avaliação de Impacto e (4) Interpretação. Após a definição dos inventários que foram utilizados nas análises e a integração do processo na biorrefinaria no tópico 5.3 deste trabalho, seguimos para a etapa de avaliação de impacto, porém para isso é importante a definição do método.

De acordo com Cavalett et al., (2013), os métodos CML tem o objetivo de oferecer as melhores práticas para indicadores *midpoint*, ele inclui métodos recomendados para normalização, porém não inclui pesos em seus cálculos. Já o método ReCiPe é uma evolução de ambos os métodos CML e Ecoindicator 99, ele integra as abordagens *midpoint* e *endpoint* em uma abordagem consistente e com atualização de todas as categorias.

Sabendo disso um comparativo dos métodos CML e ReCiPe foi realizado a partir dos resultados de ACV de ambos os processos empregando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve (Figura 17 e Tabela 16), considerando-se as categorias de impacto em comum entre os métodos.

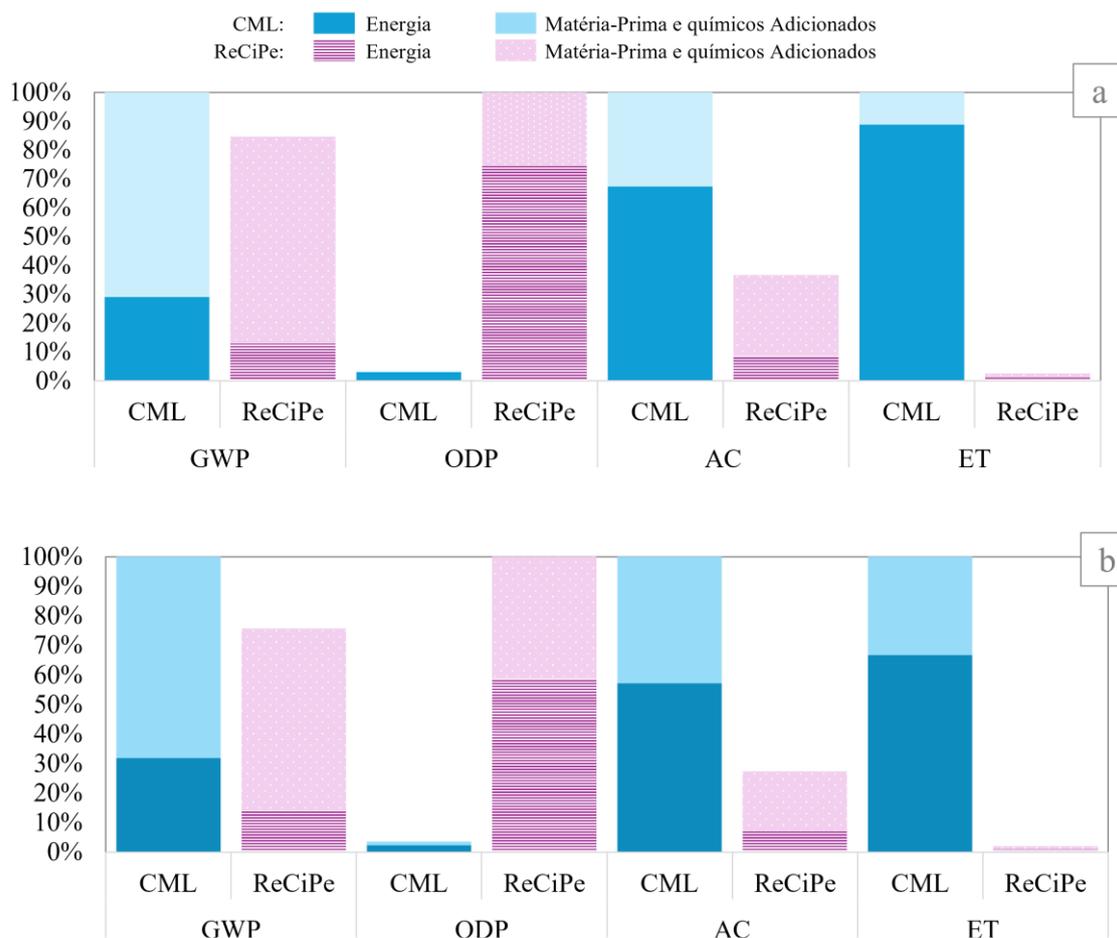


Figura 17: Comparação da ACV considerando os métodos CML x ReCiPe, a partir dos processos dos processos empregando (a) pré-tratamento hidrotérmico e (b) pré-tratamento Organosolve.

Tabela 16: Impacto ambiental dos métodos CML x ReCiPe da produção de XOS utilizando os processos de pré-tratamento hidrotérmico e Organosolve

Categorias de Impacto		Hidrotérmico		Organosolve	
		CML	ReCiPe	CML	ReCiPe
GWP	kg CO ₂ eq	1.50E-01	1.27E-01	1.99E-01	1.50E-01
ODP	kg CFC-11 eq	5.23E-09	1.52E-07	1.00E-08	2.80E-07
AC	kg SO ₂ eq	1.46E-03	5.37E-04	2.49E-03	6.80E-04
ET	kg 1,4-DB eq	3.91E+01	9.95E-01	7.53E+01	0.16E+01

*Destacados na cor cinza o maior impacto ambiental de cada categoria avaliada

A partir da análise da Tabela 16 é possível notar uma variação de aproximadamente 10 a 20% nas emissões de GWP, uma diferença que se encontra dentro de uma mesma ordem de grandeza. Porém, as diferenças nos resultados para os impactos

ambientais das categorias ODP, AC e ET são mais pronunciadas, ocorrendo em diferentes ordens de grandeza. Tal diferenciação se deve a diferenças nos dados de caracterização considerados em cada um dos métodos, a separação dos impactos ambientais em subdivisões e fatores regionais.

Como exemplo, na categoria ODP, o método ReCiPe considera dois pontos de caracterização a mais que o método CML, enquanto na categoria AC o método CML considera três pontos de caracterização a mais quando comparado ao método ReCiPe. Fatores regionais também podem impactar os resultados obtidos no ACV, uma vez que uma região específica pode ser mais sensível e suscetível a potenciais impactos ambientais considerados em um método do que em outro (BUENO et al., 2016).

Quando avaliado o impacto de AC, o método CML considera o destino e deposição de substâncias acidificantes de carga crítica. No ReCiPe esta categoria considera o destino das substâncias a partir de modelos de simulação, estes modelos acompanham mudanças na saturação do solo quando exposto a deposições ácidas na Europa (BACH; FINKBEINER, 2017). A Tabela 17 demonstra os impactos ambientais não considerados em cada método.

Tabela 17: Impactos de acidificação não considerados para os métodos CML e ReCiPe

CML	ReCiPe
Impactos não considerados	Impactos não considerados
Óxidos de enxofre no ar	Cloreto, flúor e sulfeto de hidrogênio no ar e no solo Ácido nítrico, fosfórico e sulfúrico no solo Monóxido de nitrogênio no ar Trióxido de enxofre para o ar

Fonte: (BACH; FINKBEINER, 2017)

Já o impacto ambiental de ET ambos os métodos realizam a subdivisão destas categorias (Tabela 18), no método CML determina os dados de caracterização de forma estequiométrica baseando os potenciais contribuintes de emissão de nitrogênio e fósforo como limitantes na formação de biomassa e não considera a distribuição e deposição de substâncias. Já o método ReCiPe se baseia no aumento da concentração de emissões de fósforo e nitrogênio nos corpos d'água a partir de emissões atmosféricas (BACH; FINKBEINER, 2017).

Tabela 18: Subdivisões da categoria de impacto ambiental de Ecotoxicidade para os métodos CML e ReCiPe

CML	ReCiPe
Ecotoxicidade terrestre	Ecotoxicidade terrestre
Ecotox aquática de água doce.	Ecotoxicidade de água doce
Ecotoxicidade aquática marinha	Ecotoxicidade marinha
Toxicidade humana	Toxicidade carcinogênica humana
	Toxicidade Humana Não Cancerígena

A obtenção de resultados muito distantes pode levar a conclusões errôneas, por conta disso é muito importante uma boa avaliação dos métodos e na qualidade dos dados utilizados na estimativa do parâmetro. Bueno et al., (2016), encontraram resultados similares aos apresentados neste trabalho e não conseguiu identificar o melhor método de análise. Por conta destes resultados, as análises ambientais dos pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve foram realizadas para ambos os métodos a fim de verificar se as possíveis discrepâncias entre os resultados.

A avaliação a partir de dois métodos além de permitir uma comparação de ambos e obtenção de resultados mais assertivo, também permite a obtenção de resultados e impactos que não seriam possíveis com a avaliação de apenas um método, uma vez que das 13 categorias avaliadas no ReCiPe e 8 no método CML, apenas 4 se sobrepõem e isso permite a avaliação de 17 categorias de impacto, tornando a avaliação mais ampla.

A seleção do método ideal engloba a região do estudo e categorias que serão avaliadas em cada estudo, levando-se em consideração a grande discrepância de resultados entre os métodos para o presente trabalho o método CML seria o mais adequado. Porém a fim de verificar maiores similaridades e discrepâncias entre os métodos as análises foram realizadas para ambos CML e ReCiPe.

5.5 PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

A Figura 18 mostra os resultados obtidos após o ACV para a produção de XOS utilizando pré-tratamento hidrotérmico cada uma das categorias de impacto nos métodos CML e ReCiPe. Entre as etapas avaliadas as etapas de pré-tratamento e hidrólise foram as que obtiveram a maior contribuição no impacto ambiental. Estas etapas incluem reações com altas temperaturas e variações de pressão em diversas etapas do processo,

com uma máxima temperatura de 185°C e mínima de 50°C e variação de pressão de 1 a 9,6 bar.

Já a etapa de preparo da matéria-prima possui impacto ambiental principalmente proveniente do uso da energia durante os processos de secagem e moagem do bagaço de cana-de-açúcar. Assim, uma vez que os processos são integrados na biorrefinaria, que produz a própria energia localmente, esta etapa mostrou baixa contribuição no impacto ambiental dos processos avaliados.

Os impactos ambientais relacionados a etapa de matéria-prima podem ser associados à categoria PO no método CML e às categorias ET e LU no método ReCiPe. É importante ressaltar que os impactos ambientais de ET no método CML na etapa de preparo não foram tão impactantes quanto aos do método ReCiPe e isso se dá ao fato dos regionais e diferentes dados de caracterização considerados em cada método.

A fim de diminuir os impactos ambientais gerados na categoria Lu, Longati; Batista; Cruz, (2020) propuseram a inserção na biorrefinaria a produção de biodiesel a partir da produção rotativa de soja e cana-de-açúcar, que permite um menor impacto ambiental das terras, redução do uso de terras de cultivo e melhoras socioeconômicas.



Figura 18: LCA do processo de produção de xarope de XOS por etapa utilizando o pré-tratamento hidrotérmico integrado a biorrefinaria de cana a partir dos métodos (a) CML e (b) ReCiPe

BARBOSA et al., (2021) avaliaram os impactos ambientais da produção de celooligosacarídeos a partir do pré-tratamento hidrotérmico sem integração em biorrefinaria e obteve um impacto ambiental variando de 3.8 a 4.5 kg CO₂eq /kg de XOS cerca de 10 vezes maior que os resultados obtidos neste trabalho.

5.6 PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE

Após realizadas as avaliações de impacto ambiental para o processo hidrotérmico, as mesmas análises foram realizadas para o pré-tratamento Organossolve. A Figura 21 demonstra os resultados do ACV para os métodos CML e ReCiPe. Assim como no pré-tratamento hidrotérmico, as etapas de hidrólise e pré-tratamento foram as que tiveram

maior contribuição no desempenho ambiental do processo, com exceção do PO no método CML e o LU no método ReCiPe, que demonstram um alto impacto ambiental na etapa de matéria-prima. Estas etapas (pré-tratamento e hidrólise) englobam grandes variações de pressão e temperatura, respectivamente de 1 a 13,4 bar e 50 a 170°C, durante todo o processo. Adicionalmente, a etapa de pré-tratamento envolve a centrifugação e a recuperação do etanol, que é reciclado no processo, gerando um maior consumo de energia, contribuindo para um maior impacto ambiental.

A etapa de preparação envolve a secagem e a moagem da matéria-prima em temperatura próxima a ambiente, não exigindo um alto gasto energético, o que diminui os impactos ambientais. Além disso, como o processo foi integrado à uma biorrefinaria, a demanda térmica desta etapa do processo é produzida localmente.

A matéria-prima, mesmo acoplada a uma biorrefinaria, envolve em seus impactos ambientais a etapa agrícola de produção de cana-de-açúcar, resultando um aumento no impacto ambiental de LU assim como foi discutido no tópico 5.4.

Novamente apenas a categoria de impacto ambiental ET não se comportou de forma similar entre os métodos CML e ReCiPe, sendo superior na etapa de preparação no método ReCiPe o que se deve a variação nos dados de caracterização considerados em cada um dos métodos, conforme discutido anteriormente.



Figura 19: LCA do processo de produção de xarope de XOS por etapa utilizando o pré-tratamento Organossolve integrado a biorrefinaria de cana a partir dos métodos (a) CML e (b) ReCiPe

LCA do processo de produção de xarope de XOS por etapa utilizando o pré-tratamento hidrotérmico integrado a biorrefinaria de cana a partir dos métodos

5.7 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade local foi realizada para a categoria de impacto ambiental GWP, uma vez que esta pode ser considerada uma das categorias de impacto ambiental mais importante no universo das mudanças climáticas (PÉREZ et al., 2023). O GWP avalia as emissões de gases do efeito estufa na atmosfera durante todas as etapas de produção do xarope de XOS. Além disso, o GWP é um indicador que exerce influência econômica, visto que a partir dele é possível determinar créditos que podem ser comercializados. No Brasil, a partir da política nacional de biocombustíveis (RenovaBio)

e seus instrumentos como o crédito de descarbonização (CBIO), é possível emitir certificados para produtores de biocombustíveis e vendê-los (PINTO et al., 2022).

Na LCA do xarope de XOS para ambos os processos, a etapa de hidrólise enzimática foi uma das etapas que contribuiu de maneira mais significativa para o desempenho ambiental de ambos os processos avaliados. Isso porque considera tanto o impacto individual da etapa do processo quanto da variação de enzima do processo que é bem considerável nesta análise. Assim, a análise de sensibilidade local da variação da quantidade de enzima empregada na etapa de hidrólise foi realizada (Figuras 20 e 21). O intervalo de variação da quantidade de enzima para o processo que emprega o pré-tratamento hidrotérmico foi definido como 7 e 750 UI/g de xilana. Para o processo que emprega o pré-tratamento Organossolve, o intervalo de variação da quantidade de enzima foi definido como 27 a 619 UI/ g_{xilanase}. Estes intervalos foram determinados a partir das quantidades de enzima empregada nos respectivos pré-tratamentos (hidrotérmico e Organossolve) dos dados levantados e apresentados no tópico 5.1 desta dissertação.

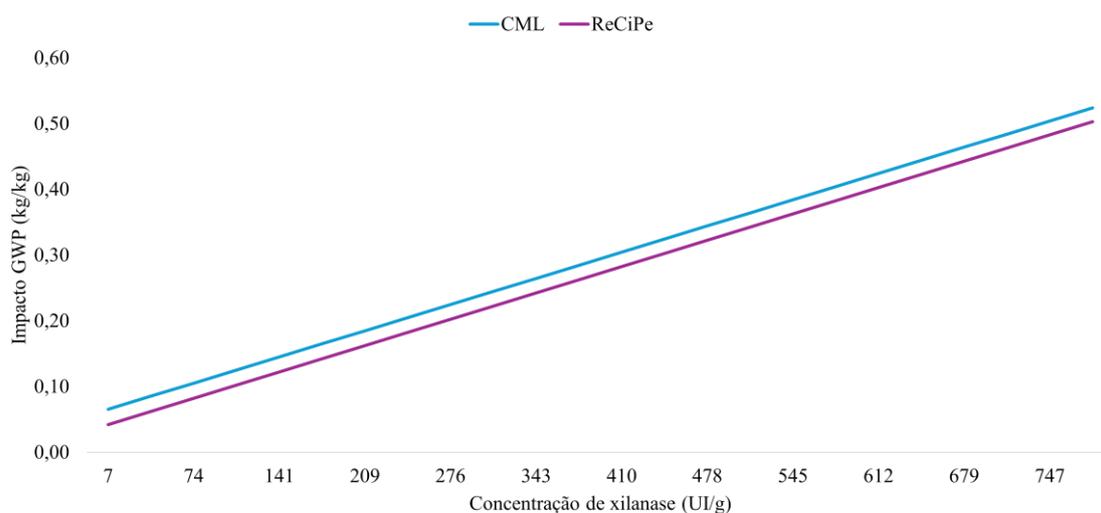


Figura 20: Variação do GWP em função da quantidade de xilanase utilizada na hidrólise no processo que emprega o pré-tratamento hidrotérmico utilizando os métodos ReCiPe e CML.

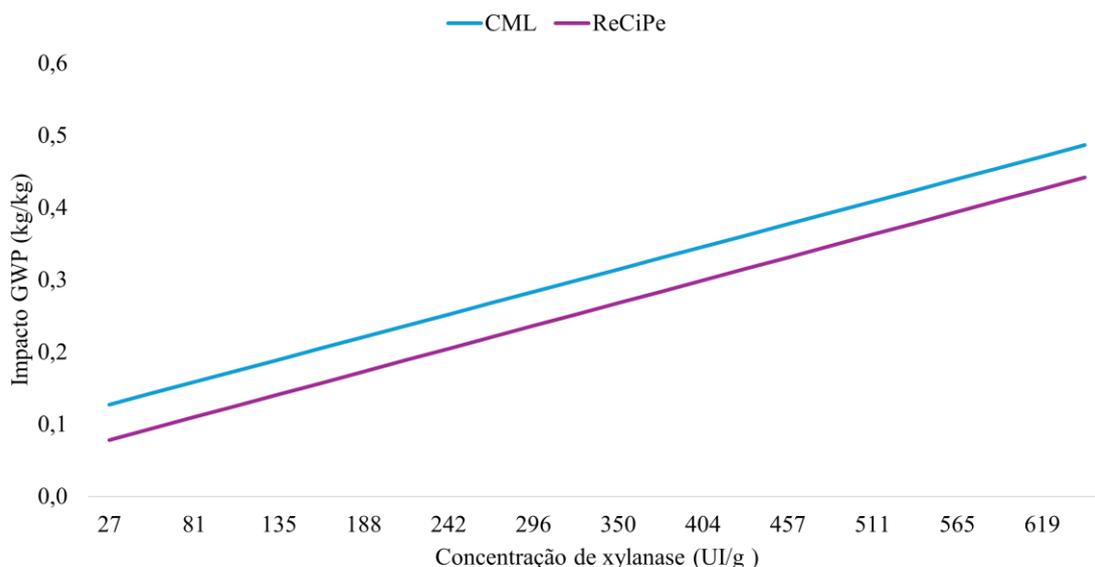


Figura 21: Variação do GWP em função da quantidade de xilanase utilizada na hidrólise no processo que emprega o pré-tratamento Organossolve utilizando os métodos ReCiPe e CML.

Conforme pode ser verificado nas Figuras 20 e 21, houve um crescimento linear das emissões de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ da categoria de impacto GWP proporcional ao aumento da quantidade de xilanase utilizada para ambos os processos avaliados. Com as emissões de GWP determinado pelo método CML apresentando sempre valores superiores (aproximadamente 0,03 kg $\text{CO}_{2\text{eq}}$ a mais) às emissões de GWP determinado pelo método ReCiPe.

É importante ressaltar que além de altas concentrações de xilanase influenciarem de maneira significativa no desempenho ambiental do processo (Figuras 20 e 21), a concentração de xilana no meio pode limitar o mecanismo de ação das xilanases e resultar em baixas conversões. Por conta disso é importante um estudo cuidadoso da quantidade de xilanase utilizada na reação (MILESSI et al., 2021).

Larnaudie; Ferrari; Lareo, (2021) em seu estudo de ACV da produção de etanol de *switchgrass* pré-tratado, encontrou que a quantidade de enzima utilizada na etapa de hidrólise da biomassa na produção de etanol 2G em uma biorrefinaria é o fator mais significativo no desempenho ambiental do processo avaliado pelos autores. Eles encontraram que as emissões aumentaram de 0,19 para 0,27 gCO_2/MJ de etanol a emissão de CO_2 quando a quantidade de xilanase aumentou de 7,73 para 110, 98UI/ g_{xilana} .

A análise de sensibilidade de como a variação do rendimento dos pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve é apresentada nas Figuras 22 e 23.



Figura 22: Sensibilidade do impacto ambiental da produção de XOS a partir de uma variação de $\pm 20\%$ no rendimento da etapa de pré-tratamento hidrotérmico pelos métodos (a) CML e (b) ReCiPe



Figura 23: Sensibilidade do impacto ambiental da produção de XOS a partir de uma variação de $\pm 20\%$ no rendimento do pré-tratamento Organossolve pelos métodos (a) CML e (b) ReCiPe

A Figura 22 mostra que com o aumento de 20% do rendimento de pré-tratamento há uma diminuição entre 15 e 20% em grande parte das categorias de impacto ambiental (ET, ODP, AD, IR, LU, MRS, FRS WS) e em ambos os métodos estudados. Já quando há uma redução de 20% no rendimento de pré-tratamento, variando entre 7 e 25%. Estes

resultados indicam que o desenvolvimento de processos com alto rendimento se torna fator crucial na sustentabilidade do processo. Porém, é importante observar que, a partir dos resultados da Figura 13, a obtenção de altos rendimentos podem ser relacionados a maiores tempos e temperaturas de reação, fatores que também podem influenciar no impacto ambiental e econômico do processo produtivo. De forma que o aumento do rendimento sem utilizar-se maiores temperaturas em processos longos deve ser priorizado no desenvolvimento de processos.

Para o processo que emprega o pré-tratamento Organossolve, é possível notar que as categorias de impacto em comum para ambos os métodos (ET, ODP, GWP e AC) se comportam de maneira similar. A Figura 23 demonstra que, todas as categorias de impacto apresentam nenhuma ou no máximo 6 pontos percentuais de variação de seus resultados entre os métodos CML e ReCiPe. Com exceção das categorias GWP e FPMC, todas as categorias demonstram uma redução de impacto ambiental entre 10 e 15% com o aumento de 20% no rendimento do processo de produção de xarope de XOS. Porém quando reduzido 20% do rendimento todas as categorias apresentaram em média 27% de aumento de impacto ambiental em comparação a diminuição de impacto ambiental devido a um aumento no rendimento.

A busca por maiores conversões e rendimentos é o objetivo de grande parte das pesquisas com foco na produção de xarope de XOS, para isso deve-se observar diversos fatores além da xilanase ideal e suas concentrações, como tempos e temperaturas de reação conforme foi realizado nos estudos de (MILESSI et al., 2021). Além de benefícios econômicos e produtivos as Figuras 22 e 23 demonstraram que um alto rendimento pode gerar também menos impactos ambientais.

O pré-tratamento Organossolve envolve o uso de etanol que promove a remoção da lignina e solubilização da hemicelulose (AGBOR et al., 2011), podendo ser recuperado após o pré-tratamento e retornado ao processo, reduzindo os impactos ambientais gerados por seu descarte. Pensando em minimizar a geração de resíduos e no conceito de biorrefinaria, realizou-se um estudo para avaliar como a variação na quantidade de etanol recuperado influencia no desempenho ambiental dos processos avaliados (Figura 24).

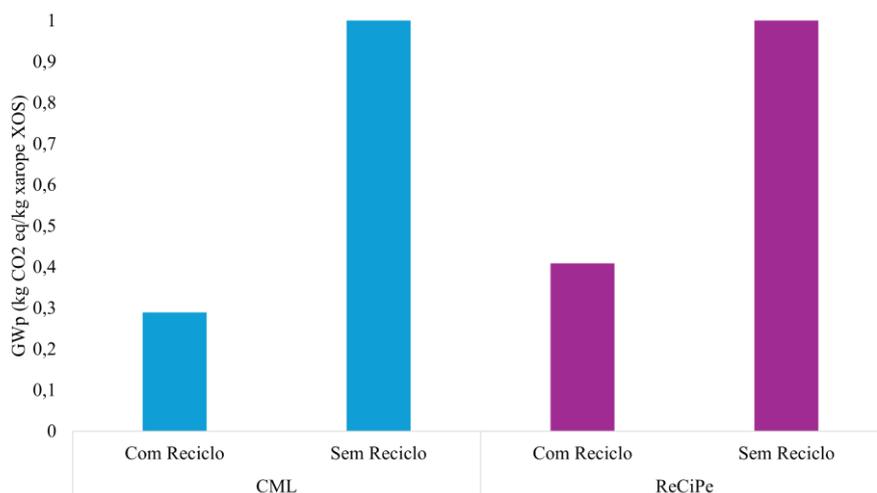


Figura 24: Comparação do GWP no pré-tratamento Organossolve com 95% de reciclo e sem reciclo de Etanol nos métodos (a) CML e (b) ReCiPe

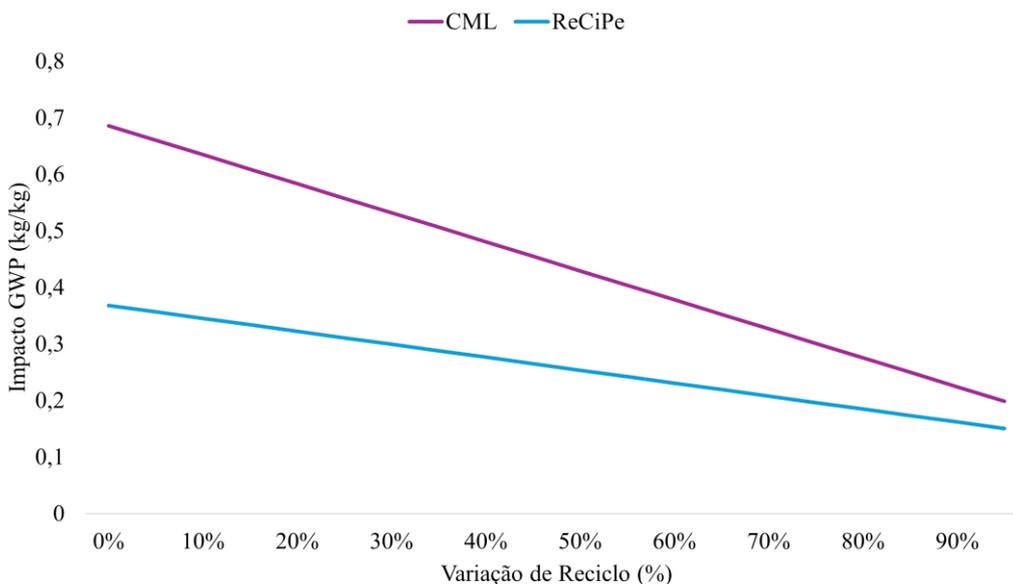


Figura 25: Variação do GWP em relação ao percentual de reciclo de etanol no pré-tratamento Organossolve para produção de XOS nos métodos (a) CML e (b) ReCiPe

Para elaboração da ACV considerou-se uma reposição de 5% do etanol que era reciclado no processo. Comparando o desempenho ambiental de um processo que recupera 95% do etanol com um processo que não recupera o solvente, verifica-se que recuperar o solvente no processo é responsável por diminuir pelo menos 60% das emissões do processo.

Percebe-se, pela Figura 25, que as emissões são estimadas pelo método CML são superiores às emissões estimadas pelo método ReCiPe. Verifica-se também um

comportamento linear das emissões em função da quantidade de etanol que é recuperado com o método CML sendo mais sensível às essas variações.

Vale ressaltar que o etanol produzido a partir da matéria-prima lignocelulósica é considerado um etanol mais sustentável quando comparado com o etanol de primeira geração (MORALES et al., 2015). O presente estudo utilizou de etanol 1G e obteve um impacto ambiental maior quando não utilizado o reciclo (CML = 0,68 kg CO₂/kg; ReCiPe = 0,37 kg CO₂/kg).

Como mostrado anteriormente, a integração do processo em biorrefinaria auxilia significativamente na redução dos impactos ambientais, principalmente impactos relacionados ao consumo de energia. O Brasil possui diversos casos de biorrefinarias de cana-de-açúcar, além de incentivos governamentais como o RenovaBio que permitem o desenvolvimento de tecnologias, gerando assim uma melhora nas eficiências de produção (PÉREZ et al., 2023).

Os resultados encontrados nas análises de sensibilidade demonstram a importância de um processo produtivo com variáveis e condições bem estabelecidas, uma vez que estes possuem influência direta nos impactos ambientais gerados.

5.8 COMPARAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DOS PRÉ-TRATAMENTOS HIDROTÉRMICO E ORGANOSSOLVE

Por fim foi realizado um comparativo do desempenho ambiental dos processos que empregam os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve. De forma geral, ambos os pré-tratamentos demonstraram um baixo impacto energético (tópicos 5.4 e 5.5), porém quando avaliados lado a lado (Figura 26) nota-se que o processo que emprega o pré-tratamento hidrotérmico tem um melhor desempenho ambiental, com as emissões de 10 a 15% menores em comparação ao pré-tratamento Organossolve.

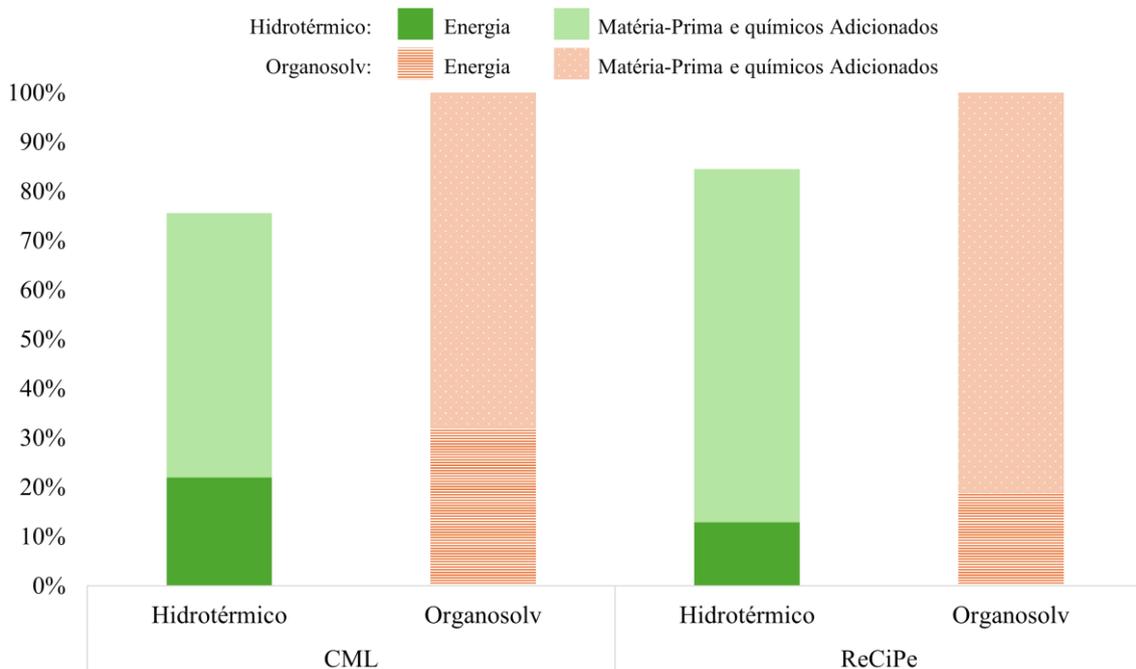


Figura 26: Comparação entre os impactos ambientais da categoria de impacto ambiental GWP pelos métodos CML e ReCiPe para a produção de XOS pelos pré-tratamentos hidrotérmico e Organosolve

A Figura 27 apresenta um comparativo das emissões estimadas pelo GWP para cada processo avaliado em cada uma das etapas de produção.

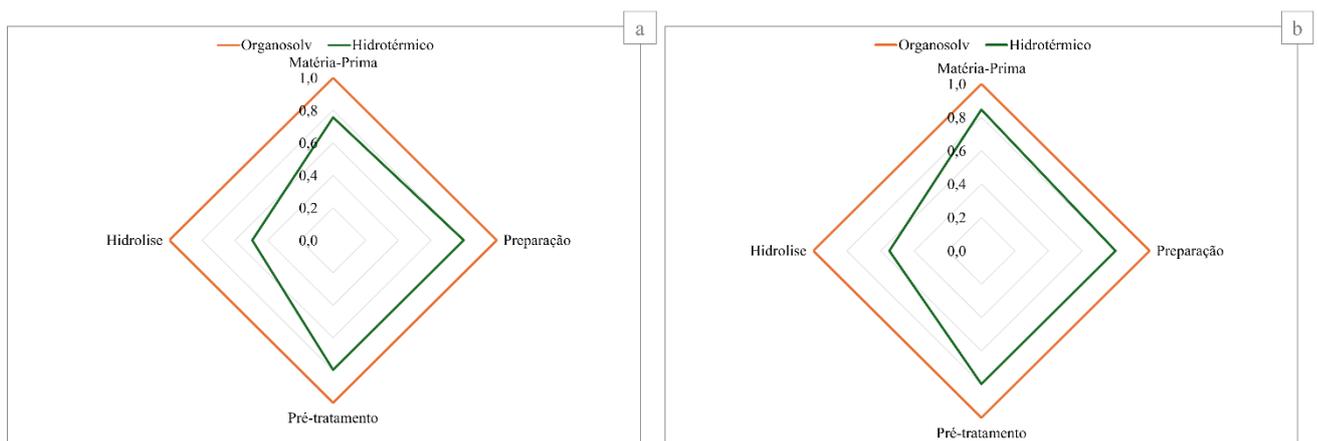


Figura 27: Impactos ambientais de GWP (kg CO₂ eq/kg xarope XOS) em cada fase de produção de xarope de XOS utilizando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organosolve para os métodos (a) CML e (b) ReCiPe

Verifica-se que o processo empregando o pré-tratamento hidrotérmico apresentou menores impactos ambientais, ou seja, melhor desempenho ambiental. A etapa de hidrólise foi a etapa que apresentou a maior diferença em relação ao processo que utiliza o pré-tratamento Organossolve, seguida pelas etapas de preparação, pré-tratamento e matéria-prima.

Tabela 19: Impactos ambientais da produção de XOS utilizando os pré-tratamentos hidrotérmico e Organossolve pelos métodos CML e ReCiPe

Categorias De Impacto		CML		ReCiPe	
		Hidrotérmico	Organos-solve	Hidrotérmico	Organos-solve
GWP	kg CO ₂ eq	1.50E-01	1.99E-01	1.27E-01	1.50E-01
ODP	kg CFC-11 eq	5.23E-09	1.00E-08	1.52E-07	2.80E-07
ET	kg SO ₂ eq	3.91E+01	7.53E+01	9.95E-01	1.60E+00
AC	kg 1,4-DB eq	1.46E-03	2.49E-03	5.37E-04	6.80E-04

A integração da produção de XOS à uma biorrefinaria se mostrou ambientalmente mais interessante que a aplicação a produção de XOS em uma planta independente, uma vez que a integração em biorrefinaria permitiu a utilização da matéria-prima, da energia e de insumo (etanol no caso do pré-tratamento Organossolve) produzidos localmente, dentro da própria planta. Comparando o desempenho ambiental dos processos que empregam os pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico, verifica-se que o processo hidrotérmico apresentou impactos ambientais até 48% menores. Entretanto, é interessante um aprofundamento do ponto de vista econômico a fim de entender a viabilidade de aplicação do processo na escala proposta.

6. CONCLUSÕES

Os XOS são uma alternativa interessante a ser integrada em biorrefinarias de cana-de-açúcar para a valorização da hemicelulose do bagaço, principalmente em um contexto de economia circular com menor geração de resíduos. A partir do levantamento literário e análises gráficas de resultados, foi possível notar a importância da realização de etapas de pré-tratamento da matéria-prima em severidades entre 3 e 4 e em seguida a etapa de hidrólise enzimática para a obtenção de melhores rendimento em XOS ao final do processo.

A integração da produção de XOS à uma biorrefinaria se mostrou crucial uma vez que apresentou uma redução de 80% nos impactos ambientais no método CML e 90% no método ReCiPe. Além da possibilidade de utilização dos sólidos gerados no processo produtivo de XOS na geração de energia para a biorrefinaria.

Quando avaliado os métodos CML e ReCiPe para o ACV, notou-se uma semelhança de resultados nas emissões de GWP, porém algumas categorias, tais como ODP, AC e ET, demonstraram uma diferença significativa de resultados, o que se deve a diferenças nos dados de caracterização considerados em cada um dos métodos, a separação dos impactos ambientais em subdivisões e fatores regionais. A obtenção de resultados muito distantes pode levar a conclusões errôneas e por conta disso é muito importante uma boa avaliação e escolha do método mais adequado para cada estudo.

Quando comparados os impactos ambientais dos pré-tratamentos Organossolve e hidrotérmico, o processo hidrotérmico se mostrou ambientalmente mais interessante, apresentando emissões até 48% menores que o Organossolve.

Por fim, o aprofundamento desses processos do ponto de vista econômico se faz necessário a fim de entender a viabilidade de aplicação do processo na escala proposta. Propõe-se uma análise comparativa entre os métodos CML e ReCiPe em análises ambientais de biorrefinaria integrada e produção de XOS considerando as etapas de purificação do xarope de XOS e posterior análises ambientais e econômicas do processo.

7. REFERÊNCIAS

- ACERO, A. P.; RODRÍGUEZ, C.; CHANGELOG, A. C. **LCIA methods Impact assessment methods in Life Cycle Assessment and their impact categories**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.openlca.org/files/openlca/Update_info_open>.
- AGBOR, V. B. et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 6, p. 675–685, nov. 2011.
- ÁLVAREZ, C. et al. Xylooligosaccharides from steam-exploded barley straw: Structural features and assessment of bifidogenic properties. **Food and Bioproducts Processing**, v. 124, p. 131–142, 1 nov. 2020.
- AMORIM, C. et al. **From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides**. **Biotechnology Advances** Elsevier Inc., , 15 nov. 2019.
- ÁVILA, P. F.; MARTINS, M.; GOLDBECK, R. Enzymatic Production of Xylooligosaccharides from Alkali-Solubilized Arabinoxylan from Sugarcane Straw and Coffee Husk. **Bioenergy Research**, v. 14, n. 3, p. 739–751, 1 set. 2021.
- BACH, V.; FINKBEINER, M. Approach to qualify decision support maturity of new versus established impact assessment methods—demonstrated for the categories acidification and eutrophication. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 3, p. 387–397, 14 mar. 2017.
- BAJPAI, P. Structure of Lignocellulosic Biomass. Em: [s.l: s.n.]. p. 7–12.
- BARBOSA, F. C. et al. Production of cello-oligosaccharides through the biorefinery concept: A technical-economic and life-cycle assessment. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 6, p. 1763–1774, 16 nov. 2021.
- BHATIA, R. et al. Pilot-scale production of xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from Miscanthus using steam explosion pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 296, 1 jan. 2020.
- BRAGATTO, J.; SEGATO, F.; SQUINA, F. M. Production of xylooligosaccharides (XOS) from delignified sugarcane bagasse by peroxide-HAc process using recombinant xylanase from *Bacillus subtilis*. **Industrial Crops and Products**, v. 51, p. 123–129, nov. 2013.
- BRENELLI, L. B. et al. Xylo-oligosaccharides, fermentable sugars, and bioenergy production from sugarcane straw using steam explosion pretreatment at pilot-scale. **Bioresource Technology**, v. 357, 1 ago. 2022.
- BUENO, C. et al. Sensitivity analysis of the use of Life Cycle Impact Assessment methods: a case study on building materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2208–2220, jan. 2016.

BUYUKKILECI, A. O.; TEMELLI, N. Organosolv pretreatment of corncob for enzymatic hydrolysis of Xylan. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 7, p. 6385–6394, 17 maio 2023.

CARVALHO, A. F. A. et al. **Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis**. **Food Research International**, abr. 2013.

CARVALHO, A. F. A. et al. The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 221–229, 1 fev. 2018.

CAVALETT, O. et al. Comparative LCA of ethanol versus gasoline in Brazil using different LCIA methods. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 18, n. 3, p. 647–658, 3 mar. 2013.

CHANDEL, A. K. et al. **The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 set. 2018.

CHENG, X. et al. Coproduction of xylooligosaccharides, glucose, and less-condensed lignin from sugarcane bagasse using syringic acid pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 386, p. 129527, out. 2023.

COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 29, n. 1, p. 3–23, jan. 2005.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-açúcar Safra 2022/2023 4º Levantamento**. [s.l: s.n.].

DEEBA, F. et al. Enhanced biodiesel and β -carotene production in *Rhodotorula pacifica* INDKK using sugarcane bagasse and molasses by an integrated biorefinery framework. **Bioresource Technology**, v. 351, 1 maio 2022.

DEL RÍO, P. G. et al. **Current breakthroughs in the hardwood biorefineries: Hydrothermal processing for the co-production of xylooligosaccharides and bioethanol**. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

DODD, D.; CANN, I. K. O. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. **GCB Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 2–17, 26 fev. 2009.

ELIAS, A. M. et al. Retro-techno-economic-environmental analysis improves the operation efficiency of 1G-2G bioethanol and bioelectricity facilities. **Applied Energy**, v. 282, p. 116133, jan. 2021.

FORSAN, C. F. et al. Xylooligosaccharides production by optimized autohydrolysis, sulfuric and acetic acid hydrolysis for minimum sugar degradation production. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 26, 1 nov. 2021.

FRAZÃO BARBOSA JÚNIOR, A. et al. Conceitos e aplicações de Análise do Ciclo Vida (ACV) no Brasil. **Revista Ibero Americana de Estratégia**, v. 7, n. 1, p. 39–44, 2008.

FUSO, A. et al. Production of xylo-oligosaccharides (XOS) of tailored degree of polymerization from acetylated xylans through modelling of enzymatic hydrolysis. **Food Research International**, v. 162, 1 dez. 2022.

GANDAM, P. K. et al. **Second-generation bioethanol production from corncob – A comprehensive review on pretreatment and bioconversion strategies, including techno-economic and lifecycle perspective**. **Industrial Crops and Products** Elsevier B.V., , 15 out. 2022.

GOBINATH, D. et al. Beneficial effect of xylo-oligosaccharides and fructo-oligosaccharides in streptozotocin-induced diabetic rats. **British Journal of Nutrition**, v. 104, n. 1, p. 40–47, 14 jul. 2010.

GOMES, D. G. et al. Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial Eucalyptus globulus bark residues using hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 285, p. 119265, fev. 2021.

GONÇALVES, M. C. P. et al. **A review on the production and recovery of sugars from lignocellulosics for use in the synthesis of bioproducts**. **Industrial Crops and Products** Elsevier B.V., , 15 out. 2022.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; MORALES, P. C.; GULLÓN, B. Estimating the environmental impacts of a brewery waste–based biorefinery: Bio-ethanol and xylooligosaccharides joint production case study. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 331–340, nov. 2018.

HAGUE, A. et al. Apoptosis in colorectal tumour cells: Induction by the short chain fatty acids butyrate, propionate and acetate and by the bile salt deoxycholate. **International Journal of Cancer**, v. 60, n. 3, p. 400–406, 27 jan. 1995.

HAN, J. et al. An integrated biorefinery process for adding values to corncob in co-production of xylooligosaccharides and glucose starting from pretreatment with gluconic acid. **Bioresource Technology**, v. 307, p. 123200, jul. 2020.

HUANG, C. et al. An integrated process to produce bio-ethanol and xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from high ash content waste wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 228–235, 2017.

HUGHES, S. A. et al. In Vitro Fermentation by Human Fecal Microflora of Wheat Arabinoxylans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4589–4595, 1 maio 2007.

JANG, S.-K. et al. Evaluation of Xylooligosaccharides Production for a Specific Degree of Polymerization by Liquid Hot Water Treatment of Tropical Hardwood. **Foods**, v. 10, n. 2, p. 463, 20 fev. 2021.

KARNAOURI, A. et al. Efficient production of nutraceuticals and lactic acid from lignocellulosic biomass by combining organosolv fractionation with enzymatic/fermentative routes. **Bioresource Technology**, v. 341, 1 dez. 2021.

KHAT-UDOMKIRI, N. et al. Optimization of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis for the extraction of xylooligosaccharide from rice husk. **AMB Express**, v. 8, n. 1, 1 dez. 2018a.

KHAT-UDOMKIRI, N. et al. Optimization of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis for the extraction of xylooligosaccharide from rice husk. **AMB Express**, v. 8, n. 1, p. 115, 16 dez. 2018b.

KLANGPETCH, W. et al. Microwave-assisted enzymatic hydrolysis to produce xylooligosaccharides from rice husk alkali-soluble arabinoxylan. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

LARNAUDIE, V.; FERRARI, M. D.; LAREO, C. Life cycle assessment of ethanol produced in a biorefinery from liquid hot water pretreated switchgrass. **Renewable Energy**, v. 176, p. 606–616, out. 2021.

LEE, H. et al. Sugarcane wastes as microbial feedstocks: A review of the biorefinery framework from resource recovery to production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 376, p. 128879, maio 2023.

LEHUEDÉ, L. et al. Xylan extraction from hardwoods by alkaline pretreatment for xylooligosaccharide production: A detailed fractionation analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 302, 15 fev. 2023.

LIAO, H.; XU, Y.; ZHANG, J. Efficient production of xylooligosaccharides and fermentable sugars from corncob by propionic acid and enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 125680, dez. 2021.

LONGATI, A. A. **Implementação De Unidade De Processo Para Geração De Energia Empregando Vinhaça E Integração Na Biorrefinaria De Produção De Etanol**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2018.

LONGATI, A. A. et al. Environmental Indicators, Life Cycle Analysis and Ecological Perspective on Biomass Conversion. Em: **Lignocellulose Bioconversion Through White Biotechnology**. [s.l.] Wiley, 2022. p. 330–350.

LONGATI, A. A.; BATISTA, G.; CRUZ, A. J. G. **Brazilian integrated sugarcane-soybean biorefinery: Trends and opportunities**. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry** Elsevier B.V., , 1 dez. 2020.

LOPES, T. F. et al. Techno-economic and life-cycle assessments of small-scale biorefineries for isobutene and xylo-oligosaccharides production: a comparative study in Portugal and Chile. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 5, p. 1321–1332, 8 set. 2019.

LUO, H. et al. Efficient co-production of fermentable sugars and biobutanol from corn stover based on a novel butyric acid pretreatment strategy. **Industrial Crops and Products**, v. 191, 1 jan. 2023.

MAITAN-ALFENAS, G. P.; VISSER, E. M.; GUIMARÃES, V. M. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: converting food waste in valuable products. **Current Opinion in Food Science**, v. 1, p. 44–49, fev. 2015.

MAITY, S.; MALLICK, N. **Trends and advances in sustainable bioethanol production by marine microalgae: A critical review**. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 15 abr. 2022.

MANICARDI, T. et al. **Xylooligosaccharides: A Bibliometric Analysis and Current Advances of This Bioactive Food Chemical as a Potential Product in Biorefineries' Portfolios**. **Foods** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 ago. 2023.

MARCONDES, W. F.; MILAGRES, A. M. F.; ARANTES, V. Co-production of xylo-oligosaccharides, xylose and cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Journal of Biotechnology**, v. 321, p. 35–47, 10 set. 2020.

MARTINS, M. et al. Recent advances in xylo-oligosaccharides production and applications: A comprehensive review and bibliometric analysis. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 47, p. 102608, jan. 2023.

MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Life Cycle Impact Assessment: A review of the main methods. **Producao**, v. 26, n. 1, p. 160–175, 1 jan. 2015.

MILESSI, T. S. et al. Xylooligosaccharides production chain in sugarcane biorefineries: From the selection of pretreatment conditions to the evaluation of nutritional properties. **Industrial Crops and Products**, v. 172, 15 nov. 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. PDE 2030_RevisaoPosCP_rv2. 25 fev. 2021.

MONTEIRO, C. R. M. et al. Hydrothermal treatment on depolymerization of hemicellulose of mango seed shell for the production of xylooligosaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 253, 1 fev. 2021.

MORALES, M. et al. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: Environmental impacts and energy balance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1349–1361, fev. 2015.

MOURAD, A. L. et al. **Avaliação do Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão**. Campinas: CETEA/ITAL, 2007.

NANDA, S. et al. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925–941, out. 2015.

NASCIMENTO, C. E. DE O. et al. Application of a recombinant GH10 endoxylanase from *Thermoascus aurantiacus* for xylooligosaccharide production from sugarcane bagasse and probiotic bacterial growth. **Journal of Biotechnology**, v. 347, p. 1–8, 10 mar. 2022.

NASCIMENTO, V. M. et al. Alkaline pretreatment for practicable production of ethanol and xylooligosaccharides. **Bioethanol**, v. 2, n. 1, 19 fev. 2016.

OCTAVE, S.; THOMAS, D. **Biorefinery: Toward an industrial metabolism**. **Biochimie**, jun. 2009.

OTIENO, D. O.; AHRING, B. K. **The potential for oligosaccharide production from the hemicellulose fraction of biomasses through pretreatment processes: Xylooligosaccharides (XOS), arabinooligosaccharides (AOS), and mannoooligosaccharides (MOS)**. **Carbohydrate Research** Elsevier Ltd, , 1 out. 2012.

PATEL, A.; SHAH, A. R. **Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products**. **Journal of Bioresources and Bioproducts** KeAi Communications Co., , 1 maio 2021.

PÉREZ, L. A. E. et al. **Conversión Energética de la biomasa: Bases Para su Aprovechamiento**. [s.l.: s.n.].

PINTO, A. S. S. et al. Strategies to reduce the negative impact of inhibitors in biorefineries: A combined techno-economic and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 345, p. 131020, abr. 2022.

POLETTI, P. et al. **Xylooligosaccharides: Transforming the lignocellulosic biomasses into valuable 5-carbon sugar prebiotics**. **Process Biochemistry** Elsevier Ltd, , 1 abr. 2020.

PRÉ SUSTAINABILITY B.V. **SimaPro**. , 2024.

RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. **Biomass pre-treatment techniques for the production of biofuels using thermal conversion methods – A review**. **Energy Conversion and Management** Elsevier Ltd, , 15 out. 2022.

RAO, J. et al. Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application. **Progress in Polymer Science**, v. 140, p. 101675, maio 2023.

ROCHÓN, E. et al. Co-production of bioethanol and xylosaccharides from steam-exploded eucalyptus sawdust using high solid loads in enzymatic hydrolysis: Effect of alkaline impregnation. **Industrial Crops and Products**, v. 175, 1 jan. 2022.

RODRIGUES REIS, C. E. et al. Lignocellulosic biomass-based glycoconjugates for diverse biotechnological applications. **Biotechnology Advances**, v. 68, p. 108209, nov. 2023.

SAMANTA, A. K. et al. Process for Enzymatic Production of Xylooligosaccharides from the Xylan of Corn Cobs. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 6, p. 729–736, 1 dez. 2015.

- SCAPINI, T. et al. Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126033, dez. 2021.
- SETHUPATHY, S. et al. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 347, p. 126696, mar. 2022.
- SGANZERLA, W. G. et al. Techno-economic assessment of subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains to recover xylo-oligosaccharides. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 196, p. 105895, maio 2023.
- SILVA, G. M. DA. **Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G**. São Carlos: UFSCar, 2 jun. 2016.
- SRINAVIN, P. et al. Drying process optimization and kinetic study of sugarcane lter cake using a pilot-scale rotary dryer. 2023.
- SWART, L. J. et al. Pilot-scale xylooligosaccharide production through steam explosion of screw press-dried brewers' spent grains. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 4, p. 1295–1309, 1 abr. 2022.
- TENG, C. et al. Production of xylooligosaccharides from the steam explosion liquor of corncobs coupled with enzymatic hydrolysis using a thermostable xylanase. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7679–7682, 2010.
- VALLADARES-DIESTRA, K. K. et al. The Potential of Xylooligosaccharides as Prebiotics and Their Sustainable Production from Agro-Industrial by-Products. **Foods**, v. 12, n. 14, p. 2681, 12 jul. 2023.
- VALLADARES-DIESTRA, K. K.; PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE, L.; SOCCOL, C. R. Integrated xylooligosaccharides production from imidazole-treated sugarcane bagasse with application of in house produced enzymes. **Bioresource Technology**, v. 362, 1 out. 2022.
- VANDENBERGHE, L. P. S. et al. Beyond sugar and ethanol: The future of sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, 1 out. 2022.
- WEIDEMA, B. P. et al. Overview and methodology: Data quality guideline for the ecoinvent database version 3. **Swiss Centre for Life Cycle Inventories**, v. 3, n. 1, p. 1–170, 2013.
- WEN, P. et al. Production of xylo-oligosaccharides and ethanol from corncob by combined tartaric acid hydrolysis with simultaneous saccharification and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 363, 1 nov. 2022.
- WU, Y. et al. Structural features, interaction with the gut microbiota and anti-tumor activity of oligosaccharides. **RSC Advances**, v. 10, n. 28, p. 16339–16348, 2020.
- WYMAN, C. E. Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 50, n. 1, p. 3–15, jan. 1994.

XU, Y. et al. Acetylated xylo-oligosaccharide from Hawthorn kernels inhibits colon cancer cells in vitro and in vivo. **Journal of Functional Foods**, v. 102, p. 105436, mar. 2023.

XUE, J.-L. et al. A biotechnological process efficiently co-produces two high value-added products, glucose and xylooligosaccharides, from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 130–138, mar. 2016.

YANG, Q. et al. Identification of three important amino acid residues of xylanase AfxynA from *Aspergillus fumigatus* for enzyme activity and formation of xylobiose as the major product. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 4, p. 571–581, abr. 2015.

YANG, R. et al. Aqueous extraction of corncob xylan and production of xylooligosaccharides. **LWT**, v. 38, n. 6, p. 677–682, 2005.

YEGIN, S. **Microbial xylanases in xylooligosaccharide production from lignocellulosic feedstocks**. **Biomass Conversion and Biorefinery** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 abr. 2023.

YING, W. et al. Lignin removal improves xylooligosaccharides production from poplar by acetic acid hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 354, 1 jun. 2022.

ZABED, H. et al. **Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017.

ZHANG, H.; XU, Y.; YU, S. Co-production of functional xylooligosaccharides and fermentable sugars from corncob with effective acetic acid prehydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 343–349, jun. 2017.

ZHANG, J. et al. Sustainable production of lignocellulosic bioethanol towards zero waste biorefinery. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 53, 1 out. 2022.

ZHU, Y. et al. Efficient Co-Production of Xylooligosaccharides and Glucose from Vinegar Residue by Biphasic Phenoxyethanol-Maleic Acid Pretreatment. **Fermentation**, v. 9, n. 1, p. 61, 11 jan. 2023.

ANEXO A – LISTA DE EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA O BALANÇO DE ENERGIA

Para determinação do balanço energético do processo de produção de xarope de XOS foram aplicadas equações de energia para cada um dos equipamentos utilizados no processo:

Energia do Preparo:

Energia do Preparo

$$= \text{Energia do Secador} + \text{Energia do Moinho} \\ + \text{Energia ajuste de temperatura}$$

Energia do Pré-tratamento Hidrotérmico:

Pré – tratamento Hidrotérmico

$$= \text{Energia de Aquecimento} \\ + \text{Energia da bomba} + \text{Energia de rotação}_{\text{reator de pré-tratamento}} \\ + \text{Energia Evaporador} + \text{Energia no condensador}$$

Energia do Pré-tratamento Organossolve:

Pré – tratamento Organosolve

$$= \text{Energia de Aquecimento} + \text{Energia da bomba} \\ + \text{Energia de rotação}_{\text{reator de pré-tratamento}} + \text{Energia Evaporador}_{\text{água}} \\ + \text{Energia Evaporador}_{\text{etanol}} + \text{Energia de rotação}_{\text{centrífuga}} \\ + \text{Energia no condensador}$$

Energia da Hidrólise:

Energia da Hidrólise

$$= \text{Energia de vazão} + \text{Energia de rotação}_{\text{hidrólise}} \\ + \text{Energia no condensador} \\ + \text{Energia para estabilidade de temperatura}$$

As seguintes equações foram utilizadas para determinar a energia utilizada por cada um dos equipamentos aplicados no processo:

Energia do Secador:

$$\text{Energia do Secador} = \frac{\text{Energia de entrada do secador}}{\text{Eficiência do Secador}}$$

$$\text{Eficiência do Secador (90° C)} = 0.5985 \quad (\text{SRINAVIN et al., 2023})$$

Energia do Moinho:

$$\text{Energia do Moinho} = \text{Potencia do moinho} \times \text{Vazão de bagaço}$$

Energia de rotação (energia reator de pré-tratamento, centrífuga e hidrólise):

$$\text{Energia de rotação} = \text{Vazão de bagaço} \times \frac{\text{Velocidade}^2}{2}$$

$$\text{Velocidade} = \text{Rotação do reator} \times \pi \times 2 \times \text{Razão do Reator}$$

$$\text{Razão da Reator} = \left(\frac{\text{Raio do reator}}{\text{Comprimento interno do reator}} \right) \times \text{Comprimento do Reator}$$

$$\text{Área do Reator} = \pi \times \frac{\text{Razão do Reator}^2}{4}$$

$$\text{Volume centrífuga} = \text{Comprimento do Reator} \times \text{Área do Reator}$$

$$\text{Volume centrífuga} = 1 \text{ m}^3$$