

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

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS  
ORGÂNICOS A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA UTILIZANDO  
MICROORGANISMOS RECOMBINANTES**

**GABRIEL BAIONI E SILVA**

Itajubá, MG

2022

GABRIEL BAIONI E SILVA

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS  
ORGÂNICOS A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA UTILIZANDO  
MICRORGANISMOS RECOMBINANTES**

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

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Thais Suzane Milessi Esteves

**Coorientadora:** Dr<sup>a</sup> Cíntia Regina Sargo

Dezembro, 2022

Itajubá, MG

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família, por todo o apoio que tive para chegar até esse momento.

Minha querida esposa, Gláucia, pelo apoio em todas as etapas do mestrado e da vida.

Minha mãe, Elaine, que sempre me incentivou e me deu toda a base para ser a pessoa que sou hoje.

Minha irmã, Giovanna, por estar do meu lado em todos os momentos.

Meu pai, Sérgio, meu avô, Rui, e minha avó, Maria, que não podem vivenciar esse momento, mas ele não aconteceria se eles não tivessem participado da minha jornada.

Aos meus queridos, Mário, Geraldo e Lúcia, por todo o suporte e apoio durante não só o mestrado, mas na minha vida por completo.

Às minhas orientadoras, Dra. Thais Suzane Milessi Esteves e Dra. Cíntia Regina Sargo por todos os ensinamentos e todo o suporte prestado durante a elaboração deste trabalho.

A Dra. Andreza Longatti pelos ensinamentos e apoio durante a execução do trabalho.

Ao PRH 46.1 e sua equipe pelo financiamento do processo e todo o apoio durante o mestrado.

## RESUMO

Os ácidos orgânicos são de grande importância para indústria geral, com destaque para a indústria polimérica. Entre os ácidos orgânicos mais promissores estão os ácidos succínico e cis,cis-mucônico, os quais são considerados *building blocks* pois por conta da estrutura simplificada podem ser utilizados em uma grande quantidade de aplicações. A busca pela substituição de processos químicos convencionais da produção desses ácidos por rotas sustentáveis baseadas na utilização de insumos renováveis vem crescendo nos últimos anos, principalmente na utilização de rotas biotecnológicas. Porém, os processos ainda esbarram em questões econômicas e ambientais devido à complexidade de suas etapas de purificação, da necessidade do plantio para produção e do baixo rendimento da reação. O presente trabalho teve como objetivo a realização de uma análise técnico-econômica e ambiental da produção do ácido mucônico e do ácido succínico, considerando diferentes cenários de produção e traçando um comparativo entre diferentes rotas biotecnológicas com a rota química convencional. Isso permitiu a identificação da aplicabilidade dos processos dentro do cenário brasileiro e a identificação de pontos que requerem maior atenção de escolha e necessidade de melhoria. A análise demonstrou que o ácido mucônico ainda requer microrganismos e etapas de purificação mais eficientes para ser competitivo no mercado. O composto apresenta um rendimento abaixo de 10%, o que colabora para um preço mínimo de venda de US\$ 45,81. O rendimento baixo também prejudica o desempenho ambiental do processo proposto. Já a produção de ácido succínico por rota biotecnológica se mostrou economicamente interessante, apresentando um preço mínimo de venda de US\$ 3,06, um pouco acima dos US\$ 2,94 encontrado no mercado internacional. Do ponto de vista ambiental, a rota possibilita a redução de emissões em categorias de impactos ambientais importantes, como potencial de mudanças climáticas, eutrofização, acidificação e escassez de recursos renováveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** ácidos orgânicos, ácido succínico, ácido mucônico, análise de ciclo de vida, análise técnico-econômica.

## ABSTRACT

Organic acids are of great importance to the general industry, with a focus on the polymer industry. Among the most promising organic acids are succinic and cis,cis-muconic acids, which are considered building blocks because due to their simplified structure they can be used in a large number of applications. The search for the replacement of conventional chemical processes for the production of these acids with sustainable routes based on the use of renewable inputs has been growing in recent years, especially in the use of biotechnological routes. However, the processes still face economic and environmental issues due to the complexity of their purification steps, the need for planting for production and the low yield of the reaction. This work aimed to perform a technical-economic and environmental analysis of the production of muconic acid and succinic acid, considering different production scenarios and drawing a comparison between different biotechnological routes and the conventional chemical route. This allowed for the identification of the applicability of the processes within the Brazilian scenario and the identification of points that require greater attention of choice and need for improvement. The analysis showed that muconic acid still requires more efficient microorganisms and purification steps to be competitive in the market. The compound presents a yield below 10%, which contributes to a minimum selling price of US\$ 45.81. The low yield also hinders the environmental performance of the proposed process. The production of succinic acid by biotechnological route was economically interesting, presenting a minimum selling price of US\$ 3.06, a little above the US\$ 2.94 found in the international market. From an environmental point of view, the route allows for the reduction of emissions in important environmental impact categories, such as climate change potential, eutrophication, acidification and shortage of renewable resources.

**KEY WORDS:** organic acids, succinic acid, muconic acid, life cycle analysis, techno-economic analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular grupo carboxila.....	17
Figura 2 - Estrutura molecular do ácido cis,cis-mucônico.....	20
Figura 3 - Vias metabólicas para produção do ccMA já descritas na literatura. ....	22
Figura 4 - Rede bibliométrica da produção de ácido mucônico com escala ressaltando o período das publicações.....	25
Figura 5 - Publicações sobre produção de ácido mucônico ao longo do tempo.....	26
Figura 6 - Estrutura molecular do ácido succínico.....	28
Figura 7 - Rotas metabólicas para produção do AS por microrganismos. ....	29
Figura 8 - Rede bibliométrica da produção de ácido succínico com escala ressaltando o período das publicações.....	31
Figura 9 - Publicações sobre produção de ácido mucônico ao longo do tempo.....	32
Figura 10 - Conceito de economia circular. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 11 - Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos. ....	34
Figura 12 - Potenciais usos dos componentes da biomassa lignocelulósica. Destacados em azul, produtos sem aplicação de microrganismos geneticamente modificados e, em preto, os produtos utilizando microrganismos geneticamente modificados.....	36
Figura 13 - Fluxograma da realização de uma análise técnico econômica ambiental.....	38
Figura 14 - Etapas para realização da ACV. ....	39
Figura 15 - Fluxograma com etapas para realização das análises dos processos de produção de ccMA e do AS. ....	43
Figura 16 - Fluxograma do processo de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.....	44
Figura 17 - Fluxograma do processo de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.....	45
Figura 18 – Hidrogenação do anidrido maleico em anidrido succínico seguido da hidratação para ácido succínico.....	54
Figura 19 – Fluxograma do processo de primeira geração (1G) implementado pela Myriant para produção de ácido succínico a partir de açúcar proveniente de sementes de sorgo. ....	56
Figura 20 – Fluxograma do processo de segunda geração proposto por González-García a partir da polpa da maçã. ....	60
Figura 21 - Cenários utilizados para análise de ciclo de vida da produção do ácido mucônico. ....	61

Figura 22 - Gráfico de pizza com categorias de custos para o investimento inicial e suas respectivas porcentagens. ....	67
Figura 23 - Contribuição dos impactos referentes às etapas produtivas do AS no processo 1G a partir de cana-de-açúcar no cenário brasileiro.....	68
Figura 24 – Gráfico comparativo entre os quatro cenários de produção do AS.....	70
Figura 25 - Gráfico de pizza com categorias de custos para o investimento inicial e suas respectivas porcentagens. ....	74
Figura 26 - Gráfico de pizza com categorias de custos operacionais e suas respectivas porcentagens. ....	75
Figura 27 - Relação do preço mínimo de venda do ccMA em função do: A – Rendimento da reação; B – Rendimento da cristalização.....	77
Figura 28 - Emissões de CO <sub>2</sub> do processo em função do rendimento de ácido mucônico da reação.....	79
Figura 29 - Comparativo entre inventários da energia elétrica disponível no sudeste do Brasil com a energia gerada a partir da queima do bagaço em plantas de cogeração.....	80
Figura 30 - Gráfico em radar dos impactos ambientais dos três cenários de produção do ccMA. ....	81
Figura 31 - Distribuição dos custos operacionais dos processos de produção de: A – Ácido mucônico; B – Ácido Succínico. ....	83
Figura 32 - Comparativo entre a produção de ccMA e AS em um cenário hipotético onde o rendimento fermentativo dos dois processos é o mesmo . ....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de diferentes ácidos dicarboxílico por rota biológica.....	19
Tabela 2 - Compilação da produção de ccMA a partir de rotas biotecnológicas já descritas na literatura.....	24
Tabela 3 – Produção de ácido succínico a partir de rotas biotecnológicas.....	30
Tabela 4 - Coeficientes estequiométricos para a reação de produção do ácido mucônico em diferentes rendimentos.....	48
Tabela 5 - Inventário para produção do ácido succínico a partir da cana-de-açúcar primeira geração.....	51
Tabela 6 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo de primeira geração.	52
Tabela 7 - Inventários das três etapas para o processo de primeira geração de fabricação do ácido succínico. ....	53
Tabela 8 - Inventário da produção de ácido succínico a partir da rota química. ....	54
Tabela 9 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV da produção de ácido succínico pela rota química adotada no presente trabalho. ....	55
Tabela 10 – Inventário do processo de produção de AS através do processo Myriant. ....	56
Tabela 11 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo Myriant.....	57
Tabela 12 – Inventário da produção de AS a partir da rota de segunda geração.....	58
Tabela 13 - Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo 2G de produção de ácido succínico. ....	59
Tabela 14 - Inventário da produção de 1kg de ácido cis,cis-mucônico.....	62
Tabela 15 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA utilizando açúcar em sua planta independente. ....	63
Tabela 16 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA utilizando açúcar em sua planta independente. ....	64
Tabela 17 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA em sua planta anexada. ....	65
Tabela 18 - Resultados de ACV para os quatro cenários da produção do AS. ....	69
Tabela 19 - Produção de ccMA em kg/h em função do rendimento da reação.....	73
Tabela 20 - Produção de ccMA em kg/h em função da eficiência da cristalização. ....	73
Tabela 21 - Custos por unidade das matérias-primas utilizadas na fabricação do ccMA. ....	76

Tabela 22 - Resultados da ACV para o processo de produção do ccMA.....	77
Tabela 23 - Resultados da ACV para cenários de produção do ccMA. ....	79
Tabela 24 – Comparação dos resultados técnico-econômicos dos processos produtivos independentes do ácido succínico e mucônico.....	82
Tabela 25 - Comparativo entre resultados de ACV para os processos de produção do ccMA e do AS .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1G	Primeira Geração
2G	Segunda Geração
ACV	Análise de ciclo de vida
AS	Ácido Succínico
ATER	Análise técnico-econômica ambiental
CAPEX	<i>Capital expenditure</i>
ccMA	Ácido Mucônico
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation and Optimization</i>
LNBR	Laboratório Nacional de Biorrenováveis
OPEX	<i>Operational expenditure</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PMV	Preço Mínimo de Venda
TIR	Taxa Interna de Retorno
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
VPL	Valor Presente Líquido

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	6
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	8
<b>SUMÁRIO</b> .....	11
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3.1. Ácidos dicarboxílicos</b> .....	17
<b>3.1.1. Ácido cis,cis-mucônico</b> .....	19
<b>3.1.2. Ácido Succínico</b> .....	28
<b>3.2. Biorrefinarias</b> .....	33
<b>3.3. Análise técnico-econômica</b> .....	37
<b>3.4. Análise ambiental</b> .....	38
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
<b>4.1. Simulações</b> .....	42
<b>4.1.1. Produção do ácido succínico (AS)</b> .....	43
<b>4.1.2. Produção do ácido mucônico (ccMA)</b> .....	45
<b>4.2. Análise econômica</b> .....	48
<b>4.3. Análise ambiental</b> .....	49
<b>4.3.1. ACV do Ácido succínico</b> .....	50
<b>4.3.1.1. Cenário I</b> .....	51
<b>4.3.1.2. Cenário II</b> .....	53
<b>4.3.1.3. Cenário III</b> .....	55
<b>4.3.1.4. Cenário IV</b> .....	57
<b>4.3.2. Ácido Mucônico (ccMA)</b> .....	61
<b>4.3.2.1. Cenário I</b> .....	62
<b>4.3.2.2. Cenário II</b> .....	63
<b>4.3.2.3. Cenário III</b> .....	64
<b>5. RESULTADOS</b> .....	66
<b>5.1. Ácido mucônico</b> .....	71

<b>5.1.1. Análise técnica</b> .....	72
<b>5.1.2. Análise econômica</b> .....	74
<b>5.1.3. Análise ambiental</b> .....	77
<b>5.1.4. Comparativo ambiental</b> .....	79
<b>5.2. Ácido Succínico</b> .....	66
<b>5.2.1. Análise ambiental</b> .....	67
<b>5.2.2. Comparativo ambiental</b> .....	69
<b>5.3. Comparativo entre os ácidos</b> .....	82
<b>5.3.1. Comparativo técnico-econômico</b> .....	82
<b>5.3.2. Comparativo ambiental</b> .....	84
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	87
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	88
<b>Apêndice I: Modelagens matemáticas dos equipamentos</b> .....	96
<b>Apêndice II: Modelagem econômica</b> .....	106
<b>Apêndice III: Equipamentos</b> .....	108

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A busca pela substituição de processos que utilizem fontes não renováveis, como o petróleo, por fontes renováveis, gera grande interesse tanto no meio acadêmico quanto no setor industrial devido às mudanças climáticas e suas implicações diretas e indiretas sobre a biodiversidade e ecossistemas, recursos hídricos, saúde e segurança alimentar e energética. Atualmente a indústria química mundial, setor responsável pela geração de produtos intermediários e finais essenciais para a economia global moderna, é fortemente dependente de petróleo e de outros recursos fósseis, seja como fonte de matéria-prima ou na geração de energia a partir da queima destes materiais (DENA, 2019).

A transição de uma economia baseada em recursos fósseis para uma bioeconomia baseada na utilização sustentável de recursos renováveis, dentro do conceito de economia circular, se destaca com um papel central na mitigação das emissões globais de gases do efeito estufa e poluição ambiental (WHEBBER *et al.*, 2019). Neste sentido, nas últimas décadas, a biotecnologia industrial, associada ao conceito de bioeconomia, tem ganhado força como uma alternativa mais sustentável para a conversão de substratos renováveis, como a biomassa lignocelulósica, em importantes produtos para a sociedade como biocombustíveis, bioquímicos e biomateriais (STRAATHOF *et al.*, 2019; YU; WU; CHEN, 2019). Porém, muitas dessas tecnologias esbarram em questões econômicas, logísticas e técnicas, gerando uma elevada demanda por pesquisas que possam avaliar e viabilizar o processo.

Com o desenvolvimento de diversas rotas biotecnológicas para produção de bioprodutos a partir de biomassas lignocelulósicas, surge o conceito de biorrefinaria, a qual se baseia no aproveitamento da biomassa em sua totalidade para a produção de combustíveis, energia e produtos químicos (ALVIM *et al.*, 2014). Quanto maior o grau de integração de uma biorrefinaria, maior o grau de sustentabilidade da mesma (OLIVEIRA, 2016). Adicionalmente, a produção de bioprodutos de elevado valor agregado podem contribuir para a viabilidade econômica da planta, já que geralmente um dos desafios da produção de biocombustíveis está associado ao maior custo de produção comparado aos combustíveis fósseis (OLIVEIRA, 2016). Neste sentido, a produção de ácidos orgânicos por rota biológica surge como uma alternativa promissora para integração em biorrefinarias.

Os ácidos orgânicos são em sua maioria ácidos carboxílicos, moléculas ricas em oxigênio, altamente reativas e possuem um amplo espectro de aplicação na obtenção de

importantes produtos como *commodities* das indústrias alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, têxtil, entre outras (BECKER *et al.*, 2015; CHAE *et al.*, 2020). O mercado de ácidos orgânicos em 2016 era de US\$ 8,27 bilhões, com projeção para US\$ 11,4 bilhões em 2022 (MARTÍNEZ; POVEDA, 2021). No Brasil, o volume de importação de ácidos carboxílicos e seus derivados chegou a 518 mil toneladas entre janeiro e setembro de 2021, resultando em US\$ 868,77 milhões. As exportações apresentam volume muito menor, chegando a 146 mil toneladas, demonstrando a importância do desenvolvimento deste setor, uma vez que o Brasil ainda não é autossuficiente (COMEXSTAT, 2021).

Os ácidos orgânicos, como o ácido *cis,cis*-mucônico (ccMA) e o ácido succínico (AS), considerados importantes *building blocks* vem se destacando no mercado mundial, devido a imensa gama de aplicações. Segundo Khalil *et al.* (2020), o mercado global de ácido mucônico atingiu US\$ 79 milhões em 2018, com estimativa de crescimento de até 7% ao ano, com previsão de US\$ 110 milhões em 2024. Para o ácido succínico, o valor de mercado em 2020 foi de US\$ 143,19 milhões, com previsão de US\$ 290,72 milhões em 2031, apresentando um crescimento de 6,8% ao ano. Atualmente, ambos os ácidos orgânicos aqui destacados são obtidos majoritariamente por processos químicos dependentes de matérias-primas não renováveis à base de petróleo (KHALIL *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2014a).

A substituição das rotas químicas convencionais por rotas biotecnológicas utilizando biomassa lignocelulósica como substrato para a produção de ácidos orgânicos é uma alternativa de grande relevância para a transição da matriz energética global, a qual pode ser possível devido a produção de diversas dessas substâncias a partir do metabolismo de microrganismos. Os avanços na área de engenharia metabólica têm possibilitado o desenvolvimento de plataformas microbianas capazes de converter, de forma eficiente, matérias-primas renováveis em uma variedade de bioprodutos de relevância.

Apesar dos avanços já atingidos nessa área, o desenvolvimento de plataformas microbianas mais robustas e eficientes, superprodutoras de ccMA e AS, além de bioprocessos economicamente viáveis e ambientalmente corretos, permanecem como desafios e requerem esforços de engenharia metabólica de sistemas e de otimização de bioprocessos. Neste contexto, a análise técnico-econômica e ambiental (ATEA) do processo em desenvolvimento se mostra uma ferramenta fundamental da engenharia de processos para determinar se o processo proposto será econômico e ambientalmente viável, assim como identificar as variáveis mais sensíveis e qual o desempenho necessário para que isso aconteça (LONGATI, 2018). O uso de

dados experimentais confiáveis para a realização de uma ATEA, possibilita o suporte técnico para decisões, baseadas nos efeitos e condições de desempenho das etapas individuais e do processo como um todo (LONGATI, 2018).

Desta forma, o presente trabalho apresenta a aplicação da ATEA nas rotas biotecnológicas de produção destes ácidos orgânicos (ccMA e AS) visando identificar e definir condições de operação do processo e verificar a viabilidade técnico-econômica e ambiental dos mesmos. A comparação dos processos biotecnológicos com os processos convencionais via rota química, contribui ainda com informações importantes do ponto de vista de sustentabilidade para o estabelecimento de um processo robusto de produção de ccMA e AS.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Realizar a ATEA da produção do ácidos mucônico e succínico por microrganismos geneticamente modificados utilizando substratos disponíveis em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.

### **2.2. Objetivos Específicos**

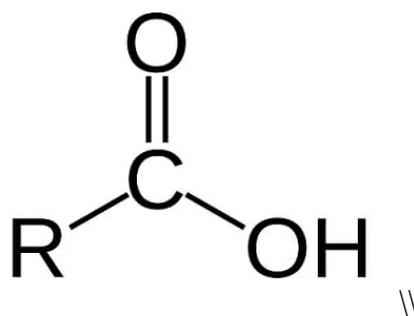
- i) Análise ambiental da produção de ácido succínico por rota biotecnológica no cenário brasileiro, comparando com diferentes cenários utilizando rotas biotecnológicas e químicas;
- ii) Análise técnico-econômica e ambiental de diferentes cenários da produção de ccMA por *Saccharomyces cerevisiae* recombinante visando a aplicação em biorrefinarias;
- iii) Comparação técnico-econômica, ambiental entre diferentes substratos e configurações de processo da rota biotecnológica de produção de ccMA.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Ácidos dicarboxílicos

Os ácidos dicarboxílicos apresentam dois grupos carboxila em sua estrutura, ligados a uma cadeia carbônica que pode variar, a quantidade de carbonos presentes e sua saturação (CORNILS; LAPPE; BY STAFF, 2014). Os grupos carboxila são compostos por um carbono que se liga a um grupo hidroxila (OH) e uma ligação dupla com um oxigênio, como mostrado na Figura 1. Essa conformação cria pontos de elevada eletronegatividade, possibilitando a formação de ligações de hidrogênio, além de alta estabilidade molecular quando desprotonados, o que facilita a manipulação do composto (VISHWAKARMA; KARP, 2017).

Figura 1 - Estrutura molecular grupo carboxila.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as cadeias saturadas, os ácidos mais conhecidos são o ácido malônico (C3), ácido succínico (C4), ácido glutárico (C5), ácido adípico (C6), ácido pimélico (C7), ácido subérico (C8), ácido azeláico (C9), ácido sebácico (C10), ácido undecanodióico (C11), ácido dodecanodióico (C12), ácido brassílico (C13), ácido tetradecanodóico (C14). Estas moléculas podem ser encontradas na natureza como sais e ácidos livres. O ácido malônico por exemplo, é encontrado em baixas quantidades na beterraba e nas partes verdes da planta de trigo. Já o ácido oxálico, é encontrado em diversas plantas como um sal calcinado. Porém a utilização das fontes naturais para obtenção desses ácidos não é comumente utilizada (CORNILS; LAPPE; BY STAFF, 2014).

O principal método de obtenção dos ácidos dicarboxílicos ocorre a partir da quebra de moléculas cíclicas utilizando a oxidação. O que os torna fortemente dependentes de recursos

fósseis (CHAE *et al.*, 2020). O ácido adípico, por exemplo, apresenta seis carbonos em sua cadeia e pode ser produzido a partir da oxidação do cicloexano (CORNILS; LAPPE; BY STAFF, 2014). Além da oxidação de compostos cíclicos, também existem processos que utilizam da oxidação de ácidos monocarboxílicos, hidrogenação de ácidos dicarboxílicos insaturados, carbonilação, entre outras rotas (CORNILS; LAPPE; BY STAFF, 2014).

Apesar de serem predominantemente produzidos a partir de rotas químicas, os ácidos dicarboxílicos, em sua grande maioria, podem ser encontrados em alguma etapa do metabolismo de microrganismos (CHAE *et al.*, 2020). O que permite sua produção a partir de rotas biotecnológicas, desvinculando o uso de recursos fósseis e permitindo a redução de impactos ambientais associados aos processos produtivos.

Para que um microrganismo consiga produzir um composto que não produz naturalmente, um gene pode ser implementado no microrganismo de modo que o seu metabolismo realize novas rotas e conseqüentemente produzir novos compostos. No caso do ácido malônico, por exemplo, de forma simplificada, o gene *pa0132*, proveniente da *Pseudomonas aeruginosa*, foi inserido na *Escherichia coli*, permitindo a produção de até 3,6 g/L de ácido malônico (SONG *et al.*, 2016). Assim com o ácido malônico, os demais ácidos dicarboxílicos também, apresentam estudos que propõem rotas biotecnológicas para produção, como mostrado na Tabela 1.

Porém, apesar dos estudos realizados na área, as rotas biotecnológicas de produção dos ácidos dicarboxílicos ainda esbarram em problemas como a baixa conversão, longos tempos de reação e a produção de subprodutos. Esses fatores colaboram para aumento dos custos e impedem a concorrência de mercado com os produtos obtidos a partir das rotas químicas convencionais (CHAE *et al.*, 2020). Diversos estudos ressaltam a necessidade de microrganismos mais eficientes e melhorias nos processos de purificação, já que apresentam barreiras para o escalonamento (CHAE *et al.*, 2020; CHOI *et al.*, 2019a; NA; KIM; LEE, 2010).

Desvincular a produção dos ácidos dicarboxílicos dos combustíveis fósseis pode permitir a fabricação de uma imensa gama de produtos sem a dependência direta dos derivados do petróleo. Ácidos como o AS e o adípico, que possuem cadeia carbônica relativamente pequenas, com 4 e 6 carbonos, respectivamente, podem ser utilizados como monômeros em reações de polimerização, possibilitando a fabricação de polímeros como o nylon (CORONA *et al.*, 2018) e a poliamida (BECHTHOLD *et al.*, 2008).

Uma das rotas de obtenção do ácido adípico ocorre a partir do ccMA, que possui uma estrutura muito semelhante, porém, com uma ligação insaturada. O que torna a obtenção do ccMA, uma das possíveis chaves para uma rota biotecnológica competitiva para o ácido adípico.

Tabela 1 - Produção de diferentes ácidos dicarboxílico por rota biológica.

Produto	Concentração (g/L)	Microrganismo	Fonte de carbono	Modo de cultivo	Referência
Ácido malônico	3,6	<i>E. coli</i>	Glicose	Batelada alimentada	Song <i>et al.</i> (2016)
Ácido succínico	97,1	<i>M. succiniciproducens</i>	Glicose e glicerol	Batelada alimentada	Ahn <i>et al.</i> (2017)
Ácido glutárico	90	<i>C. glutamicum</i>	Glicose e melação de cana	Batelada alimentada	Maria Rohles <i>et al.</i> (2018)
Ácido adípico	68	<i>E. coli</i>	Glicose e glicerol	Batelada alimentada	Zhao <i>et al.</i> (2018)
Ácido subérico	0,254	<i>E. coli</i>	Glicerol	Batelada	Clomburg <i>et al.</i> (2015)
Ácido sebácico	0,061	<i>E. coli</i>	Glicerol	Batelada	Clomburg <i>et al.</i> , (2015)
Ácido dodecanodioico	0,567	<i>E. coli</i>	Glicose	Batelada alimentada	Bowen <i>et al.</i> (2016)
Ácido tetradecanodioico	0,063	<i>E. coli</i>	Glicose	Batelada alimentada	Bowen <i>et al.</i> (2016)

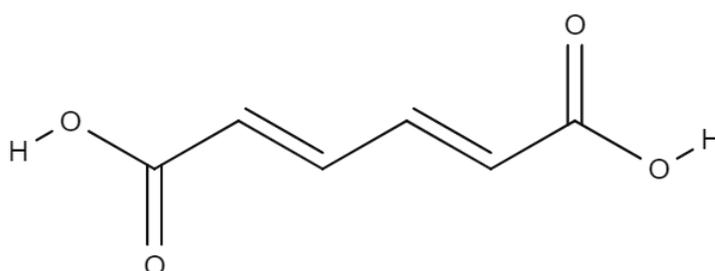
Fonte: Adaptada de CHAE *et al.* (2020).

### 3.1.1. Ácido cis,cis-mucônico

O ácido cis,cis-mucônico (ccMA), com estrutura molecular apresentada na Figura 2 é um ácido dicarboxílico insaturado, cujas aplicações são de extremo interesse para a indústria

geral, sendo um importante precursor do ácido adípico, necessário para a produção de plásticos como o Nylon-6,6, e de outros plásticos, incluindo o polietileno tereftálico (PET) e poliuretanos. Além disso, o ccMA é um potencial *building block* para diferentes bioprodutos de longa vida útil e de alta performance, como o HDA (ácido 3-hexenodióico), possível substituto para o ácido adípico na produção do nylon. O composto pode trazer propriedades que excedem as dos polímeros atualmente produzidos pela indústria petroquímica (SHANKS; KEELING, 2017).

Figura 2 - Estrutura molecular do ácido cis,cis-mucônico.

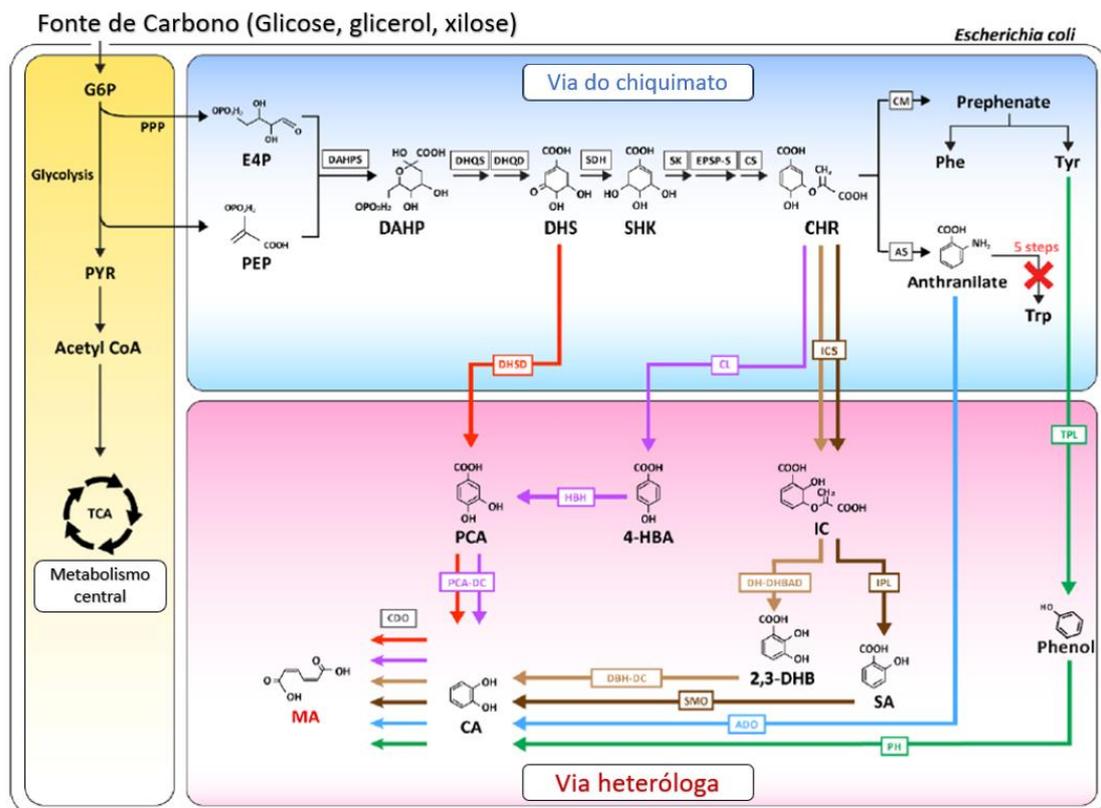


Fonte: Elaborada pelo autor.

A rota tradicional de produção do ccMA é realizada por processos químicos dependentes de matérias-primas não renováveis à base de petróleo, na presença de altas concentrações de ácidos e metais pesados, ou ainda a partir de processos cuja mistura de dois isômeros (ácido cis,cis-mucônico e cis,trans-mucônico) é gerada a partir de catecol, um substrato aromático considerado de alto custo. A reação pode ser conduzida na presença de ácido peracético e de catalisadores metálicos de ferro e cobre, onde ocorrem reações de oxidação que rompem anéis aromáticos, dando origem ao ccMA (PANDELL, 1976). Os catalisadores de ferro, em elevadas concentrações, permitem um rendimento de até 40% de ccMA, já para os catalisadores de cobre, o rendimento chega a 24%. Outra opção seria a produção através de catalisadores  $KO_2/CuCl_2$  e  $KOH/CuCl_2$ , com piridina e álcool. Os rendimentos podem atingir cerca de 82% com o metanol e 7% com o isopropanol (KHALIL *et al.*, 2020). Ambos os processos industrialmente disponíveis envolvem um elevado gasto de energia e geram quantidades significativas de subprodutos tóxicos, possuindo impactos ambientais expressivos (KHALIL *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2014a).

Por outro lado, o ccMA é produzido naturalmente como metabólito intermediário da via  $\beta$ -cetoadipato, via responsável pelo catabolismo e destoxificação de compostos aromáticos presente em microrganismos do solo, como leveduras do gênero *Candida*. Desta forma, sua produção por rota biotecnológica empregando plataformas microbianas eficientes e substratos baratos e renováveis se apresenta como uma estratégia ambientalmente e economicamente interessante (CURRAN *et al.*, 2013; KOHLSTEDT *et al.*, 2018). Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos baseados nas possíveis rotas biotecnológicas para produção do ccMA, com destaque para a produção a partir da via do chiquimato e via do triptofano (XIE *et al.*, 2014a). A produção do ccMA a partir da via do chiquimato é realizada por microrganismos recombinantes como a *E. coli* e a *C. glutamicum*, e *S. cerevisiae* (SALVACHÚA *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2014b), possibilitando a produção do ccMA a partir de fontes de carbono como a glicose, glicerol ou xilose. A Figura 3 destaca as principais vias metabólicas já descritas na literatura para a obtenção do ccMA.

Figura 3 - Vias metabólicas para produção do ccMA já descritas na literatura. Cada uma das cores representa uma rota sintética da produção de ccMA, onde, G6p, Glicose-6-fosfato; PPP, Via das pentoses-fosfato; PYR, piruvato; PEP, Fosfoenolpiruvato; E4P, Eritrose-4-fosfato; DAHP, 7-fosfato do ácido 3-desoxi-D-arabino-heptulosônico; DHS, ácido 3-desidrossiquímico; SHK, Ácido xiquímico; Phe, Fenilalanina; Tyr, Tirosina; Trp, Triptofano; CHR, ácido corismático; 4-HBA, Ácido 4-hidroxibenzoico; IC, isocorismática sintase; 2,3-DHB, ácido 2,3-di-hidroxibenzoico; SA, ácido salicílico; PCA, Ácido protocatecuico; CA, Catecol; MA, ácido mucônico. DAHPS, 3-desoxi-D-arabinoheptulose 7-fosfato sintase; DHQS, 3-desidroquinato sintase; DHQD, 3-desidroquinato desidratase; SDH, chiquimato desidrogenase; SK, quiquimato quinase; EPSP-S, 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase; CS, corismato sintase; CM, chorismato mutase; AS, antranilato sintase; DHSD, DHS desidratase; PCA-DC, protocatecuato descarboxilase; CDO, catecol 1,2- dioxigenases; TPL, tirosina fenol-liase; PH, Hidroxialquil fenol; CL, corismato piruvato-liase; ICS, isocorismática sintase; IM, isochorismatase; DH-DHBAD, 2,3-dihidro-2,3-DHBA dehidrogenase; IPL, isocorismato piruvato ilase; DBH-DC, 2,3-dihidroxibenzoato decarboxilase; SMO, salicilato 1-monooxigenase; ADO, antranilato 1,2-dioxigenase.



Fonte: Adaptada de Choi *et al.* (2020).

Apesar da origem predominantemente fóssil, o catecol, intermediário em todas as rotas biotecnológicas descritas na literatura, também pode ser produzido a partir da metabolização de compostos aromáticos por algumas bactérias. Os compostos aromáticos podem ser obtidos a partir da biomassa de diferentes formas, entre elas a pirólise catalítica, que dá origem a compostos como benzeno, tolueno e xilenos (CHENG *et al.*, 2012). Depois de formado, o catecol pode ser convertido em ccMA a partir de duas rotas, a orto-clivagem e a meta-clivagem, que são definidas a partir do tipo de bactéria utilizada. Esses processos utilizam bactérias do gênero *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Brevibacterium*, *Microbacterium* e *Sphingobacterium* (XIE *et al.*, 2014b).

Com a grande variabilidade de microrganismos, rotas, insumos e condições de processo para a produção do ccMA, uma grande quantidade de processos vem sendo desenvolvidos visando a identificação das melhores condições de processo. Os principais microrganismos utilizados são a *S. cerevisiae* e *E. coli*, porém, devido à resistência a compostos aromáticos, estudos com a *Corynebacterium glutamicum* e a *Pseudomonas putida* tem ganhado espaço. A Tabela 2 apresenta alguns estudos descritos na literatura realizados para produção do ccMA.

Apesar da grande quantidade de estudos em escala de laboratório para produção do ccMA, poucos estudos abordam seu processo produtivo a partir de uma rota biotecnológica. A base de dados do Scopus conta com 254 resultados para “*Muconic Acid Production*” (dados de setembro de 2022) sendo que boa parte dos resultados são referentes a outras abordagens e a isômeros da molécula. O resultado está muito abaixo de outros ácidos com maior maturidade tecnológica, como o ácido succínico que apresenta mais de 4 mil resultados.

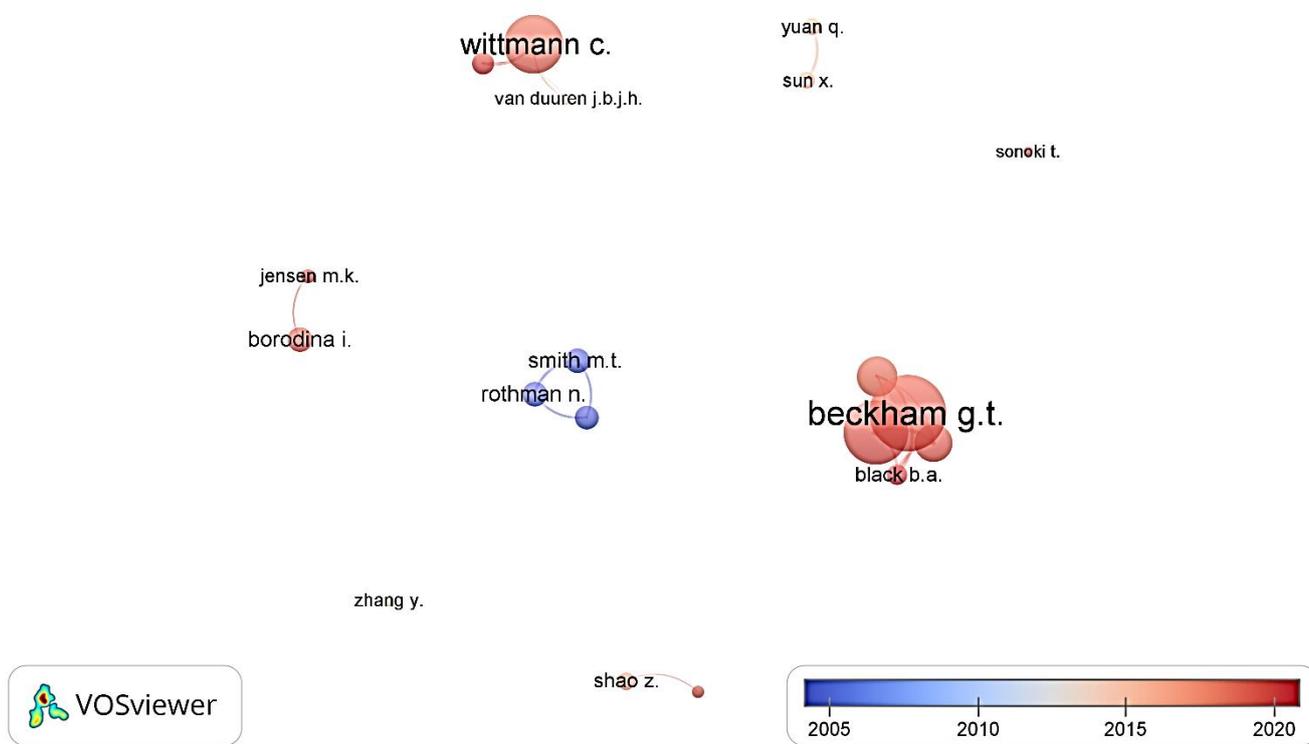
A Figura 4 apresenta a rede bibliométrica com os principais autores sobre o assunto, destacando o período de suas publicações. A grande maioria das publicações tem origem nos Estados Unidos, seguido da China e Alemanha. Os principais autores pertencem ao grupo do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), nos Estados Unidos, cujo *cluster* na Figura 4 apresenta o autor Beckham G. T. A *Technical University of Denmark* (DTU) também apresenta um grupo com grandes contribuições para a produção do ácido mucônico, incluído o estudo utilizado para a realização da simulação deste trabalho (WANG *et al.*, 2022), seu *cluster* é representado pela autora Borodina I.

Tabela 2 - Compilação da produção de ccMA a partir de rotas biotecnológicas já descritas na literatura.

<b>Microrganismo</b>	<b>Fonte de carbono</b>	<b>Concentração do ccMA (g/L)</b>	<b>Condição de fermentação</b>	<b>Tempo de fermentação (h)</b>	<b>Referência</b>
<i>E. coli</i>	Glicose	36,8	Batelada alimentada (2 L)	48	(NIU; DRATHS; FROST, 2002)
<i>E. coli</i>	Glicose e Glicerol	0,39	Batelada	32	(SUN <i>et al.</i> , 2013)
<i>E. coli</i>	Glicose e xilose	4,7	Batelada alimentada	72	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
<i>E. coli</i>	Glicose e glicerol	64,5	Batelada alimentada (2 L)	120	(CHOI <i>et al.</i> , 2019b)
<i>C. glutamicum</i>	Glicose e catecol	85	Batelada alimentada (300 mL)	60	(BECKER <i>et al.</i> , 2018)
<i>C. glutamicum</i>	Glicose	54	Batelada alimentada (18 L)	72	(LEE <i>et al.</i> , 2018)
<i>C. glutamicum</i>	Glicose	4,5	Batelada (5 mL)	72	(SHIN <i>et al.</i> , 2018)
<i>S. cerevisiae</i>	Glicose e catecol	1	Placas de 96 poços agitadas	72	(HORWITZ <i>et al.</i> , 2015)
<i>S. cerevisiae</i>	Glicose e aminoácidos	5,1	Batelada alimentada	168	(PYNE <i>et al.</i> , 2018)
<i>S. cerevisiae</i>	Glicose , xilose e catecol	1,29	Batelada (50 mL)	79	(LIU <i>et al.</i> , 2020)
<i>Amycolatopsis sp.</i>	Guaiacol	3,1	Batelada alimentada (100 mL)	24	(BARTON <i>et al.</i> , 2018)
<i>P. putida</i>	Benzoato e succinato	7,18	Batelada (30 mL)	11	(XIE <i>et al.</i> , 2014b)
<i>P. putida</i>	Glicose	22	Batelada alimentada	104	(BENTLEY <i>et al.</i> , 2020)
<i>P. putida</i>	Catecol	59	Batelada alimentada	12	(KANEKO; ISHII; KIRIMURA, 2011)
<i>P. putida</i>	Glicose	1,53	Batelada	36	(HAN <i>et al.</i> , 2015)
<i>P. putida</i>	Glicose e benzoato	32	Batelada alimentada	40	(BANG; CHOI, 1995)
<i>S. cerevisiae</i>	Glicose	22,5	Batelada alimentada	117,8	(WANG <i>et al.</i> , 2021)
<i>S. cerevisiae</i>	Xilose	4,5	Batelada	120	(NICOLAÏ <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Elaborada pelo autor.

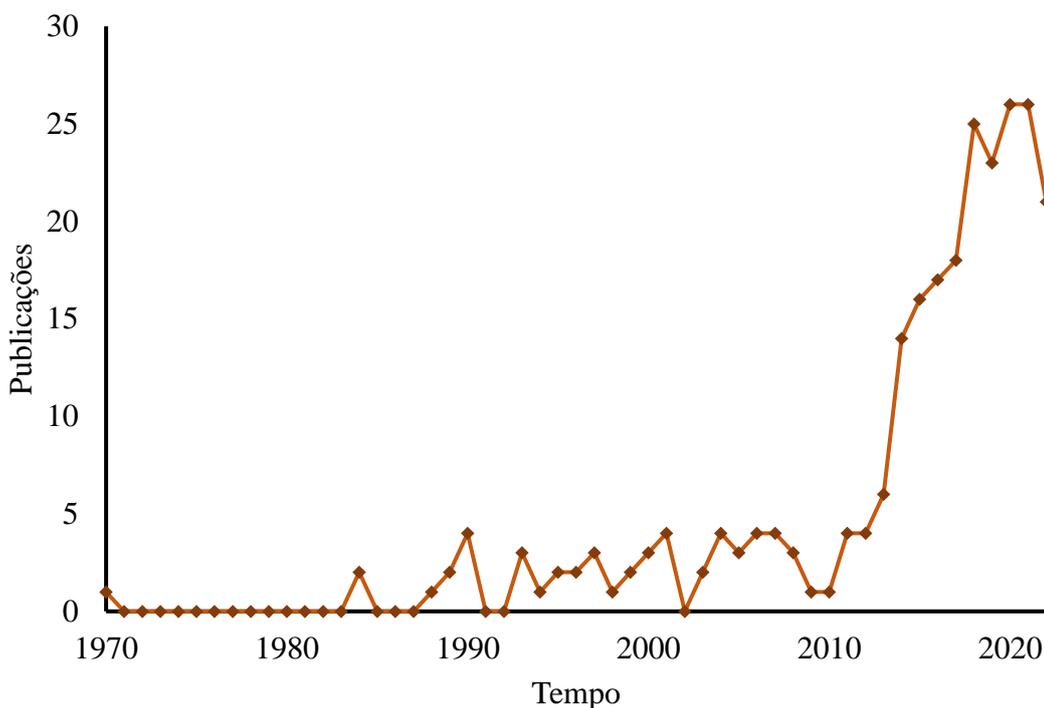
Figura 4 - Rede bibliométrica da produção de ácido mucônico com escala ressaltando o período das publicações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os primeiros estudos a tratar de ccMA datam de 1965. O autor, Humphrey, ressalta o possível valor comercial da molécula e uma forma de obtenção a partir da oxidação de aromáticos feita por microrganismos (HUMPHREY, 1967). Porém, as publicações só voltam a acontecer na década de 90, onde ensaios laboratoriais produzem o ccMA a partir do ácido benzóico por rotas biotecnológicas (BANG *et al.*, 1996; BANG; CHOI, 1995; YOSHIKAWA *et al.*, 1990). Um maior número de publicações ocorre a partir de 2014, com a maior popularidade e maturidade de tecnologias de engenharia genética, onde ensaios laboratoriais que utilizam a rota do chiquimato eliminam a necessidade de aromáticos como matéria-prima. Trabalhos como de WANG *et al.*, (2022), possibilitam a produção do ccMA utilizando apenas uma fonte carbono, como a glicose. A Figura 5 ressalta as publicações indexadas ao Scopus ao longo do tempo para “*Muconic acid production*”.

Figura 5 - Publicações sobre produção de ácido mucônico ao longo do tempo.



Fonte: Scopus, 2022.

Trabalhos como de VARDON *et al.*, (2016) e CORONA *et al.*, (2018), avaliam a produção do ccMA, utilizado na síntese do ácido adípico, abordando tanto a etapa produtiva quanto o processo de purificação. Já WANG *et al.*, (2022), foca na produção apenas do ccMA, fornecendo resultados de uma série de variações genéticas do microrganismo utilizado.

VARDON *et al.*, (2016), abordou a produção, separação e catálise do ccMA, visando o ácido adípico e posteriormente sua polimerização para obtenção do Nylon-6,6. Os autores utilizaram *Pseudomonas putida* recombinante para converter o benzoato em ácido mucônico por meio da oxidação, através da abertura de anéis aromáticos. Neste processo a glicose é utilizada como fonte de carbono para manutenção celular. O processo de *downstream*, necessário para se obter ccMA com elevada pureza e garantir a eficiência dos processos subsequentes de produção de Nylon-6,6, consiste em uma etapa de microfiltração para remoção de proteínas, seguido da adição de carvão ativado para remoção de possíveis colorações. A mistura passa então por uma etapa de cristalização com redução do pH para 2,0 e a temperatura para 5 °C. Após a cristalização, o ccMA já se encontra com pureza de 97,71%, porém, ainda abaixo da especificação para o ácido adípico de 99,8%, necessitando de mais uma etapa de

purificação com a dissolução em etanol. Em seguida é realizada uma nova etapa de filtração seguida de uma evaporação e secagem por 48 horas.

CORONA *et al.*, (2018) realizaram uma análise de ciclo de vida da produção do ácido adípico a partir da lignina de material lignocelulósico, abordando também, toda a produção e purificação do ácido mucônico. O estudo utiliza um processo muito semelhante ao de VARDON *et al.*, (2016), porém, com etapa de purificação contando apenas com a cristalização e dissolução em etanol.

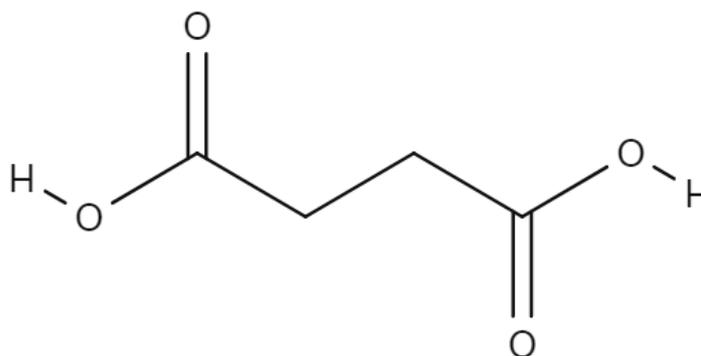
WANG *et al.*, (2022), utiliza de diferentes culturas de *Saccharomyces cerevisiae* modificada para um ensaio laboratorial, visando a produção do ccMA. O estudo utilizou da rota chiquimato e abordou todo o processo de purificação de forma bem detalhada, fornecendo informações necessárias para a realização de simulações baseadas na rota proposta. A cultura de maior destaque apresentou produção de 20,8 g/L de ccMA, após 103 horas de cultivo, utilizando apenas glicose como substrato. Para os subprodutos a concentração foi de 3,6 g/L para o ácido protocatecuico (PCA) e 1,14 g/L para o etanol. A reação foi conduzida em um reator de 10 litros, com meio reacional ao final da reação de 7,9 litros. Utilizando um processo de purificação baseado no coeficiente de solubilidade do ccMA, a purificação foi realizada a partir da redução do pH para abaixo de 2 e a temperatura para 4 °C. Após realizar o processo de lavagem e precipitação por duas vezes, a recuperação foi de 66,3% do ccMA produzido e uma pureza de 94,6%.

Dentre os trabalhos já publicados, a abordagem de um processo industrial em grande escala visando a produção do ccMA ainda não foi realizada. A produção industrial do composto poderia servir de insumo para a já estabelecida indústria do ácido adípico, fornecendo uma alternativa livre do uso de derivados do petróleo. Adicionalmente, o ccMA representa um produto importante a ser incorporado dentro do conceito de biorrefinaria no cenário brasileiro, pois pode agregar valor à biomassa e viabilizar a implementação industrial do processo. O composto pode ser obtido a partir de qualquer monômero, seja de origem da celulose, hemicelulose e lignina de diferentes biomassas, ou ainda de resíduos de processos integrantes de biorrefinarias, como o glicerol proveniente da produção de biodiesel.

### 3.1.2. Ácido Succínico

O ácido succínico (AS), ou ácido butanodióico, é um ácido dicarboxílico saturado, obtido como produto principal da fermentação anaeróbica em alguns microrganismos, ou produzido como um intermediário do ciclo dos ácidos tricarboxílicos (BORGES, 2011). Sua fórmula molecular é  $C_4H_6O_4$  e pode ser visualizada na Figura 6.

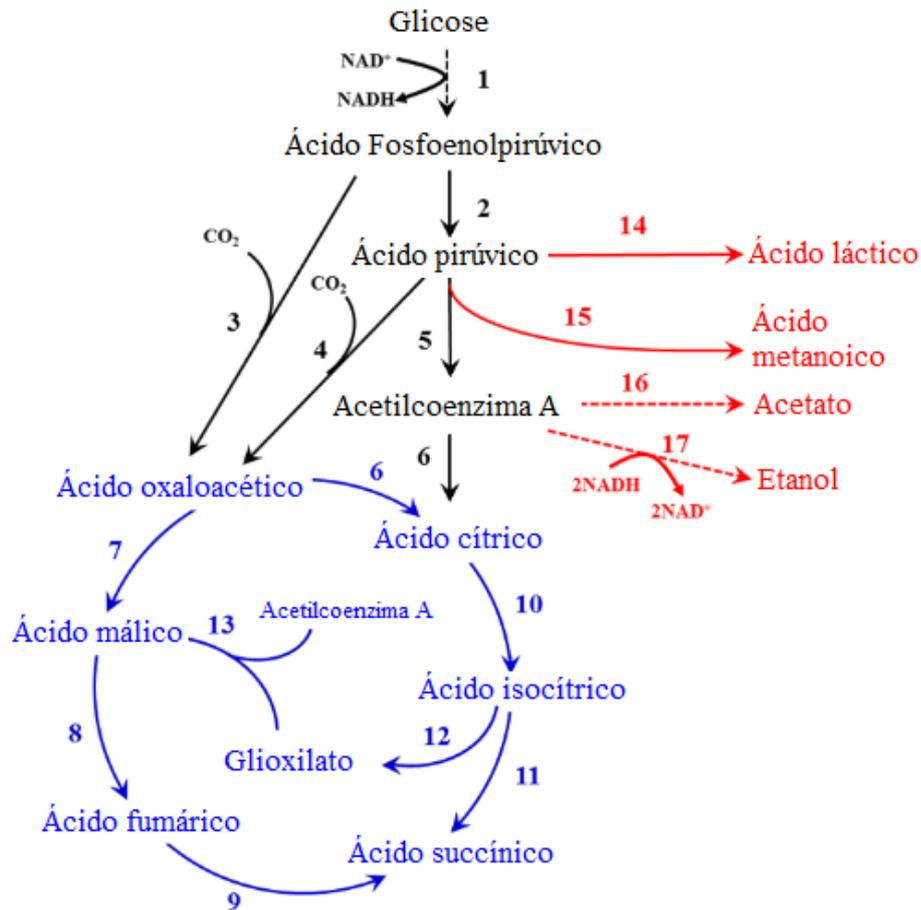
Figura 6 - Estrutura molecular do ácido succínico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O ácido succínico é listado como um dos 12 produtos químicos de valor agregado mais promissores pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos em 2010, sendo um *building block* na indústria química, alimentícia, farmacêutica e cosmética (THUY *et al.*, 2017), podendo atuar como intermediário para a produção de diversos polímeros, resinas e plastificantes (SMIDT *et al.*, 2015). A maior parte de sua produção atualmente é feita por rota química a partir da hidrogenação catalítica do anidrido maleico, composto de origem fóssil obtido a partir do benzeno ou do n-butano. Porém, o custo elevado gera limitações para diversas aplicações do AS além de apresentar elevados impactos ambientais, indo contra a tendência atual do mercado, que visa processos mais sustentáveis. Para o AS, a produção por rota biotecnológica pode ser realizada a partir de processos fermentativos, já que é um intermediário no ciclo do Ciclo do Ácido Tricarboxílico (TCA) e um produto final na fermentação de alguns microrganismos como *A. succinogenes*, *A. Succiniciproducens*, *M. succiniciproducens* e *B. fragilis* (KUMAR; BASAK; JEON, 2020). As rotas metabólicas para produção do AS podem ser visualizadas na Figura 7.

Figura 7 - Rotas metabólicas para produção do AS por microrganismos.



Fonte: Jiang *et al.*, 2017.

Por se tratar de um processo fermentativo, a produção do AS apresenta grande variabilidade nas condições de operação, nos microrganismos utilizados e na fonte de carbono para o processo, o que desencadeia uma grande quantidade de estudos que visam a obtenção das melhores condições. Através da manipulação genética dos microrganismos, é possível inserir genes responsáveis pela produção do AS em células que não o produzem normalmente, como o caso da *E. coli* (MA *et al.*, 2014b), bactéria amplamente utilizada na biotecnologia, e na *S. cerevisiae* (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013b), levedura resistente comum em processos fermentativos alcoólicos. A Tabela 3 apresenta resultados obtidos para diferentes microrganismos.

Tabela 3 – Produção de ácido succínico a partir de rotas biotecnológicas.

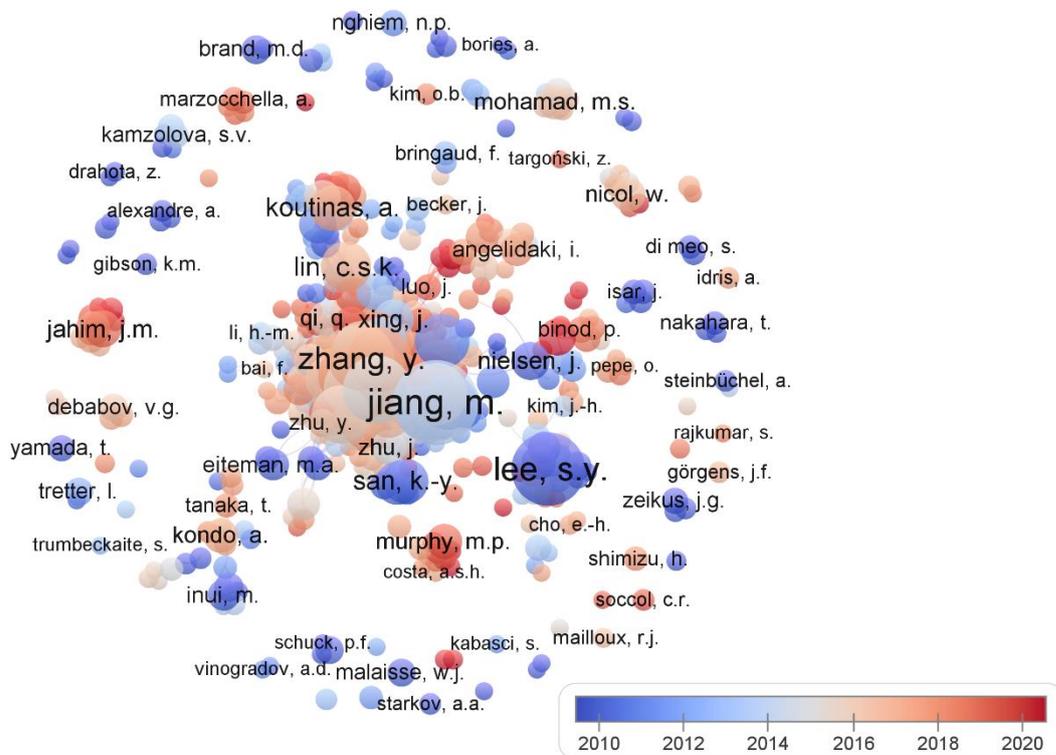
<b>Microrganismo</b>	<b>Fonte de carbono</b>	<b>Concentração AS (g/L)</b>	<b>Rendimento (g/g)</b>	<b>Produtividade (g/L.h)</b>	<b>Biorreator</b>	<b>Referência</b>
<i>A. succinogenes</i>	Glicose	33,9	0,86	0,88	Batelada repetida	(URBANCE <i>et al.</i> , 2004)
<i>M. succiniciproducens</i>	Glicose	14	0,7	1,87	Batelada	(LEE <i>et al.</i> , 2002)
<i>A. succiniciproducens</i>	Glicose e glicerol	29,6	0,97	1,35	Batelada alimentada	(LEE <i>et al.</i> , 2001)
<i>E. coli</i>	Glicose	58,3	0,55	0,98	Batelada alimentada	(LIN; BENNETT; SAN, 2005)
<i>A. succinogenes</i>	Hidrolisado de microalgas	33,8	0,63	-	Batelada	(ALVARADO-MORALES <i>et al.</i> , 2015)
<i>C. crenatum</i>	Hidrolisado de trigo	43,6	1,03	4,36	Batelada	(CHEN <i>et al.</i> , 2013)
<i>B. succiniciproducens</i>	Palha do milho	30	0,69	-	Batelada	(SALVACHÚA <i>et al.</i> , 2016)
<i>A. succinogenes</i>	Caule de algodão	63	0,64	1,17	Batelada	(LI <i>et al.</i> , 2013)
<i>E. coli</i>	Hidrolisado de madeira	42,2	0,72	-	Batelada, duas etapas	(HODGE <i>et al.</i> , 2009)
<i>E. coli</i>	Melaço de cana	37,3	-	1,04	Batelada alimentada	(MA <i>et al.</i> , 2014a)
<i>A. succinogenes</i>	Sabugo de milho	23,6	0,58	-	Batelada	(YU <i>et al.</i> , 2010)
<i>S. cerevisiae</i>	Glicose	13,7	-	-	Batelada	(EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013a)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao contrário do ccMA, a produção do AS apresenta maior quantidade de estudos, incluindo ensaios laboratoriais e processos industriais já implementados utilizando rotas químicas e biotecnológicas. Na base de dados do Scopus, o tema “*Succinic acid production*” conta com 4916 resultados em novembro de 2022, com publicações datadas desde 1862.

A maioria das publicações sobre o tema são provenientes dos Estados Unidos, seguido da China e do Japão. Nos últimos anos, o número de publicações chinesas aumentou consideravelmente, de modo que a Academia Chinesa de Ciências e o Ministério da Educação da China são as principais instituições envolvidas nas publicações. A Figura 8 apresenta a rede bibliométrica da base de dados analisada. Ao centro da imagem estão representados os autores de maiores relevância, de modo que seus estudos apresentam maiores citações dentro da literatura. Quanto maior o número de referências, maior é a área do círculo do autor. A Figura também aglutina autores que apresentem maiores relações entre seus trabalhos. A coloração vermelha indica estudos mais recentes, que em sua grande maioria são de autores chineses.

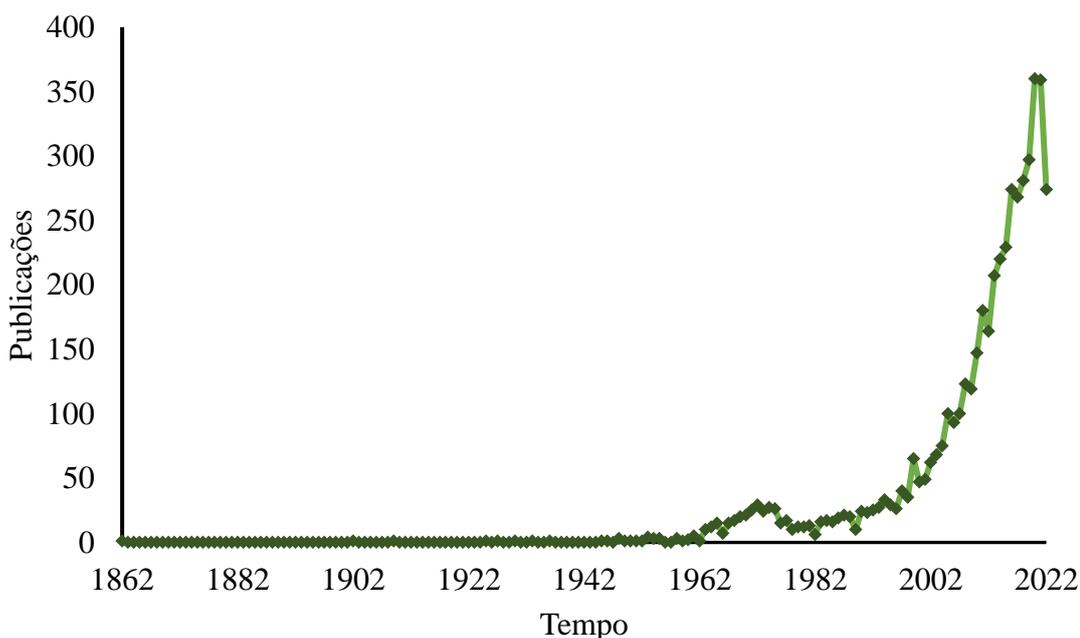
Figura 8 - Rede bibliométrica da produção de ácido succínico com escala ressaltando o período das publicações.



PHIPSON (1862) comenta formas de obtenção do AS a partir do ácido cítrico, butírico e valerênico. Após a publicação de Phipson, as publicações sobre AS só voltam a acontecer na década de 1950, com um aumento na década de 70 e um grande impulso a partir de 2000, como mostrado na Figura 9. Durante todo o período, diversas rotas foram desenvolvidas, resultando em processos industriais já implementados por algumas empresas como a Myriant, Bioamber, Reverdia e Succinity, que utilizam a fermentação de glicose e em alguns casos o glicerol para produzir AS.

O processo da BioAmber, utiliza a bactéria *Candida krusei* e glicose de milho como substrato renovável, a Reverdia utiliza a levedura *Saccharomyces cerevisiae* com glicose, a Succinity, que utiliza glicerol, um subproduto abundante da produção de biodiesel, na presença de *Basfia succiniciproducens*, e a Myriant, que utiliza uma bactéria *Escherichia coli* recombinante para fermentar o açúcar obtido do sorgo (COK *et al.*, 2014).

Figura 9 - Publicações sobre produção de ácido mucônico ao longo do tempo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Porém, o baixo volume de produção somado ao processo ainda em desenvolvimento, gera um preço mais elevado do que o AS de origem fóssil (DICKSON *et al.*, 2021). Segundo DICKSON *et al.*, (2021) as principais dificuldades estão nas etapas de *downstream*, que

necessitam atingir elevados níveis de pureza para a posterior fabricação de polímeros, a qual deve ser escolhida de acordo com a matéria-prima utilizada, as etapas do pré-tratamento e os subprodutos da fermentação.

Além dos processos industriais já implementados, alguns processos em escala piloto visam a produção do AS a partir de biomassa de segunda geração, como o processo descrito por (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018), baseado na conversão do resíduo de maçã em AS por meio da fermentação com *Actinobacillus succinogenes*. No panorama brasileiro, devido a elevada disponibilidade de cana-de-açúcar e o forte setor sucroenergético, quando se trata de um produto de maior valor agregado como o AS, processos como o descrito por EFE, *et al.* (2013a) e Furlan *et al.*, (2016) podem ser uma boa alternativa, sendo de grande potencial para a integração e o desenvolvimento de biorrefinarias.

### **3.2. Biorrefinarias**

Com o desenvolvimento de diversas rotas biotecnológicas para produção dos ácidos orgânicos, é possível que esses processos sejam integrados ao conceito de biorrefinaria. O termo biorrefinaria se refere a todas as indústrias que realizam a conversão de biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos (ALVIM *et al.*, 2014). Assim como nas refinarias, que utilizam o petróleo para produção de diversos produtos, as biorrefinarias utilizam de processos termoquímicos e bioquímicos para a obtenção de uma série de produtos, utilizando uma mesma matéria prima, a biomassa. Desta forma, possibilitando o aproveitamento da biomassa em sua totalidade, gerando o mínimo de resíduos dentro do conceito de economia circular (RODRIGUES, 2011).

O Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar, com volumes que chegam a 654 milhões de toneladas na safra 2020/2021, produzindo 29,7 bilhões de litros de etanol e 41 milhões de toneladas de açúcar (CONAB, 2021). O elevado volume de produção gera grande disponibilidade de bagaço, que é comumente queimado para geração de energia, utilizada pelas próprias sucroalcooleiras.

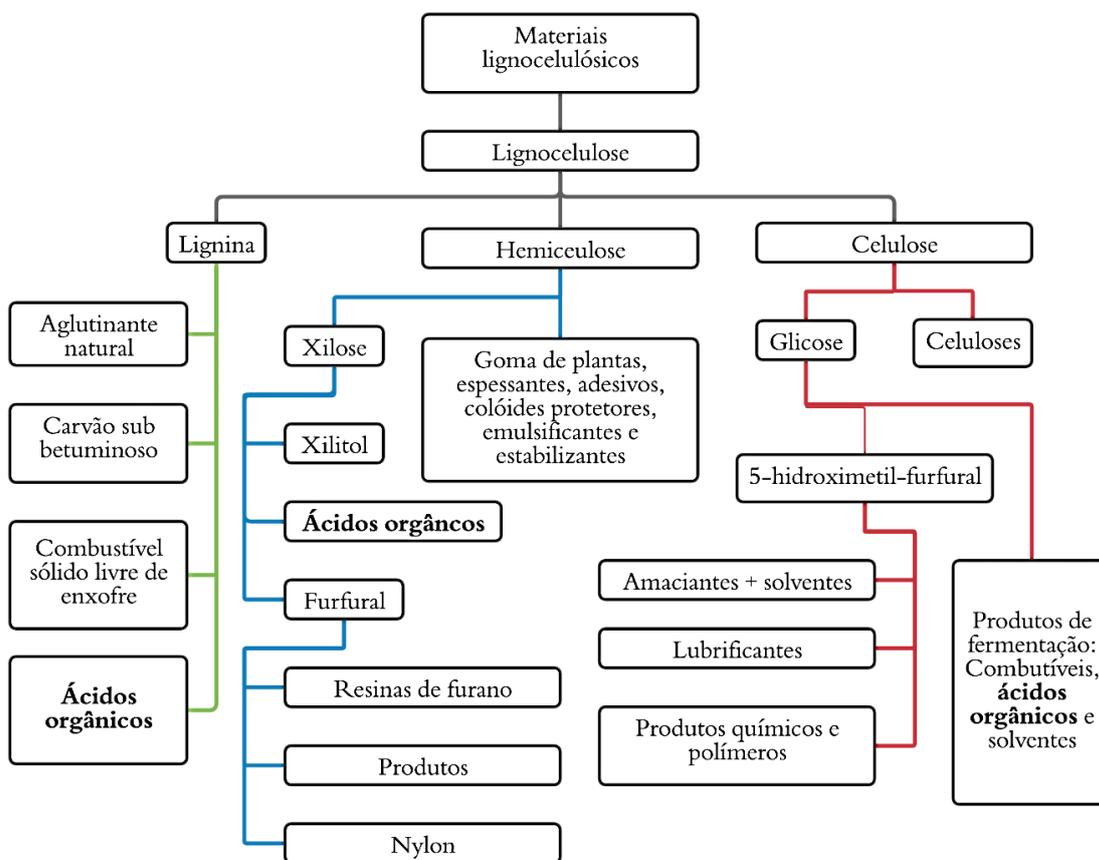
Dada a grande importância do Brasil no mercado de bioetanol e considerando que o país é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, a disponibilidade de material lignocelulósico nas sucroalcooleiras, desde a cana virgem até ao bagaço, pode possibilitar a produção não só

de açúcar e etanol, mas de uma série de outras substâncias incluindo os ácidos orgânicos. Desta forma, eliminando parte da dependência do petróleo na indústria química.

O potencial dos materiais lignocelulósicos como matéria-prima sustentável está diretamente relacionado com sua constituição. Os principais componentes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina (BALAT; BALAT, 2009), sendo que celulose e hemicelulose juntas representam em torno de 70% da constituição da biomassa total e são compostos formados por polímeros de monômeros de açúcares fermentescíveis (LIMAYEM; RICKE, 2012).

Após uma etapa de pré-tratamento, celulose, hemicelulose e lignina podem ser separadas e recuperadas, podendo então serem aplicadas na obtenção de bioprodutos. A Figura 11, apresenta um fluxograma com algumas das possibilidades de substâncias produzidas a partir de cada fração de material lignocelulósico.

Figura 10 - Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.

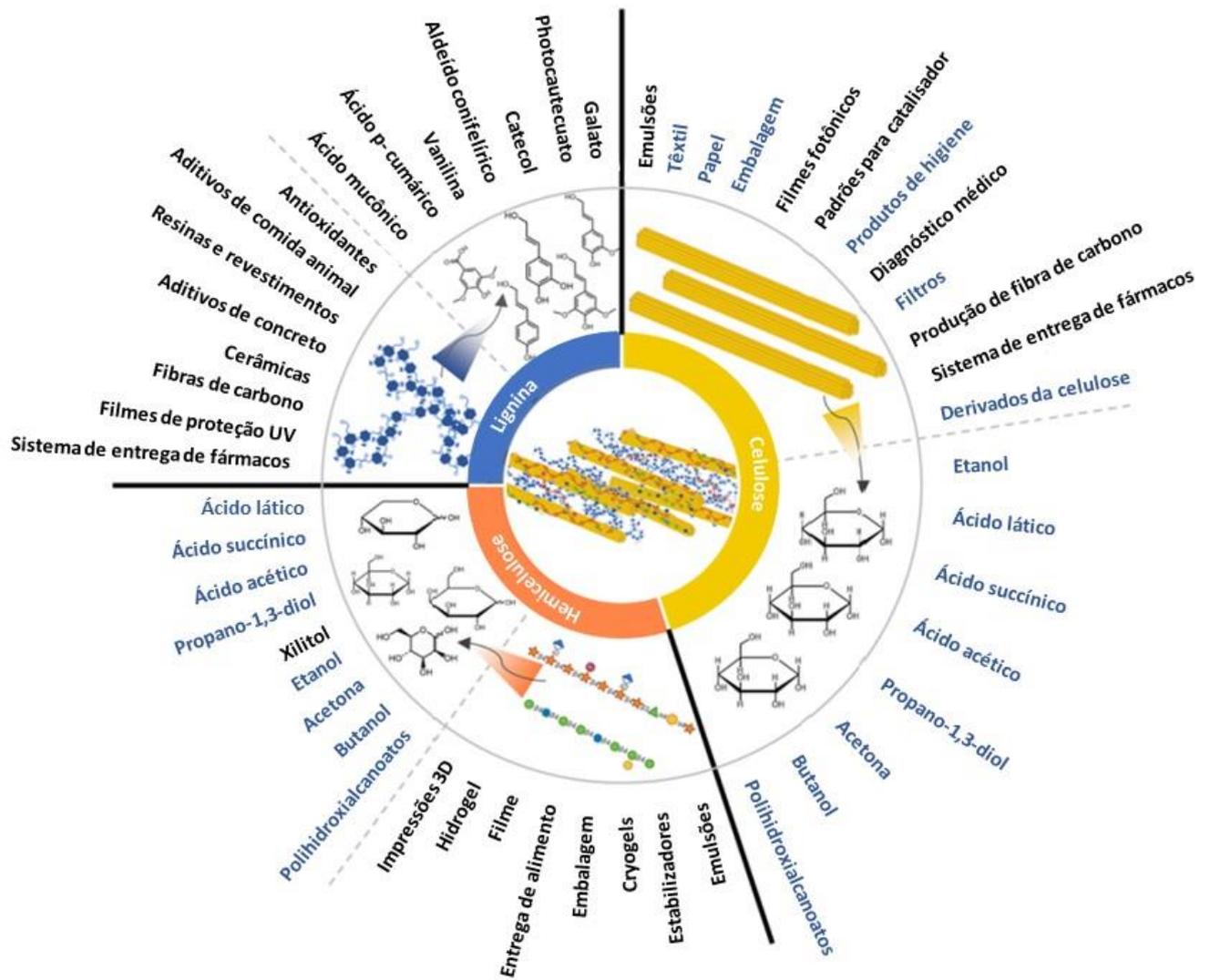


Fonte: Adaptada de Alvim, 2015.

Com o amplo espectro de produtos, as biorrefinarias não ficam dependentes de produtos específicos, o que aumenta a sustentabilidade do uso racional da biomassa. A produção de vários compostos permite o uso integral da biomassa, aumentando a rentabilidade, reduzindo a demanda energética e a emissão de gases do efeito estufa (ALVIM et al., 2014).

Além da biomassa lignocelulósica, as biorrefinarias podem processar resíduos orgânicos, óleos, gorduras e algas. Expandindo ainda mais a gama de produtos, podendo produzir biodiesel, metano, hidrogênio, bio-óleo, gás de síntese e biofertilizantes (ALVIM *et al.*, 2014). A produção de produtos com alto valor agregado, como os ácidos mucônico e succínico, pode ainda contribuir para a viabilidade econômica da biorrefinaria de biomassa. Adicionalmente, a aplicação de técnicas de engenharia genética para o desenvolvimento de cepas diferenciadas, amplia o leque de possibilidades para a conversão dos componentes da biomassa (Figura 12). Neste sentido, ferramentas de análises técnico-econômica e ambiental podem ser decisivas na tomada de decisão quanto ao bioproduto mais sustentável e promissor, assim como a rota de produção e na otimização dos processos desenvolvidos.

Figura 11 - Potenciais usos dos componentes da biomassa lignocelulósica. Destacados em azul, produtos sem aplicação de microrganismos geneticamente modificados e, em preto, os produtos utilizando microrganismos geneticamente modificados.



Fonte: Adaptada de De Vries *et al.*, 2021.

### 3.3. Análise técnico-econômica

Novos processos industriais requerem diversas análises para o desenvolvimento de seus projetos, como desempenho, eficiência, gasto energético, condições operacionais e viabilidade técnica e econômica. Durante o desenvolvimento de um processo, estes dados auxiliam na tomada de decisão e na obtenção das melhores condições para sua implementação.

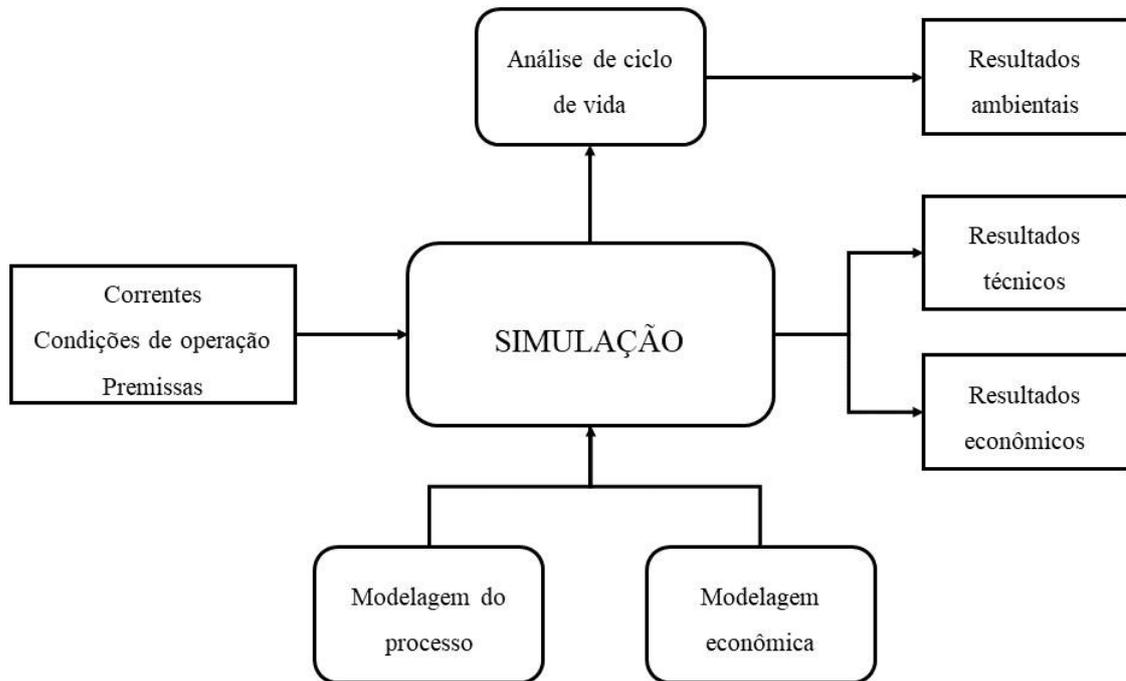
Uma análise técnico-econômica (ATE) de novos processos utiliza dados experimentais e/ou modelagens matemáticas de condições operacionais específicas para avaliação de desempenho do processo e de etapas individuais. Este tipo de análise possibilita avaliar a viabilidade da implementação de um projeto baseado em conhecimentos técnicos praticados anteriormente no setor industrial (STEPHENS *et al.*, 2010).

A Figura 13 apresenta o fluxograma para a realização de uma ATEA. A modelagem do processo parte da criação de modelos matemáticos de equipamentos utilizados no processo, de modo a simular o comportamento de variáveis e de todo o processo ao longo de sua operação. Estes modelos levam em conta balanços de massa e energia e parâmetros de operação dos equipamentos, permitindo conhecer características de seu funcionamento. A modelagem econômica relaciona dados do processo com premissas econômicas com o objetivo de precificar tanto o investimento quanto a operação do processo. A etapa ambiental consiste na realização de uma análise de ciclo de vida que será detalhada posteriormente.

Após a simulação, todas as variáveis do sistema são determinadas, o que possibilita verificar os resultados em cada equipamento e corrente do processo, cujo detalhamento vai variar de acordo com os modelos utilizados.

A partir dos dados gerados é possível utilizar de indicadores para medir o desempenho do processo (como rendimento de processos fermentativos), índices econômicos (*Payback*, preço mínimo de venda e VPL) e eficiência energética (FURLAN *et al.*, 2016). Fornecendo um ponto de partida para a implementação do processo real, seja em escala laboratorial ou industrial, além de permitir a criação de um inventário que pode ser utilizado para realização de uma análise de ciclo de vida.

Figura 12 - Fluxograma da realização de uma análise técnico econômica ambiental.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após calculados os índices, alterações de processo podem ser feitas dentro da simulação visando pontos de melhor condição de operação. O que permite a realização de análises de sensibilidade e identificação de pontos chave do processo.

FURLAN *et al.* (2016) realiza uma análise técnico-econômica reversa (ATER) utilizando como exemplo um estudo da produção de AS. A partir da análise foi possível alcançar valores muito próximos do caso original, estudado por (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013b) utilizando modelos matemáticos, além de possibilitar a análise dos resultados gerados a partir do aumento da conversão da sacarose e determinar índices importantes, como PMV do composto.

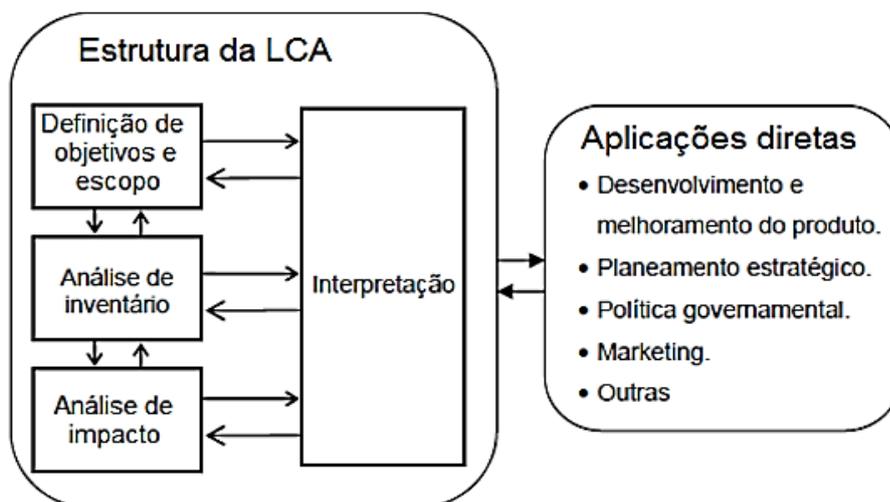
### 3.4. Análise ambiental

A avaliação ambiental permite estimar e analisar impactos ambientais de processos, seja eles já implementados ou ainda em fase de projeto. A análise é realizada através da aplicação de metodologias que permitem o desenvolvimento de um diagnóstico ambiental, avaliando níveis de contaminação e indicativos de distúrbio ou preservação de um ambiente a partir de diferentes categorias de impacto ambiental. Este tipo de análise permite prever comportamentos

de processos e auxiliar na mitigação de seus efeitos negativos, possibilitando auxílios em tomadas de decisão em conjunto com análises técnico-econômicas.

A ACV é uma ferramenta metodológica utilizada para avaliar, quantitativamente, o ciclo de vida de produtos e/ou atividades em termos de sua interação com o meio ambiente (SAADE; SILVA; GOMES, 2014). Com a ACV é possível quantificar os impactos ambientais desencadeados pela produção de qualquer produto ou serviço, através do levantamento de dados de todos os componentes e etapas envolvidas no processo. O passo a passo de uma ACV pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 13 - Etapas para realização da ACV.



Fonte: Saade; Silva; Gomes, 2014.

A ACV parte da definição de objetivos e escopo onde são definidos processos ou serviços a serem analisados, metodologia de análise, tipo de abordagem e método de alocação. Definidos os processos, é necessário o levantamento de inventários para cada processo ou serviço, baseado em dados de entrada, saída e emissões, que podem ser atmosféricas, para os rios e mares e para o solo. Após a definição do inventário é possível a utilização de diversas metodologias que estabelecem relações entre as emissões do processo com diferentes categorias de impacto ambiental, retornando através de proporcionalidade, índices de impacto para as categorias abordadas pela metodologia escolhida.

A utilização de *softwares* permite correlacionar inventários, criando uma rede de processos e permitindo avaliar os impactos não somente do processo, mas de tudo que é

necessário para seu funcionamento, incluído a produção de seus insumos, a geração de energia e o uso de recursos naturais. O que possibilita análises do tipo *cradle-to-gate*, que serão utilizadas neste trabalho e que consideram toda a cadeia produtiva do composto até a sua obtenção, desconsiderando seu uso e descarte.

As análises podem ser do tipo *midpoint*, que utiliza indicadores localizados ao longo do sistema de processos físicos, químicos e biológicos antes de chegar ao ponto final da categoria de impacto, dando ênfase no que ocorre durante o processo, como a eutrofização de rios, acidificação terrestre e toxicidade humana. E o tipo *endpoint*, que estabelece indicadores mais amplos, com categorias que representam pontos finais dos impactos, como a saúde humana, recursos naturais e ambiente natural (MENDES; BUENO; OMETTO, 2015).

Os métodos de ACV utilizam coeficientes de proporcionalidade para estimar valores em diferentes categorias de impactos baseados em dados de entrada e saída do processo. Os métodos disponíveis variam em função da finalidade da análise e das categorias de impacto analisadas. Dentre os métodos existentes, o método ReCiPe possibilita a análise de diversas categorias ambientais com abordagem de curto e longo prazo.

A metodologia ReCiPe é uma continuação dos métodos Eco-indicator 99 e CML 2002 (GOEDKOOPE *et al.*, 2009). Ele permite a integração de abordagens *midpoint* e *endpoint* em uma estrutura abrangente, transformando uma série de resultados em um número limitado de indicadores ambientais. O método apresenta categorias de impacto em sua abordagem *midpoint*, estas seguem listadas abaixo (MENDES; BUENO; OMETTO, 2015).

- Mudança climática;
- Depleção de ozônio;
- Acidificação terrestre;
- Eutrofização aquática de água doce;
- Eutrofização aquática marinha;
- Toxicidade humana;
- Formação de oxidantes fotoquímicos;
- Formação de matéria particulada;
- Ecotoxicidade terrestre;
- Ecotoxicidade aquática marinha;
- Radiação ionizante;

- Uso do solo agrícola;
- Uso do solo urbano;
- Transformação de terra natural;
- Esgotamento de recursos fósseis;
- Esgotamento de recursos minerais;
- Esgotamento de recursos de água doce.

A partir dos índices gerados em cada uma dessas categorias, é possível analisar não só o processo ou serviço individualmente, mas permite a comparação com outras alternativas de modo a auxiliar na tomada de decisão a sua utilização. A ACV pode auxiliar na determinação de rotas mais sustentáveis de produção, o que junto de ATE, auxilia na criação e otimização de produtos, no desenvolvimento de políticas governamentais, no *marketing* e na escolha das melhores opções de uso.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

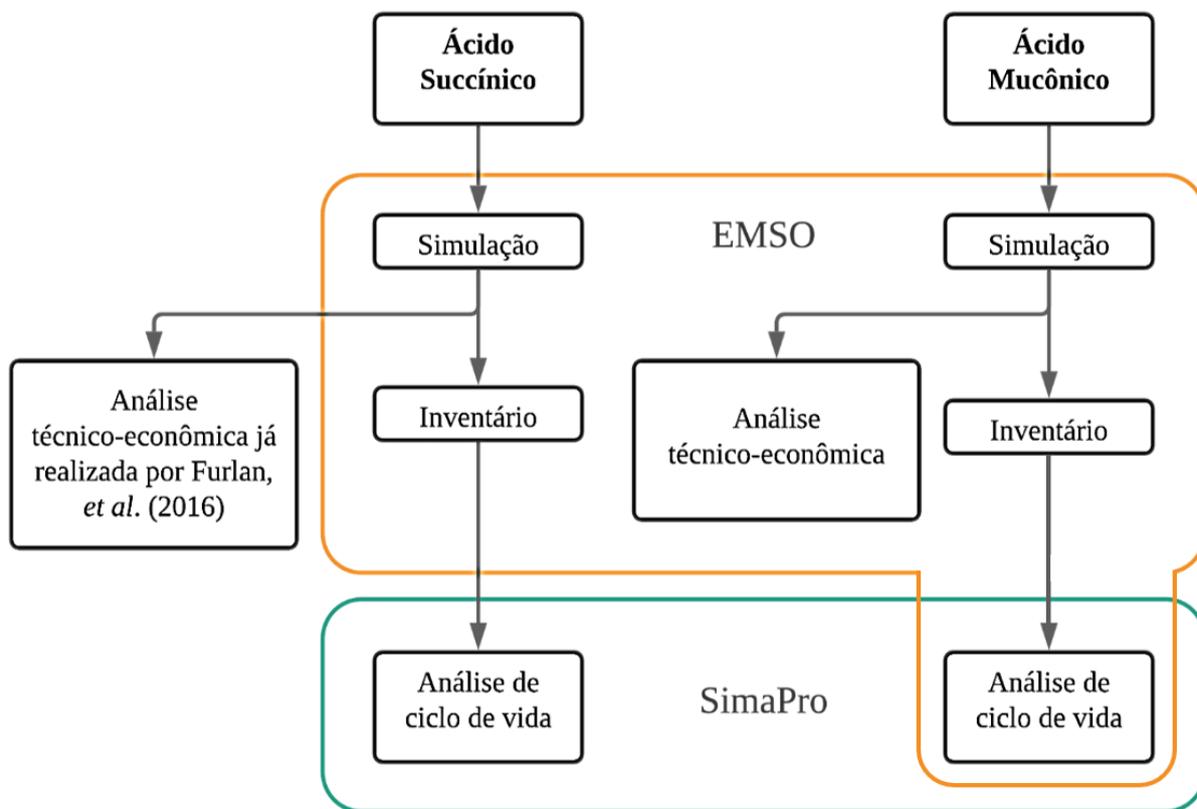
### 4.1. Simulações

Para realização das simulações para produção de ccMA e do AS foi utilizado o software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*), que foi desenvolvido pelo projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle de Processos). O programa permite a simulação, otimização e modelagem de processos a partir da criação de modelos simplificados de equipamentos, como balanços de massa e energia. A partir da herança, a ferramenta permite a junção de vários modelos simples, possibilitando a simulação de processos mais complexos (LONGATI, 2018). O *software* conta com análise dos graus de liberdade, checagem automática das unidades e possibilita a criação de documentos com os quais é possível estipular os chutes iniciais para cálculos iterativos, permitindo a otimização do gasto computacional e poupando tempo. O EMSO conta ainda com uma biblioteca com diversos modelos de equipamentos.

Duas simulações foram realizadas, uma referente ao processo biotecnológico de produção do ccMA com base em dados da literatura, com o intuito da realização de uma análise técnico-econômica e ambiental, e outra referente ao processo proposto por Efe, *et al.* (2013) para a produção do AS a partir da glicose obtida da cana-de-açúcar, com o intuito da obtenção de um inventário para realização da análise ambiental, já que a análise técnico-econômica foi realizada por Furlan *et al.* (2016). A Figura 15 representa o que foi feito para cada um dos processos e o software utilizado em cada etapa.

Os modelos matemáticos utilizados dos processos de produção do ccMA e do AS utilizam de balanços de massa e energia, relações termodinâmicas para equilíbrio químico e de fase e cinética das reações, visando a previsão do comportamento do processo, desde dados de correntes de entrada e saída, até a condições de operação como temperatura e pressão. O apêndice I conta com os modelos utilizados na simulação do ccMA e o trabalho de Furlan *et al.* (2016), com os modelos para o AS.

Figura 14 - Fluxograma com etapas para realização das análises dos processos de produção de ccMA e do AS.



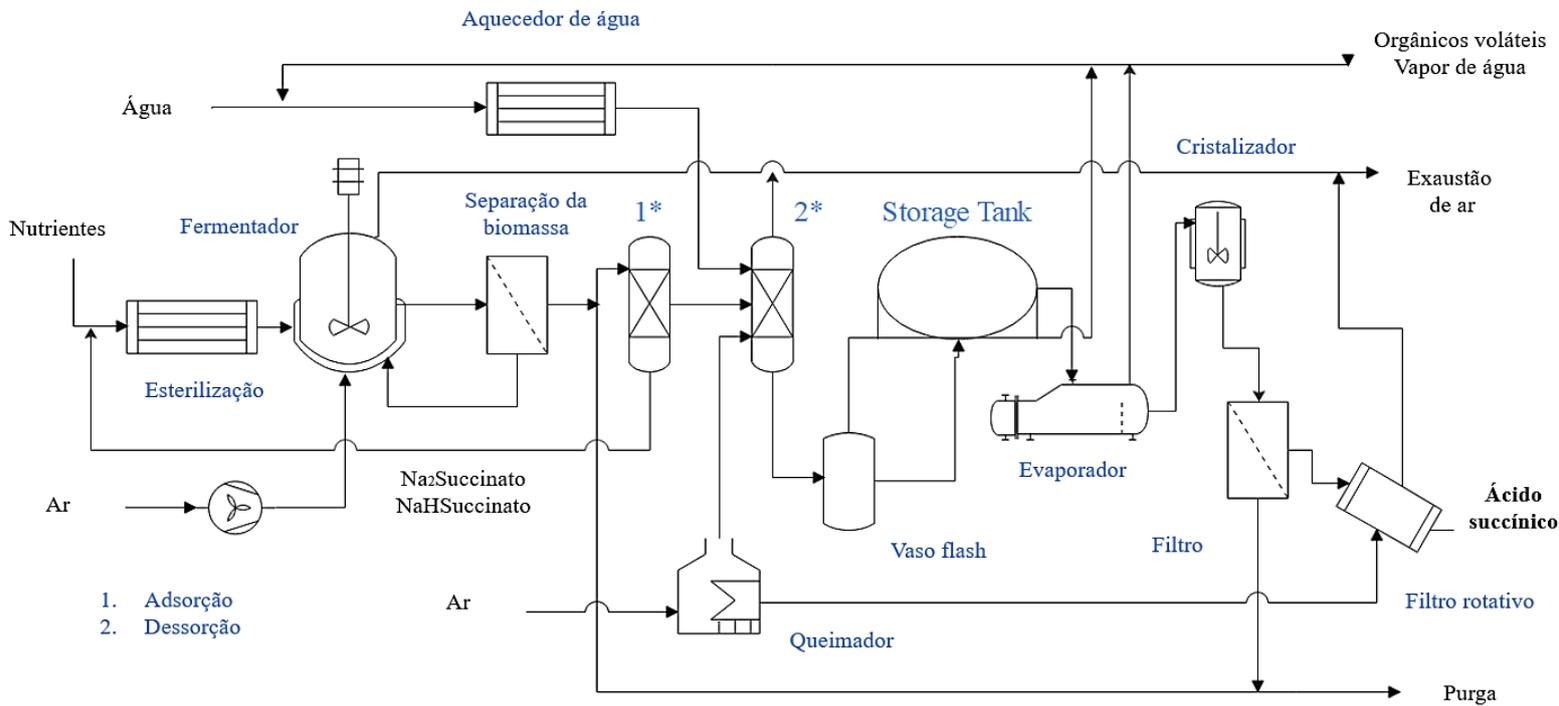
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.1. Produção do ácido succínico

O estudo realizado por (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013a), abordou a produção de AS a partir de uma rota biotecnológica utilizando uma cepa hipotética de *S. cerevisiae* em condições aeróbiase um processo de purificação que utiliza processos de adsorção com zeólitas. O processo em escala industrial com capacidade de produção de até 30 mil toneladas anuais de AS apresentou um preço de venda de 2,26 U\$/kg com potencial de redução. O estudo realizado por FURLAN *et al.* (2016) realizou uma análise técnico-econômica reversa, buscando demonstrar a capacidade da metodologia na melhoria de processos através da identificação das etapas de maior influência no processo. O estudo utiliza do trabalho de Efe, *et al.* (2013) realizando simulações do processo no software EMSO. Os arquivos contendo os balanços que permitem a simulação do processo foram gentilmente cedidos pelo grupo para que o presente trabalho pudesse ser desenvolvido.

O processo proposto desconsidera as etapas de obtenção do caldo da cana, e, portanto, se inicia com a passagem dos nutrientes em uma corrente de reciclo por um esterilizador, onde a temperatura é elevada a 134 °C e depois reduzida para 30 °C. A corrente é então direcionada para o fermentador, onde é utilizado o microrganismo *Saccharomyces cerevisiae* recombinante. A fermentação é conduzida a 30 °C, em pH próximo de 4, visando uma concentração final de ácido succínico de 13,7 g/L. Depois de fermentado, o mosto é direcionado para uma etapa de centrifugação, para remoção das células, que são recicladas para o fermentador. A corrente livre de células segue para uma etapa de adsorção em uma coluna, onde é diluída em água a 150 °C e direcionada para um evaporador *flash*, para remoção do excesso de água. Após a evaporação a corrente é direcionada para um tanque de armazenamento, que garante a continuidade do restante do processo, que consiste em uma etapa de evaporação, seguido de uma cristalização. Os cristais formados são separados por um filtro de tambor rotativo e secados em um secador rotativo. O fluxograma do processo pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 15 - Fluxograma do processo de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.



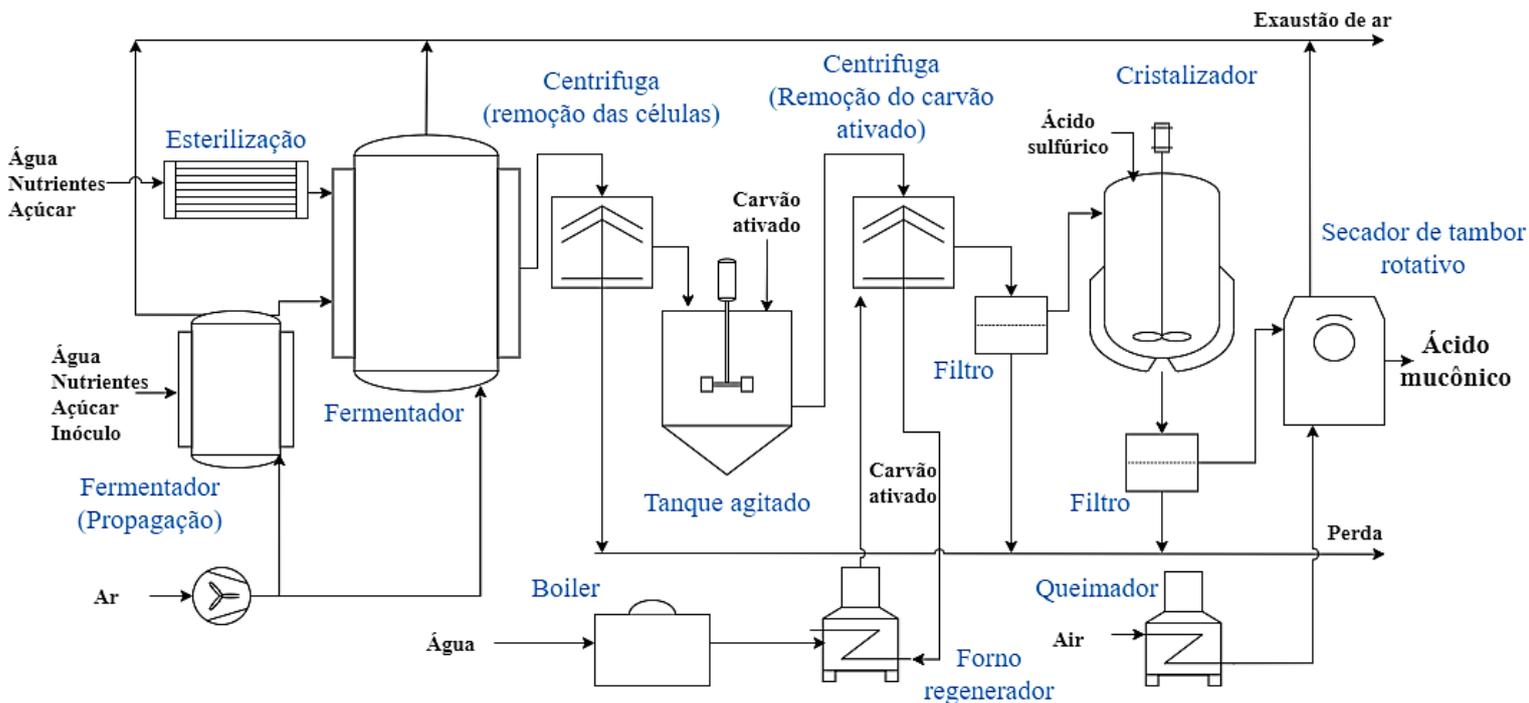
Fonte: Adaptada de Efe, *et al.*, 2013.

Durante o processo de adsorção, é utilizada zeólita ZSM-5, sendo necessárias etapas de calcinação a cada 3 ciclos produtivos, visando a recuperação de suas propriedades. Por isso, o gasto energético com a etapa de calcinação foi considerado na simulação.

#### 4.1.2. Produção do ácido mucônico (ccMA)

O processo de produção de ccMA por rota biotecnológica proposto no presente trabalho encontra-se detalhado na Figura 17 no qual pretende-se utilizar do caldo da cana-de-açúcar, passando pelo processo fermentativo e da purificação do ccMA.

Figura 16 - Fluxograma do processo de primeira geração a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo foi desenvolvido baseado no trabalho de WANG *et al.* (2022), que realiza um estudo sobre diferentes cepas de *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas para produzir ccMA. Para o processo foi escolhida cepa ST10209, que atingiu os melhores resultados dentro dos reportados no estudo, apresentando uma produção de 20,8 g/L de ccMA com um rendimento de cerca de 10%.

O processo se inicia com a propagação, onde um reator é preenchido com inóculo à uma concentração de 0,5 g/L e continuamente alimentado com sacarose e nutrientes, e com tempo de residência de 10 horas, fornece células para os reatores principais ininterruptamente. Na sequência o reator principal é inicialmente preenchido com a corrente proveniente da propagação, e depois inicia-se a reação em batelada alimentada com fornecimento de nutrientes e sacarose previamente esterilizados. A reação é mantida por 103 horas em cada reator, porém, visando um processo contínuo, o número de reatores foi calculado com objetivo de promover correntes contínuas de produto deixando o processo.

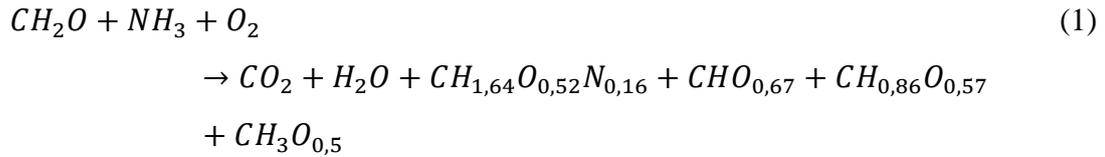
Após a reação, a corrente de saída do reator principal é direcionada para uma centrífuga, com objetivo de eliminar as células e sólidos dispersos na solução. O sobrenadante é direcionado para um tanque agitado, onde carvão ativado é adicionado em uma concentração de 10% (m/m) para adsorver componentes que possam gerar algum tipo de coloração no produto. O tempo de residência dentro do tanque é de 10 minutos e então a corrente é direcionada para uma nova centrífuga para remoção do carvão ativado. Logo após, o sobrenadante passa por um filtro à vácuo e segue para a cristalização. O cristalizador é composto por um tanque agitado e encamisado que realiza o resfriamento da solução até a 4 °C, utilizando uma mistura de água com 38% (m/m) de etanol, e a redução de pH até abaixo de 2, utilizando ácido sulfúrico. Os cristais são formados com uma pureza de cerca de 96% e o percentual de recuperação do que foi produzido é próximo de 50% (WANG *et al.*, 2022).

Após a cristalização, a solução contendo os cristais é direcionada para um filtro de tambor rotativo, onde os cristais são separados e direcionados para um secador rotativo, produzindo o ccMA em cristais.

#### **4.1.2.1. Coeficientes da reação**

A reação de produção do ccMA descrita por WANG *et al.* (2022), produz também etanol e ácido protocatecuico (PCA). Os dois subprodutos, apesar de serem produzidos em quantidades menores que ccMA, apresentam concentrações significativas que não podem ser desconsideradas, tornando necessária sua inclusão na reação global.

A reação global que representa os produtos do metabolismo das células pode ser visualizada na equação 1.



Onde os compostos em sua fórmula reduzida são respectivamente: glicose, amônia, oxigênio (O<sub>2</sub>), gás carbônico, água, levedura, ccMA, PCA e etanol.

Com objetivo de estabelecer coeficientes estequiométricos e balancear a equação de acordo com os resultados disponibilizados por WANG *et al.* (2022), foi necessário, estabelecer variáveis que representam o coeficiente para cada composto envolvido na reação. Para a glicose foi estipulado o coeficiente igual a 1 e para os demais as variáveis dispostas entre “a” para a amônia, “b” para o oxigênio e assim por diante, até “h” para o etanol, resultado em 8 variáveis.

Para encontrar os coeficientes correspondentes as oito variáveis, foram idealizadas oito equações, sendo: quatro referentes ao balanço por elemento químico, uma referente aos potenciais de redox e outras três referentes ao rendimento dos produtos. Os dados de rendimento após 103 horas de reação foram retirados do trabalho de Wang *et al.* (2022), sendo: 164,6 g de ccMA, 28,96 g de PCA, 9,06 de etanol e 420,99 g de levedura, com um consumo de glicose de 1748,1 g.

Desta forma, com uma equação de rendimento para cada produto e as equações anteriores, ficam disponíveis 8 equações para obter o valor de 8 variáveis. Este processo foi repetido para diferentes rendimentos hipotéticos de ccMA e para o reator de propagação, que considera apenas 10 horas de reação. Os coeficientes podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Coeficientes estequiométricos para a reação de produção do ácido mucônico em diferentes rendimentos.

Rendimento de ccMA	A <sup>(1)</sup>	B	C	D	E	F	G	H
<b>0,09</b>	0,05	0,55	0,55	0,75	0,30	0,12	0,02	0,01
<b>0,15</b>	0,04	0,51	0,50	0,72	0,28	0,19	0,02	0,01
<b>0,20</b>	0,04	0,47	0,46	0,70	0,26	0,25	0,02	0,01
<b>0,25</b>	0,04	0,43	0,41	0,68	0,25	0,32	0,02	0,01
<b>0,30</b>	0,04	0,39	0,36	0,66	0,23	0,38	0,02	0,01
<b>0,35</b>	0,03	0,35	0,32	0,64	0,21	0,44	0,02	0,01
<b>0,40</b>	0,03	0,31	0,27	0,62	0,19	0,51	0,02	0,01
<b>0,45</b>	0,03	0,27	0,23	0,60	0,17	0,57	0,02	0,01
<b>0,50</b>	0,02	0,24	0,19	0,58	0,15	0,63	0,02	0,01
<b>Propagação</b>	0,03	0,28	0,43	0,40	0,16	0,02	0,07	0,31

1. Letras correspondes aos coeficientes estequiométricos de: A = NH<sub>3</sub>; B = O<sub>2</sub>; C = CO<sub>2</sub>; D = H<sub>2</sub>O; E = levedura; F = ácido mucônico; G = PCA; H = etanol.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2. Análise econômica

Os indicadores econômicos são baseados nos custos de capital (CAPEX, *capital expenditure*, que em português significa despesas de capital), custos operacionais (OPEX, *operational expenditure* que em português significa despesas operacionais) e premissas econômicas para os diferentes estágios da implementação de um processo. O CAPEX corresponde aos custos de equipamento e instalação, construção civil, instalação de energia elétrica, instrumentação, terreno e engenharias. O OPEX é baseado no custo da matéria-prima, custo de utilidades, mão de obra e tratamento de efluentes.

Utilizando o CAPEX, OPEX e as premissas é possível obter parâmetros de desempenho econômico como o valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e PMV.

O VPL representa a soma de todos os fluxos de caixa, permitindo a identificação da situação econômica do processo e o indicativo de seu rendimento financeiro (LONGATI, 2018). Para seu cálculo é utilizada uma taxa mínima de atratividade (TMA), normalmente proporcional a taxa básica de juros onde o processo deva operar, e o fluxo de caixa ao longo de períodos de operação, como mostrado na equação 2. Caso o valor seja positivo, o processo apresenta

rendimento maior que a taxa de referência, ou seja, é economicamente viável. Caso o valor encontrado seja negativo, o processo é economicamente inviável.

$$VPL(X_1, X_2 \dots X_i) = \sum_{j=1}^N \frac{CF(X_1, X_2 \dots X_i)}{(1+r)^j} - CAPEX(X_1, X_2 \dots X_i) \quad (2)$$

Onde  $r$  é a TMA e  $N$  é a duração do projeto.

A TIR representa qual a taxa de retorno do processo em operação. Seu cálculo é realizado igualando o VPL, como mostrado na equação 3, da equação a zero e encontrando uma nova taxa ( $r$ ), que será a sua TIR. Quando  $TIR > TMA$ , o processo é considerado economicamente viável. Caso  $TIR = TMA$ , o processo é economicamente indiferente. Para uma  $TIR < TMA$  o investimento se mostra inviável economicamente.

$$VPL(X_1, X_2 \dots X_i) = \sum_{j=1}^N \frac{CF(X_1, X_2 \dots X_i)}{(1+r)^j} - CAPEX(X_1, X_2 \dots X_i) = 0 \quad (3)$$

O PMV do produto indica o valor mínimo de sua comercialização para que o investimento seja economicamente viável. Este parâmetro pode ser calculado fixando o valor de VPL em zero, com a taxa igual a TMA, e liberando a variável correspondente ao preço de venda do produto, permitindo a obtenção de seu valor para essa situação.

$$VPL(r = TMA, P_i) = 0 \quad (4)$$

Todas as premissas utilizadas para a realização da análise econômica dos processos simulados estão descritas no apêndice II.

### 4.3. Análise ambiental

Para a realização das análises ambientais do processo proposto para o ccMA com suas variações, e dos diferentes cenários para o AS, este trabalho utiliza a ACV. O *software* SimaPRO® da *PRé Consultants* foi escolhido devido ao acesso disponibilizado no laboratório do NEST (Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída) na Universidade

Federal de Itajubá (UNIFEI). O *software* segue recomendações da série ISO 14040 e permite a realização de ACVs a partir de diferentes métodos de seu catálogo. O programa conta com acesso a bibliotecas de inventários como o *Ecoinvent 3*, *Agri-Footprint 5*, *EU & DK input Output Database*, possibilitando acesso a parâmetros de entrada e saída da produção de diversas substâncias.

Adotou-se a abordagem “*cradle-to-gate*”, avaliando a etapa de produção dos produtos químicos e desconsiderando as etapas de transporte, uso final e deposição. A metodologia ReCiPe com abordagem *midpoint* como descrito no item 3.4 foi empregada. O método de alocação escolhido foi o mássico, baseado na produção de 1 kg de produto. A abordagem *Cradle to gate*, no português “do berço ao portão”, considera os impactos associados a obtenção de todas as substâncias utilizadas pelo processo, levando em conta sua produção e transporte, além da obtenção da energia elétrica e da geração de calor. Também são consideradas os impactos associados a operação do processo até a obtenção de seu produto final.

Visando a simplificação dos resultados, as 18 categorias apresentadas pelo método ReCiPe foram reduzidas a cinco, sendo elas: GWP (Potencial para aquecimento global) em kg CO<sub>2</sub> equivalente (eq); ODP (Depleção da camada de ozônio) em kg CFC11 eq; NRE (Junção do uso de recursos fósseis e minerais) em kg Cu e Oil eq; EP (Potencial de eutrofização) em kg de P e N eq; AP (Potencial de acidificação) em kg SO<sub>2</sub> eq.

#### **4.3.1. ACV do Ácido succínico**

O AS é um ácido orgânico bastante abordado na literatura, diferente do ccMA, tendo maior disponibilidade de estudos que abordam a sua produção a partir de rotas biotecnológicas. Neste sentido, em trabalho realizado por Furlan *et al.*, (2016) em seu grupo de pesquisa, foi realizada a análise técnico econômica da produção de AS pelo processo descrito por (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013a) que utiliza a rota biotecnológica para produção do AS a partir da cana-de-açúcar. Uma abordagem muito semelhante à proposta pelo presente trabalho para produção do ccMA. Porém, a ACV deste processo e sua comparação com outras rotas de produção ainda não foi explorada e se torna de grande importância considerando o cenário brasileiro.

Portanto, foram selecionados diferentes cenários da literatura para a realização de um estudo comparativo dos impactos ambientais a partir da ACV. São eles: (i) o processo 1G a

partir da cana-de-açúcar estudado por Furlan, *et al.* (2016); (ii) a rota química a partir do anidrido maleico (PINAZO *et al.*, 2015); (iii) o processo de primeira geração (1G) implementado pela Myriant a partir de açúcar proveniente de sementes de sorgo (MOUSSA; ELKAMEL; YOUNG, 2016); (iv) o processo de segunda geração (2G) proposto por (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018).

#### 4.3.1.1. Cenário I

As rotas biotecnológicas apresentam grande variabilidade de processo por conta da gama de fontes de carbono e microrganismos disponíveis. No panorama brasileiro, a cana-de-açúcar tem grande disponibilidade, pois o país é o maior produtor mundial dessa biomassa. Dentro desse cenário, o uso do açúcar proveniente da cana-de-açúcar para produção de compostos como o AS pode ser extremamente vantajoso, devido ao elevado valor quando comparado a outros produtos da cana e a grande demanda por processos sustentáveis no contexto mundial atual. O processo modelado e simulado por (FURLAN *et al.*, 2016) (Figura 16), abordou a produção do AS no contexto brasileiro, utilizando uma rota biotecnológica baseada na fermentação da sacarose obtida da cana por uma cepa recombinante de *Saccharomyces cerevisiae*, levando em conta todo o processo produtivo e realizando simulações técnico-econômicas.

A partir da simulação do processo no software EMSO, foi possível estabelecer um inventário para realização da análise de ciclo de vida, com valores de *input* e *output*, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Inventário da produção de 1kg de ácido succínico a partir de cana-de-açúcar.

<i>Input</i>			<i>Output</i>		
Água	1,52E+02	kg	Ácido succínico	1,00E+00	kg
Sacarose	1,51E+00	kg	Glicerol	4,40E-02	kg
Hidróxido de sódio	1,50E-02	kg	Etanol	4,20E-03	kg
Amônia	1,51E-02	kg	Acetato de Sódio	3,00E+06	kg
Zeólita	4,30E-04	kg	Ácido pirúvico	2,77E-04	kg
Eletricidade	1,18E+00	kWh			
Calor	43,4	MJ			
Ar	57,458	kg			

Fonte: Elaborada pelo autor.

A reutilização da zeólita a partir da calcinação reduz o volume utilizado para o funcionamento do processo ao longo do ano, porém, aumenta o gasto energético, já que durante a calcinação, ar à elevadas temperaturas é injetado na coluna de adsorção. O inventário considera um volume fixo de zeólita e a energia gasta para sua calcinação baseada em um ano de operação.

Levando em conta o panorama brasileiro para geração de energia, a Tabela 6 apresenta os inventários utilizados para inserção do processo no SimaPRO.

Para a realização de uma análise de sensibilidade, o processo foi dividido em três etapas: O *upstream*, que considera a obtenção da glicose utilizada no processo; A fermentação, que considera apenas a etapa fermentativa; e o *downstream*, que considera toda a etapa de purificação do AS após o processo fermentativo.

O inventário referente a obtenção da sacarose foi adaptado de Ocampo Batlle *et al.* (2021), e considera a obtenção da cana de açúcar na região sudeste do país, o transporte com uma distância estipulada de 30 km, e no local de processamento, as etapas de lavagem e moagem. Resultando em um caldo com cerca de 18% de sacarose.

Tabela 6 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo de primeira geração.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Água	Water, deionised {RoW}  water production, deionised   APOS, U
Sacarose	OCAMPO BATLLE et al. (2021)
Hidróxido de sódio	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   Cut-off, U
Amônia	Ammonia, anhydrous, liquid {RoW}  market for ammonia, anhydrous, liquid   Cut-off, U
Eletricidade	Electricity, high voltage {BR-South-eastern grid}  treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal   Cut-off, U
Calor	Heat, district or industrial, other than natural gas {BR-Southern grid}  treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal   Cut-off, U
Zeólita	Zeolite, powder {GLO}  market for   Cut-off, U

Fonte: Elaborada pelo autor.

Baseado nos dados de entrada e saída de cada equipamento através da realização da simulação no EMSO, junto de informações retiradas de (FURLAN *et al.*, 2016) e (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013a), foi possível estabelecer um inventário para cada uma das etapas do processo, possibilitando a análise individual das etapas e a sua contribuição aos impactos do processo geral. A Tabela 7 apresenta os três inventários.

Os impactos referentes ao cultivo e processamento da cana-de-açúcar até a obtenção da glicose são considerados através da adição do inventario correspondente, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Inventários das três etapas para o processo de primeira geração de fabricação do ácido succínico.

<b>Componente</b>	<b><i>Upstream</i></b>	<b>Fermentação</b>	<b><i>Downstream</i></b>
Ar (kg)	-	2,247	55,220
Água (kg)	9,090	97,810	45,150
Glicose (kg)	1,510	-	-
Hidróxido de sódio (kg)	-	-	0,015
Amônia (kg)	-	0,015	-
Zeólita (kg)	-	-	-
Eletricidade (kWh)	-	1,130	-
Calor (MJ)	-	-	43,400

Fonte: Elaborada pelo autor.

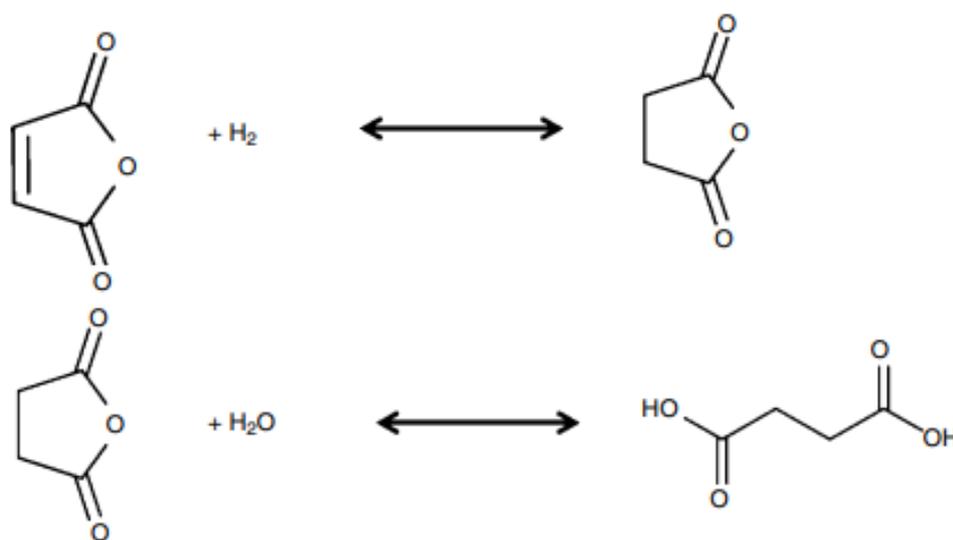
#### **4.3.1.2.Cenário II**

A rota química de produção do AS é baseada na hidrogenação catalítica do anidrido maleico, composto de origem fóssil. O processo consiste na exposição do anidrido maleico em fase líquida, entre 120 e 180 °C, na presença de catalisadores compostos por níquel e paládio, formando o anidrido succínico. Devido às impurezas, o anidrido succínico é dissolvido em água quente e passa por processos de filtração, cristalização e secagem, obtendo, por fim, o AS (PINAZO *et al.*, 2015), como mostrado na Figura 18.

O estudo realizado por Pinazo *et al.*, (2015), visou estabelecer uma comparação entre duas rotas de produção do AS, o processo Myriant e o processo Reverdia, em comparação com

a rota química de produção a partir do anidrido maleico. O estudo aborda eficiência energética volume de energia total utilizado, além de questões sobre os custos. A partir dos dados levantados para realização do trabalho, foi possível estabelecer um inventário para produção do AS a partir da rota química, como apresentado na Tabela 8.

Figura 17 – Hidrogenação do anidrido maleico em anidrido succínico seguido da hidratação para ácido succínico.



Fonte: (SMIDT *et al.*, 2015).

Tabela 8 - Inventário da produção de ácido succínico a partir da rota química.

<i>Input</i>		<i>Output</i>	
Anidrido Maleico	8,90E-01 kg	Ácido succínico	1,00E+00 kg
Hidrogênio	2,54E-01 kg	Resíduos	3,19E-01 kg
Água	3,05E-01 kg		
Nitrogênio	7,29E-02 kg		
Catalizador de paládio	1,00E-05 kg		
Gás Natural	1,02E-01 kg		
Eletricidade	3,56E-01 kWh		

Fonte: Pinazo *et al.*, 2015.

Para inserção do processo no SimaPRO® foram utilizados inventários disponíveis no *software*, como o *Ecoinvent 3*, considerando, quando possível, o mercado brasileiro. Os inventários utilizados para inserção do processo são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV da produção de ácido succínico pela rota química adotada no presente trabalho.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Anidrido Maleico	Maleic Anhydride {BR}  production by catalytic oxidation of benzene
Hidrogênio	Hydrogen, gaseous {BR}  hydrogen production, gaseous, petroleum refinery operation   Cut-off, U
Água	Water, unspecified natural origin, BR-Southern grid
Nitrogênio	Nitrogen, liquid {RoW}  market for   Cut-off, U
Catalizador de paládio	Metal catalyst for catalytic converter {GLO}  market for metal catalyst for catalytic converter   Cut-off, U
Gás Natural	Natural gas, combusted in industrial boiler/m3/RNA
Eletricidade	Electricity, medium voltage {BR-Southern grid}  market for electricity, medium voltage   Cut-off, U
Calor	Heat, district or industrial, natural gas {GLO}  market group for   Cut-off, U
Resíduos	Dados do Ecoinvent para emissões para o ar, água e resíduos finais

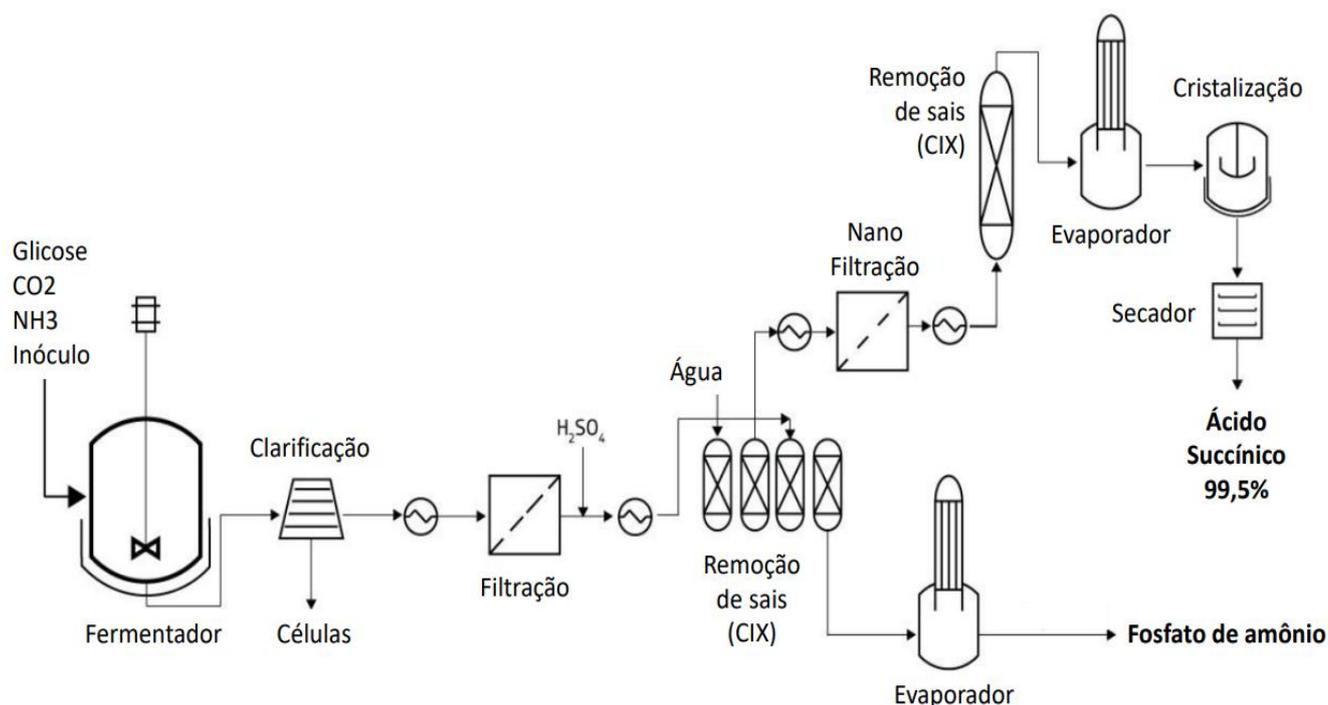
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.1.3.Cenário III

O processo Myriant utiliza o açúcar obtido a partir das sementes de sorgo, através de um processo que utiliza *E. coli* em um fermentador para a produção de AS. Seguido de diversas etapas de *downstream* como clarificação, filtração, extração iônica, evaporação e cristalização, como mostrado na Figura 19. O processo apresenta dois produtos, o AS com teor de pureza de 99,5% e o fosfato de amônio, gerado após a etapa de remoção de sais e posterior evaporação, que pode ser utilizado como fertilizante no cultivo das sementes de sorgo.

Moussa, *et al.* (2016), realizaram uma avaliação do desempenho energético da produção do AS a partir de rotas biotecnológicas. Como base para o desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizado o material disponibilizado pela Myriant, sobre uma planta industrial de produção de AS localizada nos EUA. A partir dos dados levantados foi possível definir um inventário para realização da ACV do processo, incluindo *inputs*, *outputs* e emissões geradas. O inventário pode ser visualizado na Tabela 10.

Figura 18 – Fluxograma do processo de primeira geração (1G) implementado pela Myriant para produção de ácido succínico a partir de açúcar proveniente de sementes de sorgo.



Fonte: Adaptada de Moussa, *et al.*, 2016.

Tabela 10 – Inventário do processo de produção de AS através do processo Myriant.

<b>Input</b>		<b>Emissões para o ar</b>	
Grãos de Sorgo	1,66 kg	Compostos orgânicos voláteis	2,00E-03 kg
Glicose	0,013 kg	Monóxido de carbono	1,50E-02 kg
Água de processo	1,67 kg	Óxido de nitrogênio	5,00E-03 kg
Água de resfriamento	1,29 m <sup>3</sup>	Partículas	1,00E-03 kg
Água ultrapura	25,3 kg	Amônia	1,72E-04 kg
Eletricidade	2,67 kWh	Lead	5,20E-06 kg
Gás natural para vapor	14,77 MJ	Ácido sulfúrico	8,06E-05 kg
Amônia líquida	0,41 kg	Água para tratamento	1,10E-02 m <sup>3</sup>
<b>Output</b>		Células	8,20E-01 kg
Sulfato de amônio	1,49 kg	Resíduo do sorgo	3,95E-01 kg
Ácido succínico	1 kg		

Fonte: Moussa, *et al.*, 2016.

Com o inventário definido para o processo, foram inseridos os dados no SimaPRO a partir das bibliotecas Ecoinvent disponibilizadas pelo programa. Utilizando a alocação em

100% no AS, pois o sulfato de amônio produzido pode ser reutilizado no processo de plantio do sorgo. A Tabela 11 apresenta os inventários utilizados na simulação.

Tabela 11 – Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo Myriant.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Semente de sorgo	Grain sorghum, at farm
Glicose	Glucose {GLO}  market for glucose   Cut-off, U
Água de processo	Water, decarbonised {BR}  market for water, decarbonised   Cut-off, U
Água de resfriamento	Water, unspecified natural origin, BR-Southern grid
Água ultrapura	Water, ultrapure {RoW}  market for water, ultrapure   Cut-off, U
Eletricidade	Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid}  market for electricity, medium voltage   Cut-off, U
Vapor	Heat, from steam, in chemical industry {RoW}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   Cut-off, U
Amônia líquida	Ammonia, anhydrous, liquid {RoW}  market for ammonia, anhydrous, liquid   Cut-off, U
Compostos orgânicos voláteis	
Monóxido de carbono	Dados do Ecoinvent para emissões para o ar, água e resíduos finais
Óxidos de nitrogênio	
Partículas	
Amônia	

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.1.4. Cenário IV

Para garantir o melhor aproveitamento da biomassa, processos 2G possibilitam a utilização de resíduos e subprodutos de processos 1G como substrato. O bagaço da cana-de-açúcar ou até mesmo resíduos da indústria alimentícia podem suprir a demanda por carbono de processos fermentativos, após passarem por pré-tratamentos. Devido à falta de trabalhos que abordem a produção do AS a partir do bagaço da cana-de-açúcar, um processo com maior aplicabilidade dentro do contexto brasileiro, o cenário IV compreende um inventário que utiliza o resíduo da maçã, fruta amplamente utilizada na fabricação de sucos e com baixo valor comercial no mercado brasileiro (SPINELLI, 2013).

O estudo realizado por (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018) abordou a produção de AS a partir da polpa da maçã, resíduo gerado da produção de cidra e de suco. O processo utiliza de pré-tratamentos como a secagem, seguidos da fermentação e um complexo processo de

purificação que utiliza de etapas de centrifugação, ultrafiltração, extração reativa, destilação a vácuo e cristalização, obtendo o AS com grau de pureza superior a 99,5%. O fluxograma do processo pode ser visualizado na Figura 20. O trabalho realiza uma análise ambiental do processo, que difere do presente trabalho por conta da metodologia utilizada, variando diversos parâmetros como a produção de enzimas, as condições para extração do AS e a recuperação dos solventes orgânicos recuperados. A partir dos dados levantados por (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2018), foi possível definir o inventário para o processo 2G apresentado na Tabela 12. A Tabela 13 apresenta os inventários utilizados para inserção do processo no SimaPRO.

Tabela 12 – Inventário da produção de AS a partir da rota de segunda geração.

<i>Input</i>			<i>Output</i>		
Gás natural liquefeito	kg	3,12E-01	Ácido succínico	kg	1
Eletricidade	hWh	7,87E-02	Água residual	kg	0,024136
Água	kg	2,29E-02	Resíduo sólido	kg	0,884772
Dióxido de carbono	kg	1,25E-02	<b>Emissões</b>		
Químicos inorgânicos	kg	2,50E-01	Metano	kg	3,56E-05
Químicos orgânicos	kg	4,70E-02	Monóxido de carbono	kg	0,000533
Glicose	kg	5,93E-02	Etanol	kg	2,68E-06
Cloreto de sódio	kg	2,51E-01	Dióxido de nitrogênio	kg	8,89E-06
Extrato de levedura	kg	3,91E-01	Partículas	kg	1,78E-06
Liquor do milho	kg	1,48E-02	NOx	kg	0,000356
Cloreto de Sódio	kg	2,51E-02	Dióxido de enxofre	kg	9,79E-06
Enzima celulase	kg	1,35E-02			
Ácido Sulfúrico	kg	8,31E-01			

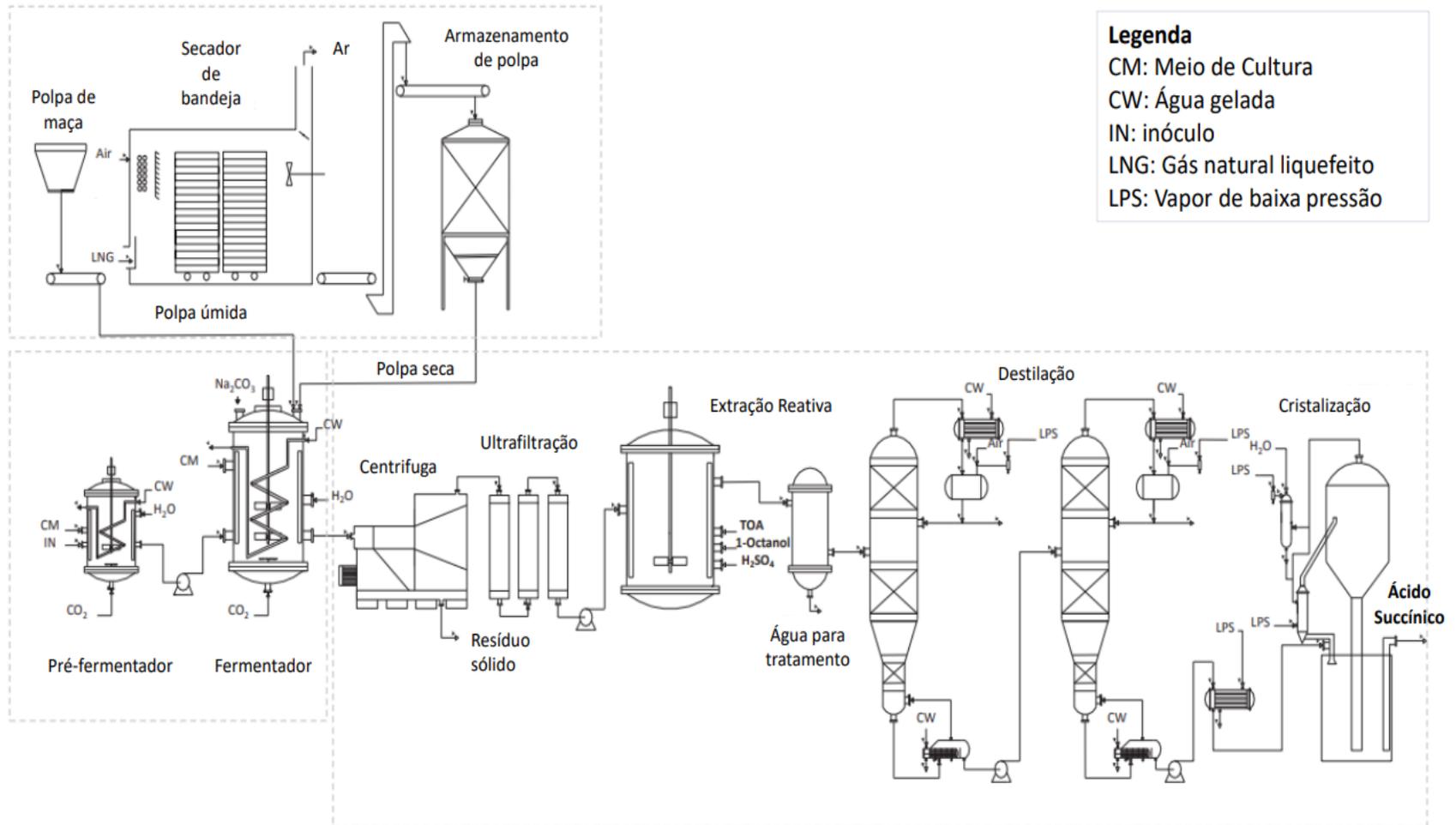
Fonte: Adaptada de González-García *et al.*, 2018.

Tabela 13 - Inventários utilizados no SimaPRO para ACV do processo 2G de produção de ácido succínico.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Água	Tap water {BR}  market for tap water   Cut-off, U
Eletricidade	Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid}  market for electricity, medium voltage   Cut-off, U
Glicose	Glucose {GLO}  market for glucose   Cut-off, U
Extrato de Levedura	Dummy_Yeast paste, from whey, at fermentation/kg/RNA
Liquor de milho	Corn steep liquor/kg/RNA
Químicos inorgânicos	Chemical, inorganic {GLO}  market for chemical, inorganic   Cut-off, U
Dióxido de carbono	Carbon dioxide, in chemical industry {GLO}  market for carbon dioxide, in chemical industry   Cut-off, U
Cloreto de sódio	Sodium chloride, powder {GLO}  market for   Cut-off, U
Enzima celulase	Enzymes {GLO}  market for enzymes   Cut-off, U
Ácido sulfurico	Sulfuric acid {RoW}  market for sulfuric acid   Cut-off, U
Gás Natural Liquefeito	Natural gas liquids {GLO}  market for   Cut-off, U
Químicos orgânicos	Chemical, organic {GLO}  market for   Cut-off, U

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Fluxograma do processo 2G proposto por González-García para produção de AS partir da polpa da maçã.



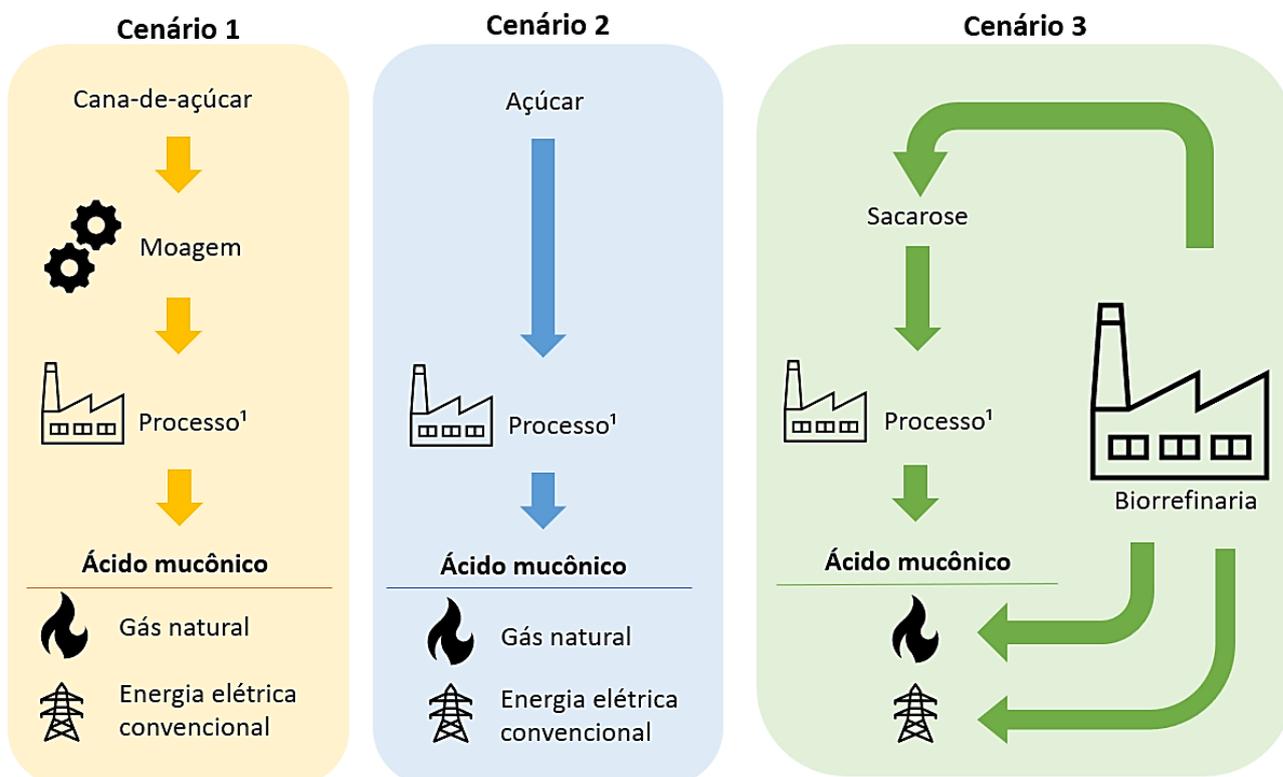
Fonte: Adaptada de González-García *et al.*, 2018.

### 4.3.2. Ácido Mucônico (ccMA)

A escassez de dados referentes a produção do ccMA, impossibilitou a criação de inventários de diferentes processos produtivos para a ACV. As bases de dados como Ecoinvent e até mesmo trabalhos publicados na literatura, não contam com nenhum processo produtivo de ccMA, o que impede um comparativo com sua rota química de produção.

Desta forma, a partir do processo desenvolvido para este trabalho, três cenários foram propostos (Figura 21), baseados no processo operando individualmente ou anexado a uma biorrefinaria. Para o processo anexado, o insumo utilizado foi a sacarose, obtida a partir da moagem da cana-de-açúcar, e as fontes de energia elétrica e calor correspondem as fontes disponíveis dentro da biorrefinaria, geradas a partir da queima do bagaço da cana. Para o processo operando individualmente, dois cenários foram propostos, sendo um deles utilizando açúcar comercial e um segundo com a sacarose obtida da moagem da cana-de-açúcar. Em ambos os cenários da planta independente, a fonte de energia é a rede elétrica local e a fonte de calor é a queima de gás natural. Todas as análises foram realizadas visando a produção do composto no cenário brasileiro.

Figura 20 - Cenários utilizados para análise de ciclo de vida da produção do ácido mucônico.



1. Processo: Esterilização > Fermentação > Centrifugação > Adsorção > Centrifugação > Filtração > Cristalização > Filtração > Secagem

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 14 apresenta o inventário de todos os compostos utilizados para a fabricação de 1kg de ccMA. A partir deste inventário, utilizando da base de dados do Ecoinvent, foram criados os três inventários que representam as diferentes configurações do processo.

Tabela 14 - Inventário da produção de 1kg de ácido cis,cis-mucônico.

<b>Input</b>	<b>Qtd</b>	<b>Unidade</b>
Sacarose	22,99	kg
Água	557,80	kg
Ácido Sulfúrico	3,98	kg
Extrato de levedura	0,13	kg
Fosfato de potássio	1,70	kg
Sulfato de amônio	1,14	kg
Cloreto de cálcio	0,05	kg
Sulfato de magnésio	0,91	kg
Solução de metais	5,75	kg
Carvão ativado	0,02	kg
Oxigênio	0,15	kg
Nitrogênio	0,58	kg
Eletricidade	20,94	kWh
Calor	63,75	kWh

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.2.1. Cenário 1

O cenário 1, considera o processo independente e conta com os inventários apresentados na Tabela 15. A sacarose é adaptada de (OCAMPO BATLLE *et al.*, 2021) e corresponde ao uso do caldo da cana, transportado e moído no local do processamento. A energia é fornecida pela concessionária local e o calor é obtido a partir da queima de gás natural. Os demais inventários foram retirados da base de dados do Ecoinvent.

Tabela 15 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA utilizando açúcar em sua planta independente.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Sacarose	OCAMPO BATLLE <i>et al.</i> (2021)
Ácido Sulfúrico	Sulfuric acid {RoW}  market for sulfuric acid   Cut-off, U
Extrato de levedura	
Fosfato de potássio	Sodium phosphate {RoW}  market for sodium phosphate   Cut-off, U
Sulfato de amônio	ammonium sulfate {RoW}  market for ammonium sulfate   Cut-off, U
Cloreto de cálcio	Calcium chloride {RoW}  market for calcium chloride   Cut-off, U
Sulfato de magnésio	Magnesium sulfate {GLO}  market for   Cut-off, U
Solução de metais	Chemical, inorganic {GLO}  market for chemicals, inorganic   Cut-off, U
Carvão ativado	Activated carbon, granular {GLO}  market for activated carbon, granular   Cut-off, U
Eletricidade	Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid}  market for electricity, medium voltage   Cut-off, U
Calor	Heat, district or industrial, natural gas {GLO}  market group for   Cut-off, U

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.2.2. Cenário 2

No segundo cenário, o processo atua de forma independente de modo que a sacarose é substituída pelo açúcar comercial. O inventário escolhido para o açúcar considera uma produção moderna, que utiliza da eletricidade e do calor gerados a partir da queima do bagaço, além de minimizar as necessidades de vapor e maximizar a produção de energia. O que condiz boa parte da indústria sucroalcooleira brasileira na região sudeste, que conta com os processos mais modernos do país (VANDENBERGHE *et al.*, 2022). Porém, por funcionar de forma independente, os inventários referentes a demanda por calor são provenientes do gás natural e a eletricidade é fornecida pela concessionária local. A Tabela 16 apresenta o inventário do cenário 2.

Tabela 16 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA utilizando açúcar em sua planta independente.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Sacarose	Sugar, from sugarcane {BR}  sugarcane processing, modern annexed plant   Cut-off, U
Ácido Sulfúrico	Sulfuric acid {RoW}  market for sulfuric acid   Cut-off, U
Extrato de levedura	
Fosfato de potássio	Sodium phosphate {RoW}  market for sodium phosphate   Cut-off, U
Sulfato de amônio	ammonium sulfate {RoW}  market for ammonium sulfate   Cut-off, U
Cloreto de cálcio	Calcium chloride {RoW}  market for calcium chloride   Cut-off, U
Sulfato de magnésio	Magnesium sulfate {GLO}  market for   Cut-off, U
Solução de metais	Chemical, inorganic {GLO}  market for chemicals, inorganic   Cut-off, U
Carvão ativado	Activated carbon, granular {GLO}  market for activated carbon, granular   Cut-off, U
Eletricidade	Electricity, medium voltage {BR-South-eastern grid}  market for electricity, medium voltage   Cut-off, U
Calor	Heat, district or industrial, natural gas {GLO}  market group for   Cut-off, U

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.3.2.3. Cenário 3

No terceiro cenário, a produção de ccAM está anexada a uma biorrefinaria e utiliza da sacarose. Sendo assim a eletricidade convencional foi substituída pela energia gerada a partir da queima do bagaço dentro de biorrefinarias, o que também acontece com o calor utilizado no processo. A Tabela 17 apresenta o inventário do cenário 3.

Tabela 17 - Inventários utilizados para ACV do processo de produção do ccMA em sua planta anexada.

<b>Componente</b>	<b>Inventário utilizado</b>
Sacarose	OCAMPO BATLLE <i>et al.</i> (2021)
Ácido Sulfúrico	Sulfuric acid {RoW}  market for sulfuric acid   Cut-off, U
Extrato de levedura	
Fosfato de potássio	Sodium phosphate {RoW}  market for sodium phosphate   Cut-off, U
Sulfato de amônio	ammonium sulfate {RoW}  market for ammonium sulfate   Cut-off, U
Cloreto de cálcio	Calcium chloride {RoW}  market for calcium chloride   Cut-off, U
Sulfato de magnésio	Magnesium sulfate {GLO}  market for   Cut-off, U
Solução de metais	Chemical, inorganic {GLO}  market for chemicals, inorganic   Cut-off, U
Carvão ativado	Activated carbon, granular {GLO}  market for activated carbon, granular   Cut-off, U
Eletricidade	electricity, high voltage {BR-South-eastern grid}  treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal   Cut-off, U
Calor	heat, district or industrial, other than natural gas {BR-Southern grid}  treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal   Cut-off, U

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5. RESULTADOS

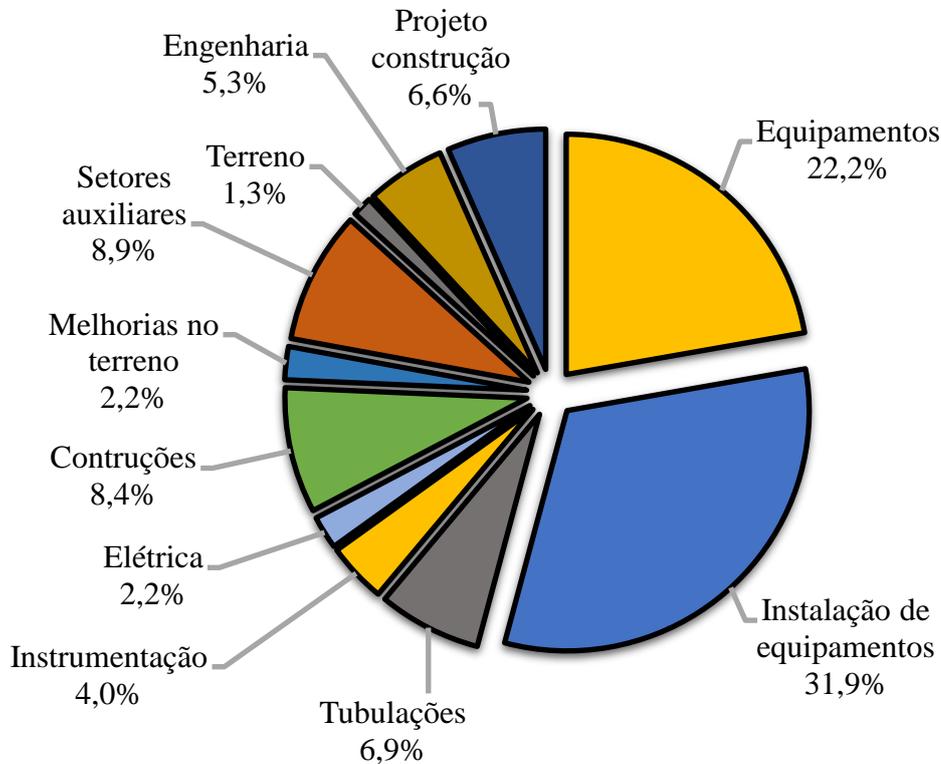
### 5.1. Ácido Succínico

O processo de produção do AS, estudado por Efe *et al.* (2013b) e Furlan *et al.* (2016), utiliza de uma rota biotecnológica tendo como fonte de carbono a sacarose da cana-de-açúcar. A simulação realizada por Furlan *et al.* (2016), foi cedida para que os dados pudessem ser atualizados e coletados para realização da análise ambiental. Porém, o trabalho já realiza uma análise técnico-econômica detalhada, portanto, os dados referentes a análise técnico-econômica apresentados a seguir são apenas uma atualização com intuito de estabelecer uma comparação com o processo de produção do ccMA.

O processo opera por 330 dias no ano, 24 horas por dia com uma alimentação do reator principal com 5736 kg/h de sacarose. Demanda de uma potência de 2805,9 kW em energia elétrica e 51478,8 kW em gás natural. Sendo capaz de produzir aproximadamente 30 mil toneladas de AS ao ano, a partir de 45 mil toneladas de sacarose.

Do ponto de vista econômico, o processo demanda de um investimento inicial de US\$ 154.149.000,00, sendo que US\$ 38.732.700,00 são referentes a aquisição de equipamentos. A Figura 22 apresenta as categorias e seus respectivos percentuais dentro do investimento inicial. O custo de operação anual fica em US\$ 59.009.000,00. O que gera um PMV de US\$ 3,06, bem próximo dos US\$ 2,94 que correspondem ao preço médio praticado no mercado mundial (IOANNIDOU *et al.*, 2022).

Figura 21 - Gráfico de pizza com categorias de custos para o investimento inicial e suas respectivas porcentagens <sup>(1)</sup>.



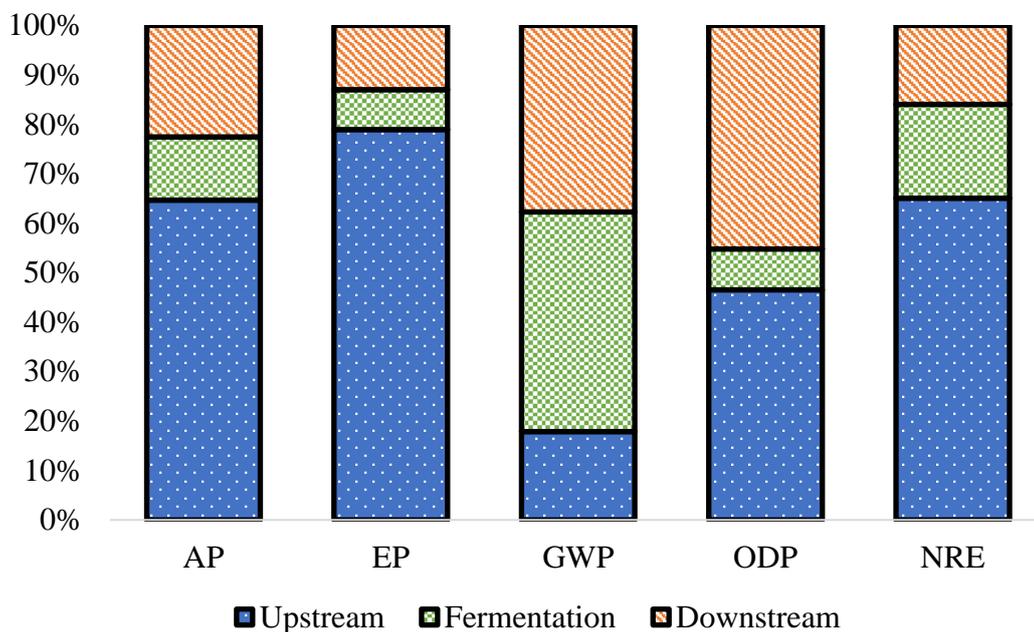
1. Dados gerados a partir da simulação de Furlan *et al.* (2016).

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.1.1. Análise ambiental

A produção 1G a partir da cana-de-açúcar teve seu processo simulado, permitindo o levantamento de diversas informações das três principais etapas do processo, o *upstream*, a fermentação e o *downstream*. A ACV de cada etapa foi realizada utilizando o SimaPRO e a metodologia ReCiPe *midpoint*, visando indicar qual das etapas tem maior contribuição nos impactos e merece maior atenção na busca por melhorias. A Figura 23, apresenta um comparativo da contribuição de cada etapa dentro dos impactos do processo global.

Figura 22 - Contribuição dos impactos referentes às etapas produtivas do AS no processo 1G a partir de cana-de-açúcar no cenário brasileiro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre as três etapas analisadas, fica evidente a maior colaboração do *upstream* nos impactos ambientais. Isto ocorre devido as etapas do plantio da cana, que contam com elevado uso de fertilizantes, material que é derivado do petróleo e conta com uma série de compostos minerais. Esses compostos contribuem para impactos como emissão de CO<sub>2</sub>, acidificação, esgotamento de recursos naturais não renováveis, eutrofização e prejuízos ao solo (WALLING; VANEECKHAUTE, 2020). O diesel utilizado tanto no maquinário da etapa agrícola, quanto no transporte também apresenta fortes contribuições nos impactos (LONGATI; CAVALETT; CRUZ, 2017). Dentro do processo fermentativo as maiores contribuições são referentes as uso da eletricidade, utilizada na alimentação de ar e na agitação do biorreator. Porém, apesar de não ser a etapa mais influente entre as categorias analisadas, a fermentação influencia diretamente nas etapas necessárias para a purificação, que tem forte influência. O processo de *downstream* apresenta contribuições nos impactos principalmente devido ao uso da energia utilizada por seus equipamentos e devido ao uso de ácido sulfúrico.

Melhorias na etapa fermentativa podem facilitar a etapa de purificação do composto. Estas melhorias podem ser baseadas na escolha da melhor fonte de carbono para condução do processo ou no desenvolvimento de plataformas microbianas otimizadas, que possam minimizar a necessidade de operações para a purificação do composto.

### 5.1.2. Comparativo ambiental

Após a análise individual da produção de AS pela rota 1G a partir da cana-de-açúcar, o processo com os dados globais de entrada e saída foi comparado com outras três rotas, a rota química a partir do anidrido maleico (PINAZO *et al.*, 2015), a rota biotecnológica 1G utilizada pela Myriant (MOUSSA; ELKAMEL; YOUNG, 2016) e a rota biotecnológica 2G utilizando o bagaço da maçã proposta por González-García *et al.* (2018). Os quatro inventários foram apresentados no item 4.2.1. Os processos foram inseridos no SimaPRO e analisados através da metodologia ReCiPe *midpoint*, possibilitando quantificar os impactos ambientais de cada processo.

A comparação entre o processo de produção de AS a partir de cana com os demais cenários estudados está apresentada na Tabela 18. Já a Figura 24 apresenta um comparativo relativo entre os 4 cenários de produção, considerando o valor máximo para cada impacto como 100%, comparando com os valores referentes aos outros processos.

A rota química apresentou os piores resultados em 3 das 5 categorias listadas, o que ocorre principalmente por conta do uso de substâncias derivadas do petróleo, como o anidrido maleico, e o uso de catalisadores a base de paládio. Toda sua cadeia produtiva dependente do petróleo, gerando níveis de emissão de CO<sub>2</sub> significativamente superiores aos demais cenários. Somado ao uso dos catalisadores, os impactos quanto a escassez de recursos naturais alcança 5 vezes o segundo pior cenário que corresponde ao processo 2G. Segundo (KUMAR; BASAK; JEON, 2020), o processo não é sustentável a longo prazo devido ao preço e disponibilidade do anidrido maleico, o que tende a piorar nos próximos anos com as iniciativas internacionais para redução do uso do petróleo.

Tabela 18 - Resultados de ACV para os quatro cenários da produção do AS.

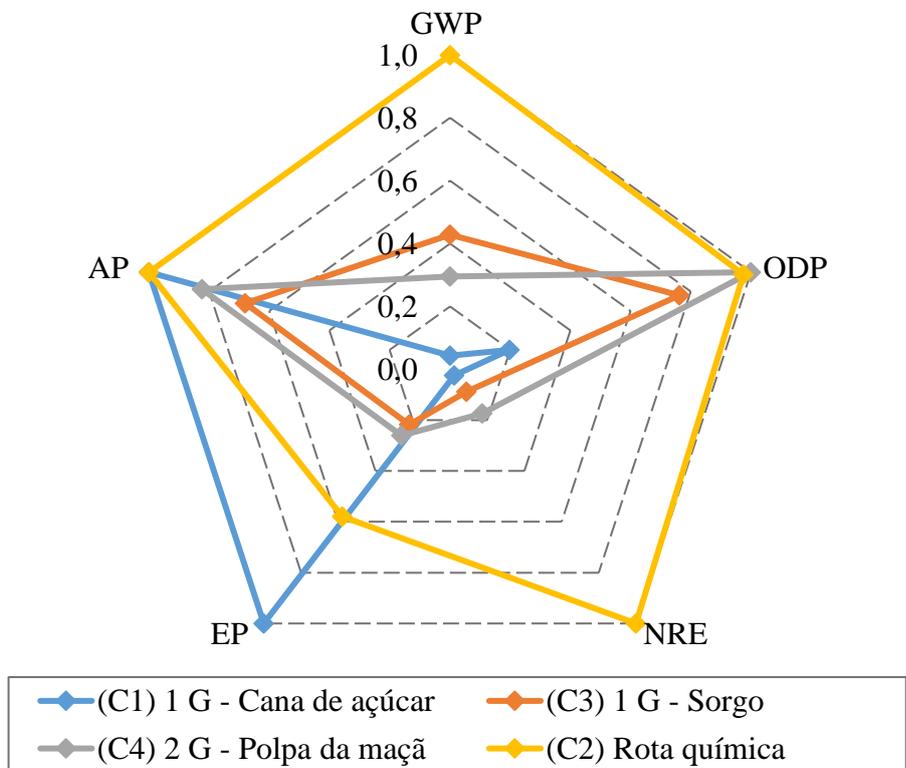
<b>Categoria</b>	<b>1 G - Cana de açúcar</b>	<b>1G - Sorgo</b>	<b>2G - Polpa da maçã</b>	<b>Rota química</b>
GWP	0,20	1,94	1,34	4,53
ODP (10 <sup>8</sup> )	3,17	12,20	16,00	15,60
NRE (10 <sup>1</sup> )	1,28	4,81	9,39	54,10
EP (10 <sup>3</sup> )	7,43	1,62	1,94	4,30
AP (10 <sup>2</sup> )	1,53	1,04	1,26	1,53

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre as rotas biotecnológicas, o processo 1G da cana-de-açúcar apresentou elevados impactos devido ao uso de ácido sulfúrico em sua purificação. O processo de 1G a partir do sorgo apresentou maiores índices de emissão de CO<sub>2</sub>. A escolha da matéria-prima apresenta forte influência no desempenho ambiental do processo. Entre os dois cenários de primeira geração analisados, a utilização da cana-de-açúcar se mostrou vantajosa, já que o plantio do sorgo requer de maiores quantidades de fertilizantes e pesticidas, o que desencadeia impactos em quase todas as categorias analisadas. Buscar por alternativas para o sorgo utilizado no processo podem reduzir os impactos gerados durante a etapa de cultivo.

No processo 2G, o uso de um resíduo de outro processo, a polpa da maçã, como fonte de substrato para a fermentação, elimina os impactos gerados pela produção dos frutos, já que a finalidade do plantio é para produção de cidra e de sucos. Os maiores contribuintes para os impactos ambientais estão associados as etapas de purificação do AS, que utiliza grande quantidade de sais inorgânicos e ácido sulfúrico. O desenvolvimento das etapas de *downstream*, visando a redução da complexidade e do uso de substâncias, pode facilitar na implementação do processo além de auxiliar na redução dos impactos ambientais.

Figura 23 – Gráfico comparativo entre os quatro cenários de produção do AS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, todos os cenários apresentam forte contribuição das etapas de purificação nos impactos ambientais, devido à complexidade das operações envolvidas e no elevado grau de pureza requerido para a comercialização do produto, que deve ser acima de 99,5% (FURLAN *et al.*, 2016). A escolha da biomassa deve ser avaliada, já que muitas vezes requer do uso de substâncias como fertilizantes e pesticidas que acarretam maiores impactos, como o caso do sorgo, além de influenciar nas condições da fermentação e nas operações necessárias para purificação. Neste sentido, buscar o aproveitamento integral da biomassa, mesclando processos 1G e 2G dentro do contexto de biorrefinaria pode ainda desencadear em menores impactos ambientais e tornar a produção de AS por rota biotecnológica mais vantajosa (ALONSO; RENDUELES; DÍAZ, 2015). O desenvolvimento de uma plataforma microbiana eficiente e seletiva pode auxiliar não só na viabilidade econômica do processo, que ainda não tem competitividade com a rota química (EFE; VAN DER WIELEN; STRAATHOF, 2013a), e simplificar processos de purificação reduzindo impactos e gastos energéticos. De toda forma, fica evidente a importância da substituição da rota química de produção de AS, sendo esta a rota mais prejudicial ambientalmente.

## **5.2. Ácido mucônico**

O objetivo da modelagem matemática e da simulação foi desenvolver um processo que possa replicar o que foi feito em laboratório por Wang *et al.* (2022). Com isso, as etapas utilizadas foram replicadas para processos industriais conforme descrito nos itens 4.1.2. A base para o dimensionamento do processo foi a alimentação do reator principal com 5736 kg/h de sacarose, o que também foi utilizado no processo de produção do AS, estipulado por Furlan *et al.* (2016).

A planta opera por 330 dias no ano, 24 horas por dia. Os reatores operam em processo de batelada alimentada, porém, foram dimensionados para fornecer uma corrente contínua de saída, o que possibilita um processo de purificação contínuo, produzindo 252 kg/h de ccMA. O processo requer de 6156 kW de potência elétrica para alimentação de todos os equipamentos e 13493 kW de calor fornecidos pela queima de gás natural, para gerar 13876 kg/h de vapor. Os equipamentos e suas respectivas dimensões e quantidades podem ser visualizadas no Apêndice III.

Para suprir a concentração inicial de 0,5 g/L de células dentro do reator principal, foi necessária a inclusão de um reator de propagação. Com tempo de reação de 10 horas, o reator

atinge uma concentração de 5 g/L de células, as quais são posteriormente direcionadas ao reator principal.

No reator principal, o tempo de residência é de 103 horas, o que acaba gerando a necessidade de um grande volume reacional, de 3527 m<sup>3</sup>. Para garantir o fornecimento contínuo de ccAM para as etapas de purificação, este volume foi dividido em 31 dornas que necessitam de 4971 kW de potência para uma agitação efetiva. O cálculo do número de dornas foi realizado baseado em Shcimidell et al., (1998), de modo que o processo conte com uma corrente de saída e entrada contínua.

O processo utiliza de carvão ativado na etapa de purificação, tornando necessária sua regeneração a partir de vapor a 400 °C, dentro de um forno com tempo de residência de 15 minutos. São utilizados 17255 kg de carvão ativado a cada 6 meses, de modo que o montante possa suprir o processo por 6 horas sem ser necessária a regeneração.

Além do carvão ativado, o processo de purificação também utiliza ácido sulfúrico para redução do pH durante a cristalização, fazendo necessário o consumo de aproximadamente 1000 kg/h de ácido 97%.

### **5.2.1. Análise técnica**

O processo apresentou um rendimento de reação de 9,44% em ccMA. Entre os subprodutos, o rendimento foi de 1,7% para o PCA e 0,8% para o etanol. O carbono presente na biomassa é direcionado principalmente para o CO<sub>2</sub> e para a levedura. Devido à baixa eficiência alcançada pelo processo de purificação, apenas 46,6% do ácido ccMA produzido no reator é recuperado, fazendo os 541 kg/h produzidos resultarem em 252 kg/h de ccAM purificado.

O baixo rendimento da reação, resulta em um elevado consumo de substrato, cerca de 30 kg, para produção de um 1 kg de ccMA. O que prejudica não só o desempenho econômico do processo como também os seus impactos ambientais, conforme será apresentado posteriormente. Porém, poucos trabalhos reportam maiores rendimentos quando utilizam apenas um açúcar como fonte de carbono para a reação. Existem casos onde moléculas orgânicas são convertidas em ccMA, de modo que o açúcar é utilizado apenas para a manutenção celular, como em trabalhos reportados por Vardon *et al.* (2016) que utiliza o benzeno e Sun *et al.* (2013) que utiliza o catecol. Porém estes compostos são de alto custo e difícil integração em biorrefinarias. Entre os trabalhos reportados que utilizam apenas açúcar,

os maiores rendimentos são encontrados em trabalhos como de Dell e Frost (1993) que atinge 14% utilizando a glicose como substrato.

Com objetivo de comparação e para demonstrar os possíveis efeitos do aumento do rendimento da reação, foram calculados coeficientes reacionais para rendimentos entre 10 e 50% para o ccMA, como abordado no item 4.1.2.1. A Tabela 19 apresenta os valores para cada rendimento.

Tabela 19 - Produção de ccMA em kg/h em função do rendimento da reação.

<b>Rendimento da reação</b>	9%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%
<b>Produção (kg/h)</b>	252,4	402,2	536,9	671,7	807,0	942,6	1078,7	1215,1	1352,2
<b>Aumento percentual</b>	-	59%	113%	166%	220%	273%	327%	381%	436%

Fonte: Elaborada pelo autor.

O baixo rendimento da recuperação ccMA durante a purificação reportada por Wang *et al.* (2022), ocorre em decorrência principal da etapa de cristalização, onde aproximadamente metade do ccMA em solução é precipitado, o que gera uma perda de processo significativa. Existem trabalhos na literatura que abordam resultados superiores, como de Vardon *et al.* (2016), que alcança uma recuperação de 76%. Porém, devido aos diferentes microrganismos e substratos utilizados, este valor não pôde ser adotado para o presente trabalho. A Tabela 20 apresenta o impacto na massa de ccMA produzida com o aumento da eficiência da cristalização entre 50 e 100%, mantendo a reação original com rendimento de 9%.

Tabela 20 - Produção de ccMA em kg/h em função da eficiência da cristalização.

<b>Eficiência da cristalização</b>	50%	60%	70%	80%	90%	100%
<b>Produção (kg/h)</b>	252,3	302,8	353,3	403,8	454,2	504,7
<b>Aumento percentual</b>	-	20%	40%	60%	80%	100%

Fonte: Elaborada pelo autor.

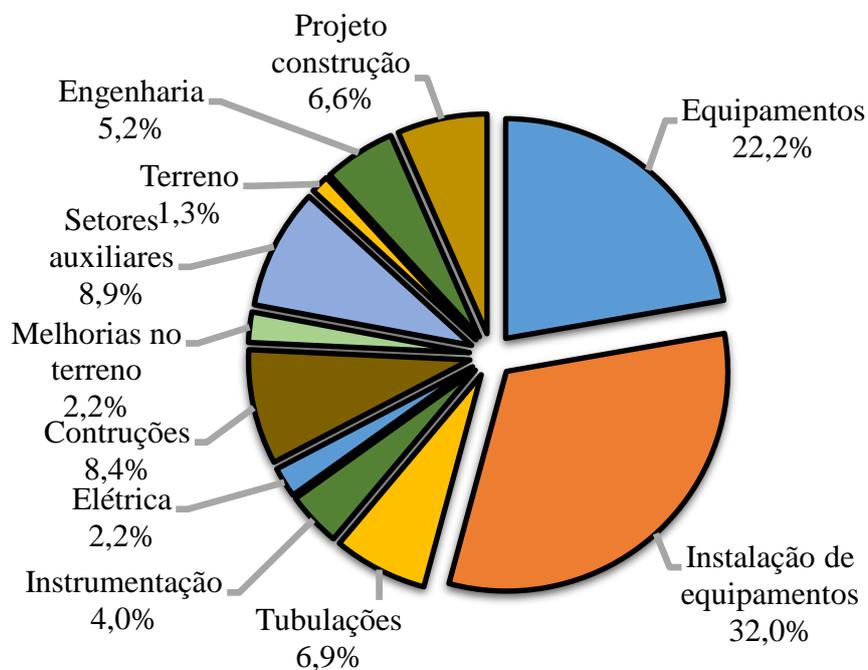
No restante do processo, melhorias pontuais como integração energética e melhores condições de operação, podem também auxiliar na obtenção de resultados com viabilidades

econômica e ambiental mais promissoras. Porém, seria necessário a realização de simulações mais robustas, focadas principalmente nessas melhorias.

### 5.2.2. Análise econômica

A partir da simulação da operação do processo, foi possível dimensionar os equipamentos utilizados, permitindo assim, atribuir valores para suas aquisições. O valor total de aquisições é de US\$ 21.351.400,00 e as instalações custam US\$ 30.697.500,00. Os valores individuais estão detalhados no Apêndice III. Os demais custos de investimento foram realizados de acordo com a modelagem econômica detalhada no Apêndice II. A partir dos dados gerados, o capital de investimento necessário para implementação da planta é de US\$ 114.486.000,00 distribuídos de acordo com o gráfico mostrado na Figura 25. A maior contribuição do investimento é referente aos equipamentos, que possuem elevado valor além de suas instalações. Logo após vem a construção dos setores auxiliares e a infraestrutura referente a área produtiva.

Figura 24 - Gráfico de pizza com categorias de custos para o investimento inicial e suas respectivas porcentagens.



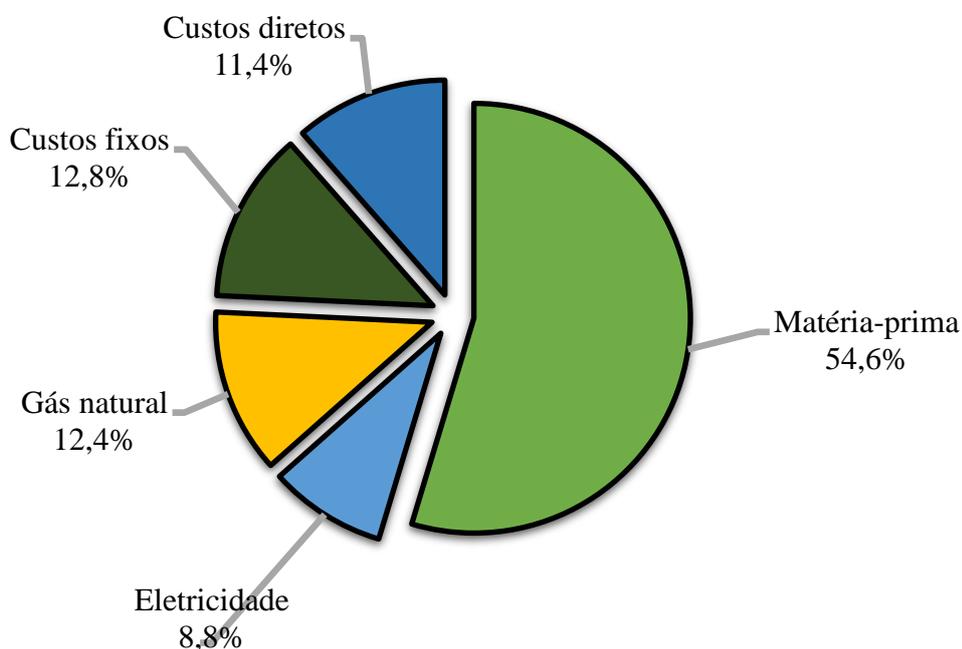
Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre as etapas do processo a maior contribuição fica para o processo de fermentação, com 53% dos gastos. O que ocorre devido ao elevado tempo de residência, de 103 horas, que torna necessária a utilização de grandes quantidades de dornas para que o processo forneça uma corrente contínua para a purificação.

Logo em seguida vem a purificação, com 44,8%, que demanda de diversos equipamentos de separação como centrifugas e filtros, além de um cristizador. O *upstream*, tem a menor contribuição, com apenas 2,2%, já que conta apenas com moedor de cana e o esterilizador.

Os custos de operação incluem todas as despesas relacionadas ao funcionamento de uma organização, como materiais, salário de colaboradores, logística, entre outras diversas necessidades. As contribuições de cada categoria são apresentadas na Figura 26.

Figura 25 - Gráfico de pizza com categorias de custos operacionais e suas respectivas porcentagens.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A maior contribuição é referente as matérias-primas, devido a quantidade demandada de sacarose e ao uso de sais e ácidos ao longo do processo. Seus custos são detalhados na Tabela 21.

Tabela 21 - Custos por unidade das matérias-primas utilizadas na fabricação do ccMA.

<b>Componente</b>	<b>Preço</b>	<b>Unidade</b>	<b>Referência</b>
<b>Açúcar</b>	0,48	US\$/kg	(CEPEA, 2022)
<b>Sacarose</b>	0,31	US\$/kg	(FURLAN et al., 2016)*
<b>Etanol</b>	0,96	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Ácido sulfúrico</b>	0,2	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Sulfato de potássio</b>	1,64	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Sulfato de amônio</b>	0,45	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Cloreto de cálcio</b>	1,96	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Sulfato de magnésio</b>	0,39	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Sais de metais</b>	0,75	US\$/kg	(COMEX STAT, 2022)
<b>Carvão ativado</b>	0,45	US\$/kg	(MUKHERJEE et al., 2022)
<b>Eletricidade</b>	0,07	US\$/kWh	(COMEX STAT, 2022)
<b>Gás Natural</b>	18,8	US\$/GJ	(COMEX STAT, 2022)

Valor atualizado para o ano de 2022 por meio do índice CEPCI.

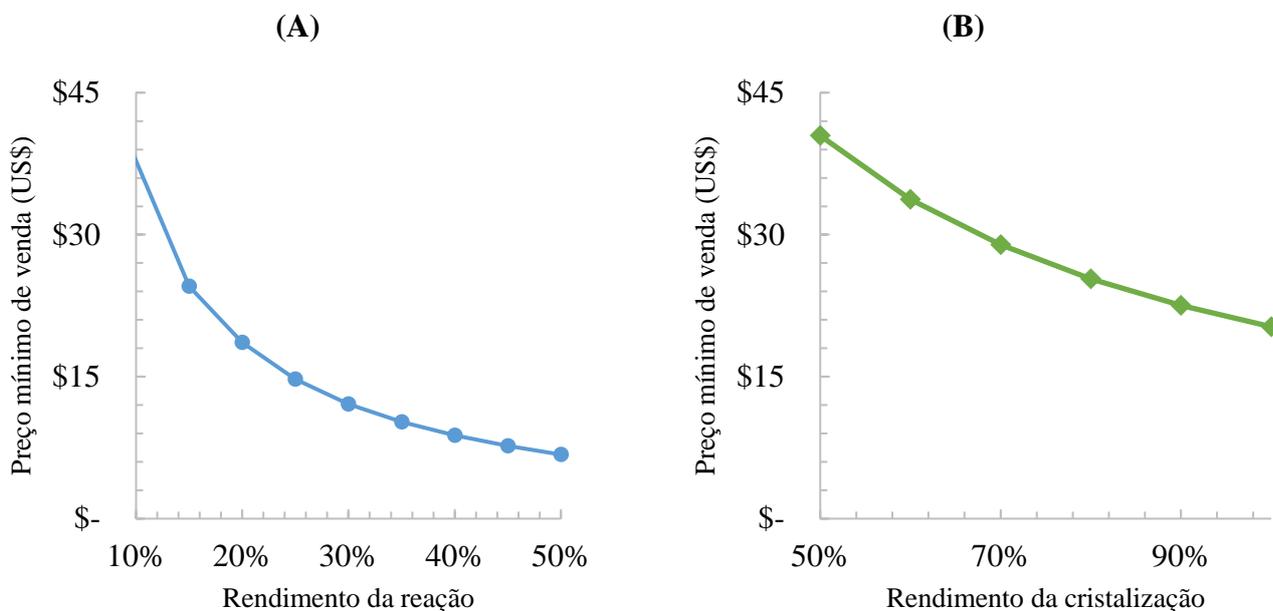
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com esta configuração, o PMV para o ccMA é de cerca de US\$ 45,80 o quilograma. Por se tratar de um produto cuja fabricação é restrita a pequenos grupos, não foi possível estabelecer uma cotação para o preço atual do ccMA, porém, o valor é bem acima de um de seus principais derivados, o Nylon-6,6, que nos Estados Unidos é vendido a US\$ 4,16/kg (PLASTEMART, 2022). O que evidencia a necessidade de redução do preço através de melhorias no processo biotecnológico.

Os pontos chave para um processo economicamente viável são principalmente os mesmos discutidos na análise técnica, o rendimento da reação e uma purificação mais eficiente. A forte influência do custo com matéria-prima representa a necessidade de um aumento na conversão, já que para cada quilograma de ccMA produzido são gastos 29,30 kg de sacarose, além de 1,7 kg de fosfato de potássio, 5 litros de ácido sulfúrico entre outros insumos. O aumento do rendimento acaba por diluir esse consumo em uma quantidade maior de produto, propiciando um preço mínimo menor. A Figura 27 (A) apresenta a relação entre o rendimento da reação e o preço mínimo do ccMA. O mesmo ocorre com o aumento da eficiência na purificação, com ênfase na cristalização. Determinar melhores condições de operação ou até mesmo equipamentos mais eficientes podem aumentar a recuperação o ccMA e

consequentemente aumentar sua produção, diminuindo o preço mínimo, como mostrado na Figura 27 (B).

Figura 26 - Relação do preço mínimo de venda do ccMA em função do: A – Rendimento da reação; B – Rendimento da cristalização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.2.3. Análise ambiental

A análise ambiental do processo corresponde ao cenário I, abordado no item 4.3.2.1. A partir da metodologia descrita anteriormente foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da ACV para produção de 1 kg de ccAM.

<b>GWP<sup>(1)</sup></b> <b>(kg CO<sub>2</sub> eq)</b>	<b>ODP</b> <b>(kg CFC11 eq)</b>	<b>NRE</b> <b>(kg Cu e Oil eq)</b>	<b>EP</b> <b>(kg de P e N eq)</b>	<b>AP</b> <b>(kg SO<sub>2</sub> eq)</b>
33,1255	0,0001	10,4100	0,0315	0,2974

1. GWP = Potencial de mudanças climáticas; ODP = Potencial de depleção da camada de ozônio; NRE = Esgotamento de recursos não renováveis; EP = Potencial de eutrofização; AP = Potencial de acidificação

Fonte: Elaborada pelo autor.

A principal contribuição para o GWP é o uso de sais inorgânicos que compõem o meio de manutenção dos microrganismos da fermentação e propagação. A vazão corresponde a 1400

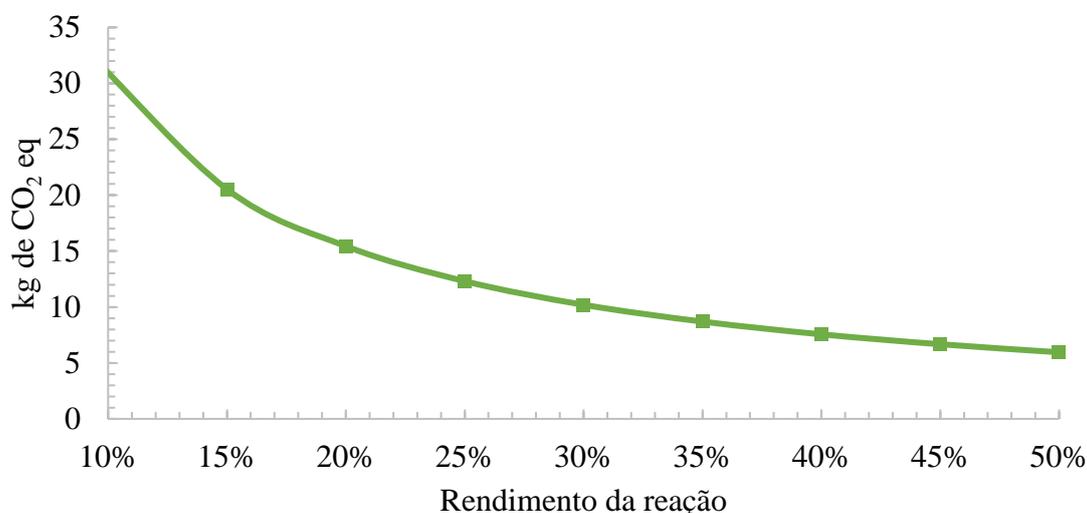
kg/h de uma solução composta por sais de diversos metais como ferro, zinco, magnésio, cálcio, que derivam de processos produtivos com grandes impactos ambientais. Os compostos inorgânicos utilizados no processo prejudicam também as outras categorias, com destaque para a NRE devido ao uso de recursos minerais.

O ácido sulfúrico apresenta forte contribuição na maioria das categorias, com destaque para o potencial de acidificação. O composto é utilizado em grande volume no processo de purificação e se mostra como um obstáculo para a sustentabilidade do processo. Processos que possam auxiliar na recuperação deste ácido, para ser utilizado novamente no processo, podem diminuir o consumo anual. Uma possibilidade é anexar uma planta SAR (*sulphuric acid recovery*), como descrita por Yeo e Foo (2019), ao processo, o que permite a obtenção de ácido sulfúrico 98% após uma série de processos.

O elevado uso de energia elétrica do processo também gera forte contribuição nas categorias de GWP e NRE. Mesmo com a matriz brasileira predominantemente renovável, os impactos associados a toda a cadeia produtiva até o momento do consumo da energia são elevados. Uma planta anexada a uma biorrefinaria poderia utilizar da energia gerada a partir da queima do bagaço e assim consequentemente diminuir os impactos associados ao seu consumo.

Adicionalmente ao apontado na análise técnico-econômica, o baixo rendimento da fermentação e da purificação interferem também nos impactos ambientais. Um processo com maiores rendimentos, produziria maiores quantidades de ccAM para uma mesma demanda de matéria-prima e de outras variáveis de processo, gerando menores impactos proporcionais a produção, como mostrado na Figura 28.

Figura 27 - Emissões de CO<sub>2</sub> do processo em função do rendimento em ácido mucônico da reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.2.4. Comparativo ambiental

Os cenários descritos no item 4.2.1 referem-se ao mesmo processo devido à escassez de dados na literatura para traçar comparativos com rotas alternativas. O cenário I representa o cenário base do estudo. O cenário II uma alternativa que utiliza do açúcar e possibilita que a planta esteja instalada em qualquer região do país, não dependendo do fornecimento de cana-de-açúcar, já que utiliza açúcar comercial. Já o cenário III representa a alternativa vinculada a uma biorrefinaria, que conta com melhorias no que diz respeito ao uso da energia e do calor do processo, além de ter disponível a sacarose que também é utilizada em outros processos dentro da planta. Sendo assim, as únicas variações entre os inventários compreendem o uso da matéria-prima e da energia do processo. A Tabela 23 apresenta os valores absolutos para a ACV dos cenários abordados na análise.

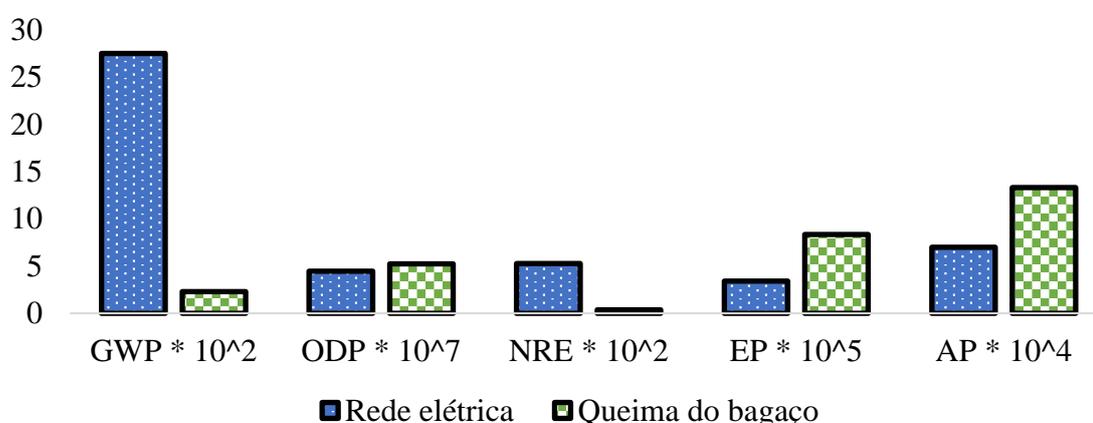
Tabela 23 - Resultados da ACV para cenários de produção do ccMA.

Cenário	GWP (10 <sup>-1</sup> )	ODP (10 <sup>-5</sup> )	NRE	EP (10 <sup>2</sup> )	AP (10 <sup>1</sup> )
Cana-de-açúcar independente	3,33	9,24	10,41	3,15	2,97
Açúcar independente	3,65	5,31	11,03	5,58	4,32
Cana-de-açúcar anexada	2,96	9,62	6,16	3,35	3,18

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostrado na Tabela 23, a planta independente que utiliza o açúcar apresenta os piores resultados em 3 das 5 categorias analisadas. O consumo do açúcar já processado acaba carregando uma série de impactos referentes a todas suas etapas de processamento, que envolvem elevado consumo energético. Além o açúcar, a energia elétrica local emite mais CO<sub>2</sub> do que a energia produzida a partir da queima do bagaço, como observado a partir de análises dos inventários disponíveis no SimaPRO, mostrados na Figura 29.

Figura 28 - Comparativo entre inventários da energia elétrica disponível no sudeste do Brasil com a energia gerada a partir da queima do bagaço em plantas de cogeração.

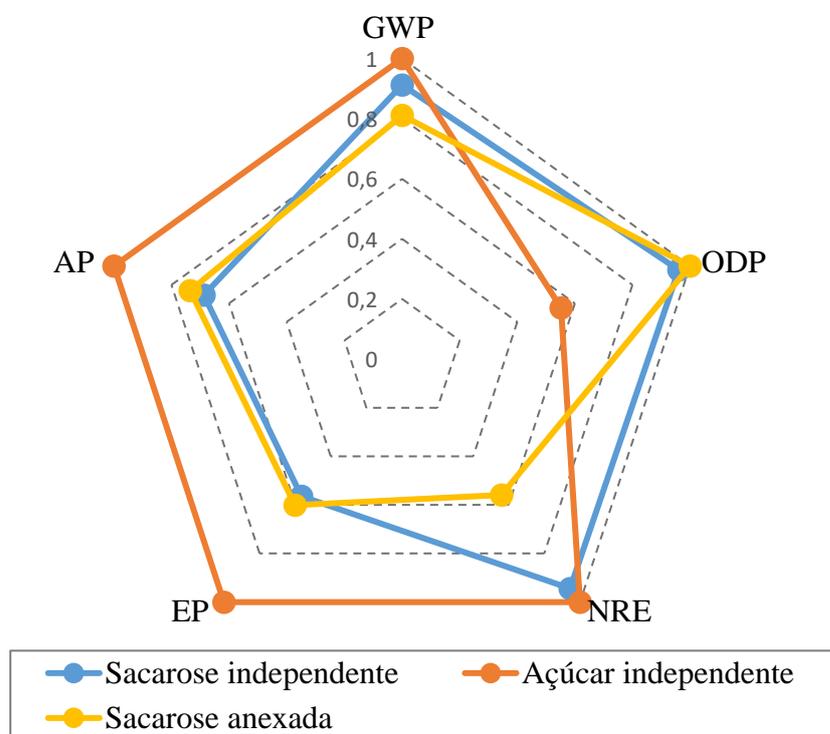


Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar da redução nas emissões geradas pela geração da energia a partir do bagaço, a alternativa apresenta piores resultados nas categorias de ODP, EP e AP. As diferenças são pequenas, mas derivam do uso da biomassa que tem impactos associados ao uso de fertilizantes em sua etapa de plantio. O caráter renovável da matriz brasileira acaba deixando as duas fontes bem próximas no que diz respeito aos impactos ambientais, porém, o mesmo não deve ser visualizado em países com a matriz predominantemente fóssil-dependente.

As plantas que utilizam a sacarose como substrato apresentam resultados semelhantes, como mostrado na Figura 30. A diferença é dada pela queima do bagaço para geração de vapor e energia no processo anexado, que polpa grande quantidade de gás natural que é utilizado no processo independente, diminuindo os impactos nas categorias de NRE e GWP. Nas categorias de AP, EP e ODP, os valores são próximos e suas diferenças correspondem aos impactos associados as duas diferentes fontes de energia elétrica, onde a queima do bagaço acaba por apresentar valores um pouco maiores do que a matriz energética nacional.

Figura 29 - Gráfico em radar dos impactos ambientais dos três cenários de produção do ccMA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Do ponto de vista energético, ambos os cenários apresentam consumos semelhantes já que utilizam dos mesmos equipamentos, com exceção da planta independente que utiliza a sacarose, que conta com moinho para produção do caldo da cana. Porém, as diferentes configurações podem propiciar melhorias de eficiência energética e auxiliar na redução de custos e impactos ambientais do processo. A planta anexada a biorrefinaria por exemplo, além de utilizar a energia gerada a partir da queima do bagaço, pode utilizar de integrações energéticas com correntes de outros processos para aquecer ou resfriar suas correntes. A planta independente que utiliza da sacarose, pode utilizar o bagaço para geração de vapor, onde seria possível reduzir o consumo de gás natural em até 70 % , considerando um poder calorífico inferior (PCI) de 7560 kJ/kg de bagaço, umidade de 50% em um boiler com 80% de eficiência (RENÓ *et al.*, 2011). Já a planta que utiliza o açúcar apresenta limitações quanto a melhorias de eficiência energética, concentradas apenas nas condições e equipamentos do próprio processo.

### 5.3. Comparativo entre os ácidos orgânicos estudados

#### 5.3.1. Comparativo técnico-econômico

O dimensionamento do processo de produção do ccMA foi baseado na entrada de substrato para o processo de produção do AS partir da cana-de-açúcar, no valor 5736 kg/h. Desta forma, a escala dos dois processos ficou muito próxima, incluído os custos de investimento e operação. A Tabela 24 apresenta um resumo dos resultados técnico-econômicos dos dois processos.

Tabela 24 – Comparação dos resultados técnico-econômicos dos processos produtivos independentes do ácido succínico e mucônico.

	<b>Ácido Succínico <sup>(1)</sup></b>	<b>Ácido mucônico</b>
<b>Produção anual (mil ton/ano)</b>	30	2
<b>Sacarose utilizada (mil ton/ano)</b>	45,4	58,6
<b>Eletricidade (GWh/ano)</b>	22,22	41,85
<b>Gás Natural (TJ/ano)</b>	1.467,76	384,70
<b>Custos com equipamentos (US\$)</b>	38.732.700,00	21.3511.400,00
<b>Capital de investimento (US\$)</b>	154.149.000,00	114.486.000,00
<b>Custo de operação anual (US\$)</b>	59.009.000,00	58.484.900,00
<b>Preço mínimo de venda (US\$)</b>	3,06	45,81

1. Dados gerados a partir da simulação de Furlan *et al.* (2016)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar de utilizarem da mesma base de alimentação de substrato do reator principal, o processo de produção do ccMA requer de uma etapa de propagação alimentada com sacarose, o que aumenta o montante quando comparado ao processo do AS. O processo de produção do AS não menciona a utilização de etapa de propagação.

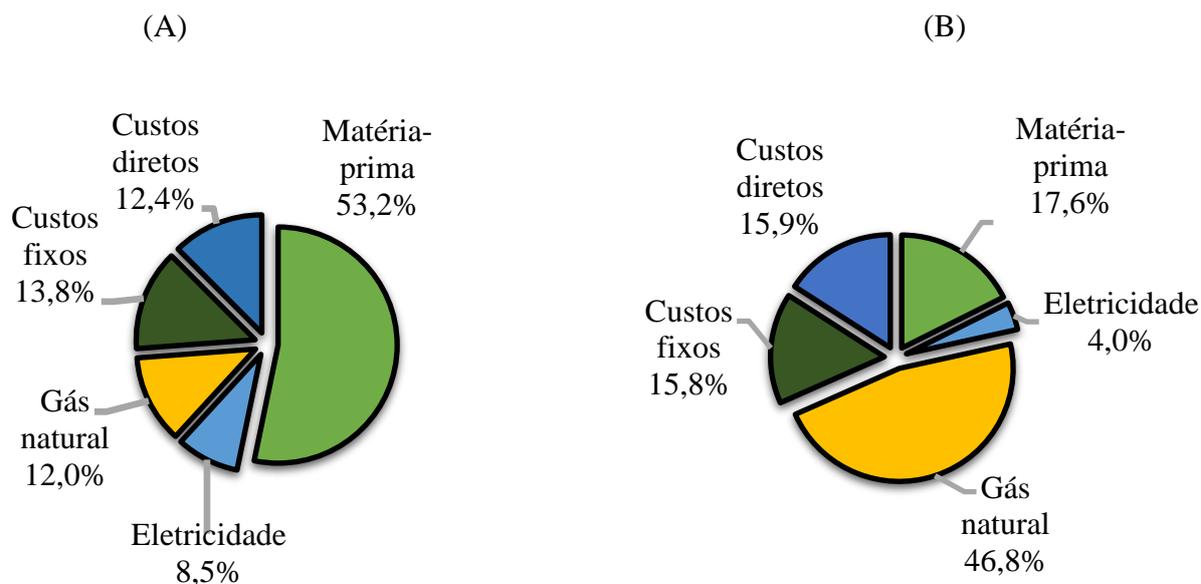
Devido aos diferentes rendimentos de reação, a produção anual do AS é cerca de 15 vezes maior do que do ccMA o que influencia diretamente em todos os resultados do processo, desde o PMV até mesmo em seus impactos ambientais.

O processo do ccMA demanda de maiores quantidades de energia, o que ocorre devido ao elevado uso de agitadores nas etapas de fermentação e adsorção com carvão ativado, além de duas centrifugas e filtros. Em relação ao calor, o processo do AS utiliza de uma quantidade de vapor maior do que o processo do ccMA, o que gera um gasto energético 3 vezes maior.

O investimento nos processos é semelhante, com valores um pouco maiores para o processo de produção do AS, devido principalmente ao uso de equipamentos mais complexos como colunas de adsorção, evaporadores e cristalizadores. O processo de produção do ccMA apresenta equipamentos mais simples, como tanques de agitação e centrifugas no lugar de colunas, secadores e um cristalizador de tanque agitado.

Nos custos com matéria-prima, o processo do ccMA apresenta valores mais expressivos, sendo US\$ 31.951.100,00 ao ano, contra os US\$ 10.355.400,00 do AS. Porém, com as despesas com utilidades e demais custos anuais, o processo do AS apresenta um custo operacional maior do que o processo do ccMA. A Figura 31 apresenta a distribuição dos custos operacionais dos dois processos.

Figura 30 - Distribuição dos custos operacionais dos processos de produção de: A – Ácido mucônico; B – Ácido Succínico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar das semelhanças quanto ao consumo energético e custos, quando trazemos os resultados para uma perspectiva em função da produção anual dos compostos, o cenário se torna bastante discrepante. Com uma produção anual de quase 30 mil toneladas o AS apresenta um consumo de 1,51 toneladas de sacarose para cada tonelada produzida, muito abaixo das 29,3 toneladas consumidas para o mesmo montante de ccMA. Quanto ao consumo energético, cada tonelada de AS requer de 0,74 MWh de eletricidade e 48,94 GJ de calor. Já o ccMA requer de 20,94 MWh de eletricidade e 192,49 GJ de calor. Toda essa diferença de consumo eleva o custo

operacional por tonelada produzida de ccMA, que fica em US\$ 30.039,74, contra US\$ 1.967,42 do AS.

Em ambos os processos, gerar calor a partir da queima do bagaço pode trazer reduções no custo operacional de produção, acarretando reduções em seu preço final. Se toda energia consumida pelo processo fosse obtida a partir da queima do bagaço, seria possível reduzir os custos operacionais em cerca de 47% para o AS e 12% para o ccMA, diminuindo o preço mínimo do produto em US\$ 0,92 e US\$ 3,69 respectivamente. Desta maneira, no contexto da biorrefinaria, dentre os dois ácidos estudados o AS é mais atrativo para integração à planta de cana do ponto de vista econômico, uma vez que possibilita aumentar o portfólio de produtos da biorrefinaria, produzindo quantidades substanciais do composto.

### 5.3.2. Comparativo ambiental

Do ponto de vista ambiental os dois processos apresentam resultados muito discrepantes. O baixo rendimento da produção do ccMA, assim como mencionado na ATE, concentra os impactos em uma quantidade pequena de ácido produzido, uma vez que a unidade funcional utilizada é 1 kg de ácido, o que torna seus impactos substancialmente maiores quando comparado ao processo do AS. A Tabela 25 apresenta um comparativo da ACV realizada para os dois ácidos.

Tabela 25 - Comparativo entre resultados de ACV para os processos de produção do ccMA e do AS.

<b>Processo</b>	<b>GWP<sup>(1)</sup></b>	<b>ODP</b>	<b>NRE</b>	<b>EP</b>	<b>AP</b>
ccMA	5,18E+01	9,24E-05	1,04E+01	3,15E-02	2,97E-01
AS	1,96E-01	3,17E-08	1,28E-01	7,43E-03	1,53E-02

1. GWP = Potencial de mudanças climáticas; ODP = Potencial de depleção da camada de ozônio; NRE = Esgotamento de recursos não renováveis; EP = Potencial de eutrofização; AP = Potencial de acidificação

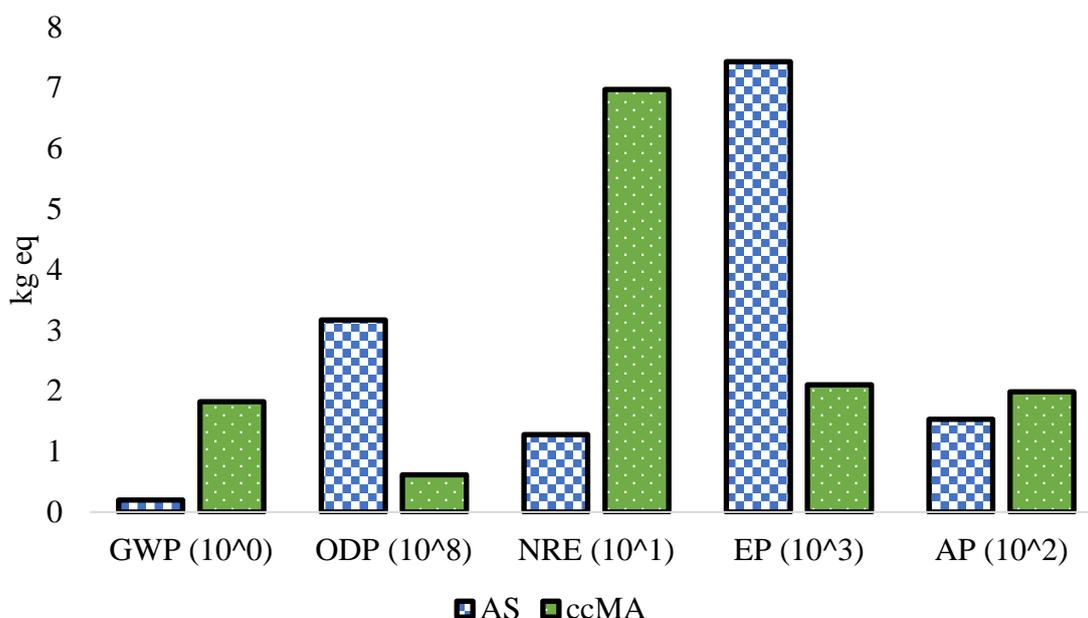
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores absolutos dos impactos dos dois processos tendem a ser próximos, já que ambos foram dimensionados para operar com a mesma quantidade de sacarose na alimentação do reator principal. As principais diferenças estão no consumo energético, onde o processo do AS exige de maiores quantidades de gás natural e conseqüentemente maiores impactos

associados à sua utilização. Já o processo de produção do ccMA requer de grandes quantidades de sais inorgânicos para manutenção do meio fermentativo, o que acarreta em elevados impactos associados a produção destas substâncias.

O aumento do rendimento da reação de produção do ccMA permitiria associar os impactos a maiores quantidades do produto e conseqüentemente diminuir seus valores. A Figura 32 apresenta um gráfico referente a um cenário hipotético, onde o rendimento da reação do ccMA atingiu o mesmo nível do que a produção do AS, de 66%, e o rendimento da purificação atingiu 95%. O que permite um comparativo entre os valores absolutos dos impactos de cada processo associados a uma mesma massa de produto produzida.

Figura 31 – Comparativo das categorias de impacto<sup>(1)</sup> entre a produção de ccMA e AS em um cenário hipotético onde o rendimento fermentativo dos dois processos é o mesmo.



1. GWP = Potencial de mudanças climáticas; ODP = Potencial de depleção da camada de ozônio; NRE = Esgotamento de recursos não renováveis; EP = Potencial de eutrofização; AP = Potencial de acidificação

Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico demonstra que mesmo em rendimentos proporcionais, o processo de produção do ccMA ainda apresenta piores resultados em 3 das 5 categorias. O que nos permite perceber que o enfoque na melhoria do processo não deve estar unicamente associado a melhoria do microrganismo, mas também em estabelecer condições e etapas de processo que possam minimizar os impactos associados. Entre estas melhorias podemos destacar processos de

purificação que demandem de um menor gasto energético, menor uso de produtos químicos como ácidos e matérias adsorventes, determinação de melhores condições de processo, escolha da matéria-prima mais adequada para a região onde o processo irá operar, entre outros pontos que podem ser a chave para não só melhorias de caráter ambiental, mas também diminuição de custos e aumento da eficiência geral do processo.

## 2. CONCLUSÕES

Nos últimos anos, estudos que visam a substituição de rotas químicas convencionais da produção de ácidos orgânicos por rotas biotecnológicas aumentou drasticamente. Porém, apesar dos esforços, em boa parte dos ácidos carboxílicos as rotas biotecnológicas ainda não apresentam competitividade com as rotas químicas por conta do custo associado aos processos.

O processo de produção do ccMA possui baixos indicadores, com um rendimento de cerca de 10% nas etapas de fermentação e 45% nas de purificação, o que acaba gerando baixas quantidades de produto em relação a matéria-prima alimentada. Estas limitações quanto ao rendimento prejudicam o processo em todos os quesitos da ATEA, pois acaba gerando um elevado PMV (US\$ 45,81) e fortes impactos ambientais, o que inviabiliza a implementação do processo em sua maturidade tecnológica atual.

O AS por outro lado, com sua maturidade tecnológica mais desenvolvida, apresentou PMV de US\$ 3,06, muito próximo ao valor de US\$ 2,94 encontrado no mercado internacional. Adicionalmente, o processo apresentou ótimos resultados ambientais, se destacando por minimizar a emissão de CO<sub>2</sub> além de diminuir o uso de recursos não renováveis, quando comparado a outras rotas produtivas.

As análises de ciclo de vida permitiram perceber a importância de desenvolver processos de purificação mais eficientes energeticamente, buscando também reduzir o uso de substâncias com elevado impactos associados, já que as contribuições associadas a etapa apresentaram grande contribuição na maioria dos cenários analisados.

Adicionalmente, o desenvolvimento de microrganismos mais eficientes pode ser a chave para processos mais rentáveis e enxutos, já que podem auxiliar não só no aumento da obtenção de um bioproduto como também em processos de *downstream* menos complexos, em consequência de maiores concentrações finais dos produtos, o que de fato atualmente é o foco da comunidade acadêmica no que diz respeito ao ccMA e ao AS.

### 3. REFERÊNCIAS

- AHN, J. H. et al. Formic acid as a secondary substrate for succinic acid production by metabolically engineered *Mannheimia succiniciproducens*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 114, n. 12, p. 2837–2847, 2017.
- ALONSO, S.; RENDUELES, M.; DÍAZ, M. Microbial production of specialty organic acids from renewable and waste materials. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 35, n. 4, p. 497–513, 2015.
- ALVARADO-MORALES, M. et al. Laminaria digitata as a potential carbon source for succinic acid and bioenergy production in a biorefinery perspective. **Algal Research**, v. 9, p. 126–132, 2015.
- ALVIM, J. C. et al. Biorefineries: concepts, classification, raw materials and products. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v. 1, n. 3, p. 61–77, 2014.
- BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2273–2282, nov. 2009.
- BANG, S. G. et al. Production of cis,cis-muconic acid from benzoic acid via microbial transformation. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 1, n. 1, p. 36–40, dez. 1996.
- BANG, S. G.; CHOI, C. Y. DO-stat fed-batch production of cis, cis-muconic acid from benzoic acid by *Pseudomonas putida* BM014. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 79, n. 4, p. 381–383, 1995.
- BARTON, N. et al. Enabling the valorization of guaiacol-based lignin: Integrated chemical and biochemical production of cis,cis-muconic acid using metabolically engineered *Amycolatopsis* sp ATCC 39116. **Metabolic Engineering**, v. 45, p. 200–210, 2018.
- BECHTHOLD, I. et al. Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. **Chemical Engineering & Technology**, v. 31, n. 5, p. 647–654, maio 2008.
- BECKER, J. et al. Top value platform chemicals: Bio-based production of organic acids. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 36, n. Figure 1, p. 168–175, 2015.
- BECKER, J. et al. Metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for the production of cis, cis-muconic acid from lignin. **Microbial Cell Factories**, v. 17, n. 1, p. 1–14, 2018.
- BENTLEY, G. J. et al. Engineering glucose metabolism for enhanced muconic acid production in *Pseudomonas putida* KT2440. **Metabolic Engineering**, v. 59, n. January, p. 64–75, 2020.
- BORGES, E. R. DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO BIOTECNOLÓGICO PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO POR *Actinobacillus succinogenes*. p. 226, 2011.
- BOWEN, C. H. et al. Engineering *Escherichia coli* for Conversion of Glucose to Medium-Chain  $\omega$ -Hydroxy Fatty Acids and  $\alpha,\omega$ -Dicarboxylic Acids. **ACS Synthetic Biology**, v. 5, n. 3, p. 200–206, 18 mar. 2016.

CEPEA. **INDICADOR DO AÇÚCAR CRISTAL BRANCO CEPEA/ESALQ - SÃO PAULO**. Desenvolvimento de Sites. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br>>. Acesso em: 18 jan. 2023.

CHAE, T. U. et al. Metabolic engineering for the production of dicarboxylic acids and diamines. **Metabolic Engineering**, v. 58, n. February, p. 2–16, 2020.

CHEN, X. et al. Production of succinic acid and lactic acid by *Corynebacterium crenatum* under anaerobic conditions. **Annals of Microbiology**, v. 63, n. 1, p. 39–44, 2013.

CHENG, Y.-T. et al. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 6, p. 1416–1419, 2012.

CHOI, K. R. et al. Systems Metabolic Engineering Strategies: Integrating Systems and Synthetic Biology with Metabolic Engineering. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 8, p. 817–837, ago. 2019a.

CHOI, S. et al. Recent advances in microbial production of cis,cis-muconic acid. **Biomolecules**, v. 10, n. 9, p. 1–14, 2020.

CHOI, S. S. et al. Cell Factory Design and Culture Process Optimization for Dehydroshikimate Biosynthesis in *Escherichia coli*. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, 2019b.

CLOMBURG, J. M. et al. Integrated engineering of  $\beta$ -oxidation reversal and  $\omega$ -oxidation pathways for the synthesis of medium chain  $\omega$ -functionalized carboxylic acids. **Metabolic Engineering**, v. 28, p. 202–212, 1 mar. 2015.

COK, B. et al. Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 1, p. 16–29, 2 jan. 2014.

COMEX STAT. **Exportação e Importação Geral**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral/65537>>. Acesso em: 18 jan. 2023.

COMEXSTAT. **COMEX STAT**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 18 out. 2021.

CORNILS, B.; LAPPE, P.; BY STAFF, U. Dicarboxylic Acids, Aliphatic. Em: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 1–18.

CORONA, A. et al. Life cycle assessment of adipic acid production from lignin. **Green Chemistry**, v. 20, n. 16, p. 3857–3866, 2018.

CURRAN, K. A. et al. Metabolic engineering of muconic acid production in *Saccharomyces cerevisiae*. **Metabolic Engineering**, v. 15, n. 1, p. 55–66, 2013.

DE VRIES, L. et al. Tailoring renewable materials via plant biotechnology. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 167, dez. 2021.

- DELL, K. A.; FROST, J. W. Identification and removal of impediments to biocatalytic synthesis of aromatics from D-glucose: rate-limiting enzymes in the common pathway of aromatic amino acid biosynthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 24, p. 11581–11589, dez. 1993.
- DENA (GERMAN ENERGY AGENCY). Feedstocks for the chemical industry. p. 2–3, 2019.
- DICKSON, R. et al. Sustainable bio-succinic acid production: superstructure optimization, techno-economic, and lifecycle assessment. **Energy and Environmental Science**, v. 14, n. 6, p. 3542–3558, 2021.
- EFE, Ç.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; STRAATHOF, A. J. J. Techno-economic analysis of succinic acid production using adsorption from fermentation medium. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, n. 13, p. 479–492, 2013a.
- EFE, Ç.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; STRAATHOF, A. J. J. Techno-economic analysis of succinic acid production using adsorption from fermentation medium. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 479–492, set. 2013b.
- FURLAN, F. F. et al. Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio)Process Systems Engineering Tools to Attain Process Target Values. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9865–9872, 2016.
- GOEDKOOPE, M. et al. ReCiPe 2008. **Potentials**, p. 1–44, 2009.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, S. et al. Exploring the production of bio-succinic acid from apple pomace using an environmental approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, n. June, p. 982–991, 2018.
- HAN, L. et al. Engineering catechol 1, 2-dioxygenase by design for improving the performance of the cis, cis-muconic acid synthetic pathway in Escherichia coli. **Scientific Reports**, v. 5, n. July, p. 1–11, 2015.
- HARRISON, R. G. et al. Bioprocess Design and Economics. Em: HARRISON, R. G. et al. (Eds.). **Bioseparations Science and Engineering**. [s.l.] Oxford University Press, 2015.
- HODGE, D. B. et al. Detoxification requirements for bioconversion of softwood dilute acid hydrolyzates to succinic acid. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, n. 5, p. 309–316, 2009.
- HORWITZ, A. A. et al. Efficient Multiplexed Integration of Synergistic Alleles and Metabolic Pathways in Yeasts via CRISPR-Cas. **Cell Systems**, v. 1, n. 1, p. 88–96, 2015.
- HUMPHREY, A. E. A critical review of hydrocarbon fermentations and their industrial utilization. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 9, n. 1, p. 3–24, jan. 1967.
- IOANNIDOU, S. M. et al. Techno-economic evaluation and life cycle assessment of a biorefinery using winery waste streams for the production of succinic acid and value-added co-products. **Bioresource Technology**, v. 348, p. 126295, mar. 2022.
- JIANG, M. et al. Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies. **Bioresource Technology**, v. 245, n. 30, p. 1710–1717, 2017.

KANEKO, A.; ISHII, Y.; KIRIMURA, K. High-yield production of cis,cis-muconic acid from catechol in aqueous solution by biocatalyst. **Chemistry Letters**, v. 40, n. 4, p. 381–383, 2011.

KHALIL, I. et al. Muconic acid isomers as platform chemicals and monomers in the biobased economy. **Green Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1517–1541, 2020.

KOHLSTEDT, M. et al. From lignin to nylon: Cascaded chemical and biochemical conversion using metabolically engineered *Pseudomonas putida*. **Metabolic Engineering**, v. 47, n. March, p. 279–293, 2018.

KUMAR, R.; BASAK, B.; JEON, B. H. Sustainable production and purification of succinic acid: A review of membrane-integrated green approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123954, 2020.

LEE, H. N. et al. *Corynebacterium* Cell Factory Design and Culture Process Optimization for Muconic Acid Biosynthesis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018.

LEE, P. et al. Isolation and characterization of a new succinic acid-producing bacterium, *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E, from bovine rumen. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 58, n. 5, p. 663–668, 2002.

LEE, P. C. et al. Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* using glycerol as a carbon source. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 72, n. 1, p. 41–48, 2001.

LI, Q. et al. Efficient decolorization and deproteinization using uniform polymer microspheres in the succinic acid biorefinery from bio-waste cotton (*Gossypium hirsutum* L.) stalks. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 604–609, 2013.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449–467, 2012.

LIN, H.; BENNETT, G. N.; SAN, K. Y. Fed-batch culture of a metabolically engineered *Escherichia coli* strain designed for high-level succinate production and yield under aerobic conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 90, n. 6, p. 775–779, 2005.

LIU, T. et al. Recombinant xylose-fermenting yeast construction for the co-production of ethanol and cis,cis-muconic acid from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology Reports**, v. 9, n. January, p. 100395, 2020.

LONGATI, A. A. **Implementação de unidade de processo para geração de energia empregando vinhaça e integração na biorrefinaria de produção de etanol**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos Centro, 2018.

LONGATI, A. A.; CAVALETT, O.; CRUZ, A. J. G. Life Cycle Assessment of vinasse biogas production in sugarcane biorefineries. Em: **Computer Aided Chemical Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 40p. 2017–2022.

MA, J. et al. Succinic acid production from sucrose and molasses by metabolically engineered *E. coli* using a cell surface display system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 91, p. 240–249, 2014a.

MA, J. et al. Succinic acid production from sucrose and molasses by metabolically engineered *E. coli* using a cell surface display system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 91, p. 240–249, out. 2014b.

MARIA ROHLES, C. et al. A bio-based route to the carbon-5 chemical glutaric acid and to bionylon-6,5 using metabolically engineered *Corynebacterium glutamicum*. **Green Chemistry**, v. 20, n. 20, p. 4662–4674, 2018.

MARTÍNEZ, C. I. P.; POVEDA, A. C. **Environment and Innovation Strategies to Promote Growth and Sustainability**. [s.l.: s.n.].

MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos. **Production**, v. 26, n. 1, p. 160–175, 2015.

MOUSSA, H. I.; ELKAMEL, A.; YOUNG, S. B. Assessing energy performance of bio-based succinic acid production using LCA. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 761–769, 2016.

MUKHERJEE, A. et al. Techno – Economic analysis of activated carbon production from spent coffee grounds: Comparative evaluation of different production routes. **Energy Conversion and Management: X**, v. 14, p. 100218, 1 maio 2022.

NA, D.; KIM, T. Y.; LEE, S. Y. Construction and optimization of synthetic pathways in metabolic engineering. **Current Opinion in Microbiology**, v. 13, n. 3, p. 363–370, jun. 2010.

NICOLAÏ, T. et al. In-situ muconic acid extraction reveals sugar consumption bottleneck in a xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae* strain. **Microbial Cell Factories**, v. 20, n. 1, p. 1–19, 2021.

NIU, W.; DRATHS, K. M.; FROST, J. W. Benzene-free synthesis of adipic acid. **Biotechnology Progress**, v. 18, n. 2, p. 201–211, 2002.

OCAMPO BATLLE, E. A. et al. Energy, economic, and environmental assessment of the integrated production of palm oil biodiesel and sugarcane ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 311, p. 127638, ago. 2021.

OLIVEIRA, B. C. **Complexidade em biorrefinarias**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2016.

PANDELL, A. J. Enzymic-like aromatic oxidations. Metal-catalyzed peracetic acid oxidation of phenol and catechol to cis,cis-muconic acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 41, n. 25, p. 3992–3996, 1 dez. 1976.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5th ed ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

PHIPSON, T. L. On the transformations of citric, butyric, and valerianic acids, with reference to the artificial production of succinic acid. v. 15, p. 141–142, 1862.

PINAZO, J. M. et al. Sustainability metrics for succinic acid production: A comparison between biomass-based and petrochemical routes. **Catalysis Today**, v. 239, p. 17–24, 2015.

PLASTEMART. **Prices of Nylon66, PA66.** Disponível em: <<http://www.plastemart.com/nylon-66-PA-66-pricelist/polymer-prices>>. Acesso em: 24 nov. 2022.

PYNE, M. E. et al. An engineered Aro1 protein degradation approach for increased cis,cis-muconic acid biosynthesis in *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 84, n. 17, 2018.

RENÓ, M. L. G. et al. A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3716–3726, jun. 2011.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho a biorrefinaria. A usina de acucar como empreendimento industrial para a geracao de produtos bioquimicos e biocombustiveis. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, 2011.

SAADE, M. R.; SILVA, M. G.; GOMES, V. A Avaliação do Ciclo de Vida – ACV e a etapa de avaliação de impactos ambientais : considerações sobre o uso de diferentes métodos e seus reflexos nos resultados finais. **Natureza on line**, v. 12, n. 3, p. 109–116, 2014.

SALVACHÚA, D. et al. Succinic acid production from lignocellulosic hydrolysate by *Basfia succiniciproducens*. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 558–566, 2016.

SALVACHÚA, D. et al. Bioprocess development for muconic acid production from aromatic compounds and lignin. **Green Chemistry**, v. 20, n. 21, p. 5007–5019, 2018.

SCHMIDELL, W. et al. **BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL**. [s.l: s.n.].

SHANKS, B. H.; KEELING, P. L. Bioprivileged molecules: Creating value from biomass. **Green Chemistry**, v. 19, n. 14, p. 3177–3185, 2017.

SHIN, W. S. et al. Characterization of a non-phosphotransferase system for cis,cis-muconic acid production in *Corynebacterium glutamicum*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 499, n. 2, p. 279–284, 2018.

SMIDT, M. et al. Life cycle assessment of biobased and fossil-based succinic acid. **Sustainability Assessment of Renewables-Based Products: Methods and Case Studies**, p. 307–321, 2015.

SONG, C. W. et al. Metabolic Engineering of *Escherichia coli* for the Production of 3-Hydroxypropionic Acid and Malonic Acid through  $\beta$ -Alanine Route. **ACS Synthetic Biology**, v. 5, n. 11, p. 1256–1263, 18 nov. 2016.

SPINELLI, F. R. **Validação de métodos para detecção da adição de suco de maçã em sucos de uva**. [s.l.] UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, 2013.

STEPHENS, E. et al. An economic and technical evaluation of microalgal biofuels. **Nature Biotechnology**, v. 28, n. 2, p. 126–128, 2010.

STRAATHOF, A. J. J. et al. Grand Research Challenges for Sustainable Industrial Biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 10, p. 1042–1050, 2019.

SUN, X. et al. A novel muconic acid biosynthesis approach by shunting tryptophan biosynthesis via anthranilate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 13, p. 4024–4030, 2013.

THUY, N. T. H. et al. Fermentation and crystallization of succinic acid from *Actinobacillus succinogenes* ATCC55618 using fresh cassava root as the main substrate. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 342–352, 2017.

URBANCE, S. E. et al. Evaluation of succinic acid continuous and repeat-batch biofilm fermentation by *Actinobacillus succinogenes* using plastic composite support bioreactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, n. 6, p. 664–670, 2004.

VANDENBERGHE, L. P. S. et al. Beyond sugar and ethanol: The future of sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112721, out. 2022.

VARDON, D. R. et al. Cis, cis -Muconic acid: Separation and catalysis to bio-adipic acid for nylon-6,6 polymerization. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3397–3413, 2016.

VISHWAKARMA, A.; KARP, J. M. **Biology and Engineering of Stem Cell Niches**. [s.l.] Elsevier, 2017.

WALLING, E.; VANEECKHAUTE, C. Greenhouse gas emissions from inorganic and organic fertilizer production and use: A review of emission factors and their variability. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 111211, dez. 2020.

WANG, G. et al. An integrated yeast-based process for cis , cis -muconic acid production . **Biotechnology and Bioengineering**, 2021.

WANG, G. et al. An integrated yeast-based process for cis , cis -muconic acid production. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 119, n. 2, p. 376–387, fev. 2022.

WHEBBER, G. et al. O SEMIÁRIDO NO CONTEXTO ENERGÉTICO : MITIGAÇÃO DA. **Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade**, 2019.

XIE, N. Z. et al. Biotechnological production of muconic acid: Current status and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 3, p. 615–622, 2014a.

XIE, N. Z. et al. Biotechnological production of muconic acid: Current status and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 3, p. 615–622, 2014b.

YEO, Z. M.; FOO, D. C. Y. Evaluation of Cogeneration Potential for a Sulphuric Acid Recovery (SAR) Plant. **Process Integration and Optimization for Sustainability**, v. 3, n. 3, p. 413–421, set. 2019.

YOSHIKAWA, N. et al. Microbial production of cis,cis-muconic acid. **Journal of Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 203–210, maio 1990.

YU, J. et al. Development of succinic acid production from corncob hydrolysate by *Actinobacillus succinogenes*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 10, p. 1033–1040, 2010.

YU, L. P.; WU, F. Q.; CHEN, G. Q. Next-Generation Industrial Biotechnology-Transforming the Current Industrial Biotechnology into Competitive Processes. **Biotechnology Journal**, v. 14, n. 9, p. 1–9, 2019.

ZHANG, H. et al. Engineering *Escherichia coli* coculture systems for the production of biochemical products. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 112, n. 27, p. 8266–8271, 2015.

ZHAO, M. et al. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for producing adipic acid through the reverse adipate-degradation pathway. **Metabolic Engineering**, v. 47, p. 254–262, 1 maio 2018.

## Apêndice I: Modelagens matemáticas dos equipamentos

As modelagens dos equipamentos utilizados no processo foram baseadas em seus respectivos balanços de massa e energia, de modo a reproduzir seu comportamento em função de parâmetros de operação e correntes de entrada e saída. A seguir serão descritos os modelos matemáticos dos equipamentos utilizados na simulação.

### Trocador de calor:

Conta uma entrada e saída do fluido a ser aquecido ou refrigerado e uma entrada e saída do fluido refrigerante. Os parâmetros inseridos capacidade calorífica ( $C_p$ ) da corrente e do fluido de troca térmica, e o coeficiente de troca térmica ( $U$ ). As equações para a corrente do processo são:

$$InletCold.F = OutletCold. \quad (A.1)$$

$$InletCold.z = OutletCold.z \quad (A.2)$$

$$Q = InletHot.F * Cp\_hot * (InletHot.T - OutletHot.T) \quad (A.3)$$

Para o fluido de troca térmica as equações são:

$$InletHot.F = OutletHot.F \quad (A.4)$$

$$InletHot.z = OutletHot.z \quad (A.5)$$

$$Q = InletCold.F * Cp\_cold * (OutletCold.T - InletCold.T) \quad (A.6)$$

Para calcular a área do trocador utilizamos:

$$Q = A * U * DTlm \quad (A.7)$$

Onde  $\Delta T$  é igual a:

$$2 * DTlm^{0.3275} = (DT1^{0.3275} + DT2^{0.3275}) \quad (A.8)$$

$$DT1 = InletHot.T - OutletCold.T \quad (A.9)$$

$$DT2 = OutletHot.T - InletCold.T \quad (A.10)$$

### Fermentador:

O modelo conta com duas entradas, uma de substrato e outra de ar, e duas saídas, uma de gases e outra de produto. O modelo reacional é baseado em coeficientes estequiométricos que relacionam o quanto foi consumido e o quanto foi formado durante a reação. O modelo possibilita a inserção de mais de uma reação e sua conversão pode ser estipulada, baseada no reagente limitante. A partir do tempo de reação e o tempo de enchimento, esvaziamento e limpeza dos reatores é possível dimensioná-los em volume e quantidade, visando a obtenção de um processo semi-contínuo. O balanço global é representado por:

$$Inlet.F + Air.F = Outlet.F + Gases.F \quad (A.11)$$

O balanço para os gases de saída:

$$Inlet.F * Inlet.z[i] + Air.F * Air.z[i] + \sum_j r[j] * stoic[j, i] * M[i] = Gases.F * Gases.z[i] \quad (A.12)$$

O balanço para os produtos:

$$Inlet.F * Inlet.z[i] + Air.F * Air.z[i] + \sum_j r[j] * stoic[j, i] * M[i] = Outlet.F * Outlet.z[i] \quad (A.13)$$

Balanço para o limitante:

$$r[j] * M[l[j]] = Inlet.F * Inlet.z[l[j]] + Air.F * Air.z[l[j]] * conv \quad (A.14)$$

Balanço para cálculo de volume:

$$V_{total} * workingVolume * rho_{reactor} = Inlet.F * T_{totalTime} \quad (A.15)$$

Equação para cálculo do número de reatores, baseado em (SCHMIDELL *et al.*, 1998):

$$n_{reactor} = round \left( 2 + \left( \frac{T_{reaction}}{T_{emptying} + T_{cleaning}} \right) \right) + 1 \quad (A.16)$$

Equação para determinar a quantidade de reatores operando completos:

$$n_{reactorFull} = \text{round} \left( n_{reactor} * \frac{T_{filling} + T_{reaction}}{T_{totalTime}} \right) \quad (\text{A.17})$$

Dimensionamento do reator:

$$V_{reactor} = V_{total}/n_{reactor} \quad (\text{A.18})$$

$$V_{reactor} = \frac{3}{4} * \pi * D_{reactor}^3 \quad (\text{A.19})$$

Potência de agitação:

$$P_{mixing} * T_{totalTime} = n_{reactor} * P_{specMixing} * T_{reaction} * V_{reactor} \quad (\text{A.20})$$

### SepSolLiq:

O modelo que divide a corrente entre componentes sólidos e líquidos com o intuito de indicar para modelos de filtros e centrifugas quais os componentes devem ser separados. O modelo é um complemento e não representa nenhum tipo de equipamento real. Na simulação é necessário indicar quais os componentes sólidos para o modelo separar, resultado em duas correntes, uma sólida e outra líquida. Suas equações são representadas por:

$$Inlet.F = OutletS.F + OutletF.F \quad (\text{A.21})$$

Se o componente for sólido:

$$Inlet.F * Inlet.z(i) = OutletS.F * OutletS.z(i) \quad (\text{A.22})$$

$$OutletF.z(i) = 0 \quad (\text{A.23})$$

Se for líquido:

$$Inlet.F * Inlet.z(i) = OutletF.F * OutletF.z(i) \quad (\text{A.24})$$

$$OutletS.z(i) = 0 \quad (\text{A.25})$$

Temperaturas:

$$Inlet.T = OutletS.T \quad (\text{A.26})$$

$$Inlet.T = OutletF.T \quad (A.27)$$

### Centrífuga:

O modelo da centrífuga conta com duas entradas, a fração sólida e a fração líquida de uma mesma corrente. Essa corrente é dividida entre filtrado e torta e suas composições variam em função da fração retida e da umidade da torta. O gasto energético é baseado na potência requerida e na quantidade de centrífugas em operação. As equações são apresentadas a seguir:

$$InletS.F + InletF.F = FilterCake.F + Filtrate.F \quad (A.28)$$

$$FilterCake.F = InletS.F * Efi + InletF.F * FHumi \quad (A.29)$$

$$Humidity = \frac{(InletF.F * FHumi)}{(InletF.F * FHumi + InletS.F * Efi)} \quad (A.30)$$

Se sólido:

$$InletS.F * InletS.z(i) * Efi = FilterCake.F * FilterCake.z(i) \quad (A.31)$$

$$InletS.F * InletS.z(i) * (1 - Efi) = Filtrate.F * Filtrate.z(i) \quad (A.32)$$

Se líquido:

$$InletF.F * InletF.z(i) * FHumi = FilterCake.F * FilterCake.z(i) \quad (A.33)$$

$$InletF.F * InletF.z(i) * (1 - FHumi) = Filtrate.F * Filtrate.z(i) \quad (A.34)$$

Potência requerida:

$$Inlet_p.W = Power * Nunits \quad (A.35)$$

Número de centrífugas:

$$fvol_{cent} * density * Ncent = (InletS.F + InletF.F) \quad (A.36)$$

$$Nunits = round(Ncent) + 1 \quad (A.37)$$

**Filtro:**

O modelo do filtro é muito semelhante ao de centrifuga e também conta com duas entradas, a fração sólida e a fração líquida de uma mesma corrente. Essa corrente é dividida entre filtrado e torta e suas composições variam em função da fração retida e da umidade da torta. A vazão de filtrado e coeficiente de área do filtro permite dimensionar a área de filtração necessária. As equações são representadas por:

$$InletS.F + InletF.F = FilterCake.F + Filtrate.F \quad (A.38)$$

$$FilterCake.F = InletS.F * Efi + InletF.F * FHumi \quad (A.39)$$

$$Humidity = (InletF.F * FHumi) / (InletF.F * FHumi + InletS.F * Efi) \quad (A.40)$$

$$SolRet = InletS.F * Efi \quad (A.41)$$

Se sólido:

$$InletS.F * InletS.z(i) * Efi = FilterCake.F * FilterCake.z(i) \quad (A.42)$$

$$InletS.F * InletS.z(i) * (1 - Efi) = Filtrate.F * Filtrate.z(i) \quad (A.43)$$

Se líquido:

$$InletF.F * InletF.z(i) * FHumi = FilterCake.F * FilterCake.z(i) \quad (A.44)$$

$$InletF.F * InletF.z(i) * (1 - FHumi) = Filtrate.F * Filtrate.z(i) \quad (A.45)$$

Cálculo da área:

$$Area * CoefArea * 'l/m^2/h' = Filtrate.F / (Densi) \quad (A.46)$$

Energia:

$$InletF.T = FilterCake.T \quad (A.47)$$

$$InletF.T = Filtrate.T \quad (A.48)$$

### **Tanque de mistura:**

O tanque de mistura conta com duas entradas, uma de corrente e outra para o carvão, e uma saída. Seu volume é determinado baseado no tempo de residência necessário e a vazão de alimentação e a potência de agitação é calculada baseada em se volume. As equações podem ser visualizadas a seguir:

Balanço global:

$$Inlet1.F + Inlet2.F = Outlet.F \quad (A.49)$$

Balanço global com frações:

$$Inlet1.F * Inlet1.z + Inlet2.F * Inlet2.z = Outlet.F * Outlet.z \quad (A.50)$$

Cálculo de volume total:

$$((Inlet1.F + Inlet2.F) / rhoInlet) * Time = Volume_Tot \quad (A.51)$$

Cálculo de volume por tanque (Fixar o diâmetro):

$$Volume_Tan = 3/4 * Pi * D_T^3 \quad (A.52)$$

Cálculo de número de tanques:

$$Ntanks = round(Volume_Tot/Volume_Tan) + 1; \quad (A.53)$$

Cálculo da potência de agitação (fixar o gasto em kW/m<sup>3</sup>):

$$Pmixing * Time = Ntanks * PspecMixing * Time * Volume_Tan \quad (A.54)$$

Balanço energético:

$$\begin{aligned} Inlet1.F * (Inlet1.T - 273 * 'K') * CpInlet1 + Inlet2.F * (Inlet2.T \\ - 273 * 'K') * CpInlet2 + Q \\ = Outlet.F * (Outlet.T - 273 * 'K') * (Inlet1.F \\ * CpInlet1 + Inlet2.F * CpInlet2)/(Inlet1.F + Inlet2.F) \end{aligned} \quad (A.55)$$

### **Cristalizador:**

Para facilitar a implementação do modelo, o cristalizador foi dividido em duas etapas, a redução de temperatura e pH e a separação dos cristais formados.

O primeiro modelo conta com uma entrada de corrente, uma de ácido e uma de fluido

refrigerante. As saídas correspondem a corrente acidificada e resfriada e a saída do fluido de troca térmica. Para calcular a quantidade de ácido necessária e preciso estabelecer uma relação entre o pH inicial da solução, o pH do ácido adicionado e o pH que deseja se alcançar, de modo a determinar as concentrações de íons  $H^+$  necessárias. A temperatura é baseada na capacidade calorífica dois fluidos que trocam calor indiretamente.

Balanço global:

$$Inlet.F + InletAc.F = Outlet.F \quad (A.56)$$

Balanço com frações:

$$Inlet.F * Inlet.z + InletAc.F * InletAc.z = Outlet.F * Outlet.z \quad (A.57)$$

Concentração molar de  $H^+$  na entrada 1:

$$concHE1 = (10^{(-pHAc)} * ('mol')) / (1 * 'l') \quad (A.58)$$

Número de mol de  $H^+$  na entrada 1:

$$NHtotE1 = concHE1 * (InletAc.F / DensiAc) \quad (A.59)$$

Concentração molar de  $H^+$  na entrada 2:

$$concHE2 = (10^{(-pHE)} * ('mol')) / (1 * 'l') \quad (A.60)$$

Número de mol de  $H^+$  na entrada 2:

$$NHtotE2 = concHE2 * (Inlet.F * 0.001 * 'm^3/kg') \quad (A.61)$$

Concentração molar de  $H^+$  necessários:

$$concHS = 10^{(-pH)} * 'kmol/m^3' \quad (A.62)$$

Número de mol de  $H^+$  necessários:

$$NHtotS = concHS * Outlet.F * (0.001 * 'm^3/kg') \quad (A.63)$$

Igualando número de mols:

$$NHtotE1 + NHtotE2 = NHtotS \quad (A.64)$$

Referente ao resfriamento:

$$InletCold.F = OutletCold.F \quad (A.65)$$

$$InletCold.z = OutletCold.z \quad (A.66)$$

$$Q = Inlet.F * Cp_{inlet} * (Inlet.T - Outlet.T) - (DeltaHAc * InletAc.F * InletAc.z(NAc)) / mmAc; \quad (A.67)$$

$$Q = InletCold.F * Cp_{cold} * (OutletCold.T - InletCold.T) \quad (A.68)$$

$$Q = A * U * DTlm \quad (A.69)$$

$$2 * DTlm^{0.3275} = (DT1^{0.3275} + DT2^{0.3275}) \quad (A.70)$$

$$DT1 = Inlet.T - OutletCold.T \quad (A.71)$$

$$DT2 = Outlet.T - InletCold.T \quad (A.72)$$

O Segundo modelo realiza a separação do componente que foi cristalizado. Através das seguintes equações:

Balanços de massa:

$$Inlet.F = OutletS.F + OutletL.F \quad (A.72)$$

$$Inlet.F * Inlet.z = OutletL.F * OutletL.z + OutletS.F * OutletS.z \quad (A.73)$$

$$OutletS.z(NAcMuc) * OutletS.F = Inlet.F * Inlet.z(NAcMuc) * Efi \quad (A.74)$$

Volume do reator:

$$V_{reactor} = Inlet.F * tau * ReactorUsage / DensiMist \quad (A.75)$$

$$V_{reactor} = D^3 * Pi/2 \quad (A.76)$$

Cálculo da potência de agitação:

$$P_{mixing} * tau = P_{specMixing} * tau * V_{reactor} * ReactorUsage \quad (A.77)$$

Balanço de energia:

$$OutletS.T = Inlet.T \quad (A.78)$$

$$OutletL.T = Inlet.T \quad (A.79)$$

### Secador:

O modelo de secador é simplificado e considera que toda a água é retirada para o ar através de seu escoamento. A quantidade de ar necessária é baseada na quantidade de produto a ser secado, e é calculado baseado ou na umidade de equilíbrio na temperatura externa ou na quantidade mínima de calor transferida para o sólido para a evaporação da água. O valor máximo entre essas duas possibilidades é considerado. A área do secador é baseada na vazão de ar. As equações de dimensionamento podem ser visualizadas a seguir:

Balanço global:

$$Inlet.F = Outlet.F + Fevap \quad (A.80)$$

Se o componente for água:

$$Inlet.F * Inlet.z(i) = Outlet.F * Outlet.z(i) + Fevap \quad (A.81)$$

Senão:

$$Inlet.F * Inlet.z(i) = Outlet.F * Outlet.z(i) \quad (A.82)$$

Vazão de água evaporada:

$$Fevap = Inlet.F * Inlet.z(NWater) \quad (A.83)$$

Vazão de ar baseada na umidade:

$$Fair1 * (Hout - Hin) = Fevap \quad (A.84)$$

Vazão de ar baseada no calor trocado com sólido:

$$Fair2 * (0.96 * 'kJ/kg/K' * (Tin - Tout) + 0.00015/2 * 'kJ/kg/K^2' * (Tin^2 - Tout^2)) = Fevap * L_{evap} \quad (A.85)$$

$$Fair * (HoutReal - Hin) = Fevap \quad (A.86)$$

$$Fair * (0.96 * 'kJ/kg/K' * (Tin - ToutReal) + 0.00015/2 * 'kJ/kg/K^2' * (Tin^2 - ToutReal^2)) = Fevap * L_{evap} \quad (A.87)$$

Vazão máxima de ar:

$$Fair = \max([Fair1, Fair2]) \quad (A.88)$$

Área do secador:

$$A * 65 * 'kg/m^2/h' = Fevap \quad (A.89)$$

## Apêndice II: Modelagem econômica

A modelagem econômica dos dois processos foi realizada com base em HARRISON *et al.* (2015) e PETERS *et al.* (2003). O trabalho de FURLAN *et al.* (2016) realizou toda a modelagem econômica, adotando premissas e condições que também foram aplicadas ao processo de produção do ccMA.

Para obtenção dos custos de capital (CAPEX) todos os equipamentos do processo são listados e precificados. Esta precificação pode partir tanto de cotações diretas quanto de estimativas baseadas nas dimensões do equipamento. Caso a dimensão do equipamento seja de tamanho diferente do qual o preço foi encontrado, é possível utilizar uma relação mostrada na equação X baseada em HARRISON *et al.* (2015), onde o fator N varia em função do equipamento.

$$Custo_j = Custo_i * \left( \frac{Tamanho_j}{Tamanho_i} \right)^N \quad (A.90)$$

É possível também, a partir dos índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*), atualizar o valor do equipamento para o tempo atual, relacionando os índices do ano em que o valor foi retirado, utilizando a equação X.

$$Custo_j = Custo_i * \frac{Índice_j}{Índice_i} \quad (A.91)$$

Após a obtenção do custo de todos os equipamentos, algumas associações propostas por HARRISON *et al.* (2015), permitem calcular uma série de custos que compõem o CAPEX. Para isso, basta multiplicar o somatório dos custos de capital por 0,5 para a instalação dos equipamentos, 0,4 para encanamentos, 0,35 para instrumentação, 0,03 para proteção do sol, 0,15 para parte elétrica, 0,45 para construções, 0,15 para melhorias no terreno e 0,5 para setores auxiliares.

Com a soma do custo dos equipamentos e os valores citados anteriormente, é possível obter o custo direto total da planta (TPDC). Os custos com engenharia e construção são resultado da multiplicação de TPDC por 0,25 e 0,35 respectivamente. Os dois somados resultam no custo indireto total da planta (TPIC).

O custo total da planta (TPC) é resultado da soma dos custos diretos e dos custos indiretos (TPDC + TPIC), onde somados a taxa do contratante, 5% de TPC, e contingência, 10% de TPC, resulta no custo fixo direto (DFC).

Para a obtenção do valor dos custos operacionais, é necessário primeiramente a obtenção dos custos com matéria-prima, onde, assim como nos equipamentos, o preço pode partir de cotações com fornecedores ou até mesmo de portais como o COMEXSTAR, que disponibiliza dados de importação e exportação no Brasil.

A mão-de-obra é calculada a partir da quantidade de funcionários necessários para a operação do processo. PETERS *et al.* (2003) propõe a quantidade de funcionários necessários para operar cada equipamento, que somados devem ser multiplicados pela quantidade de turnos e pelo salário base no local onde a planta for instalada. A supervisão e o laboratório correspondem de 15% do valor gasto com mão-de-obra, cada um. Os custos com a administração correspondem a 20% da mão-de-obra. A manutenção corresponde de 5% de DFC e os suprimentos para mão de obra, 15% da manutenção.

Os custos com eletricidade, aquecimento e resfriamento da planta são obtidos através dos resultados para o consumo da simulação, multiplicados ao preço do serviço na região, como o preço do kWh ou do m<sup>3</sup> de gás natural. Estes custos somados ao de matéria prima, compreendem os custos operacionais (OC). Já o capital de giro (CG), corresponde a 10% do valor dos custos indiretos. Além dos gastos citados anteriormente, o OPEX leva em conta os gastos com segurança (3% de DFC), marketing (2% de OC) e despesas gerais, correspondendo a metade do somatório de mão-de-obra, manutenção e supervisão.

Para obtenção do fluxo de caixa, assim como no trabalho de FURLAN *et al.* (2016), foi adotado que no primeiro ano é realizado o design da planta, de modo a só contar os investimentos indiretos, no segundo e terceiro ano é dada a implementação da fábrica, onde são investidos os custos diretos, e nos anos seguintes a planta entra em operação, até o 10 ano operando.

$$FC[1] = -IC \tag{A.92}$$

$$FC[2:3] = -\frac{TDC}{2} \tag{A.93}$$

$$FC[4] = Receita - OC - taxa[1] - CG \tag{A.94}$$

$$FC[5:12] = Receita - OC - taxa[2] \quad (A.95)$$

$$FC[13] = Receita - OC - taxa[1] + CG \quad (A.96)$$

A receita é baseada apenas na quantidade produzida dos produtos por hora, multiplicado pelo seu preço e a quantidade de horas em operação no ano. As taxas correspondem a 34% da receita gerada no ano.

Por fim, são calculados os VPL, TIR e PMV, como mostrado no item 3.3.2.

### Apêndice III: Equipamentos

Tabela A.1 - Equipamentos utilizados no processo de produção do ácido mucônico com suas respectivas dimensões, quantidades e preços.

Nome	Equipamento	Descrição	Dimensão	Qtd.	Preço total
Moedor	Moedor	Moedor de cana-de-açúcar	39 ton/h	1	\$ 20.557,40
ER1	Trocador de calor	Aquece a corrente pré-aquecida por ER2	0,56 m <sup>2</sup>	1	\$ 7.203,10
ER2	Trocador de calor	Pré-aquece a corrente de entrada	70 m <sup>2</sup>	1	\$ 60.114,10
ER3	Trocador de calor	Resfria a corrente de entrada	44 m <sup>2</sup>	1	\$ 49.158,70
BR1	Biorreatores	Propagação das leveduras	5 m <sup>3</sup>	6	\$ 300.129,00
BR2	Biorreatores	Produção do ccMA	114 m <sup>3</sup>	31	\$ 10.097.600,00
CT1	Centrifuga	Separação das células	30 ton/h	1	\$ 4.547.090,00
TK1	Tanque de mistura	Adição do carvão ativado	8 m <sup>3</sup>	4	\$ 335.024,00
CT2	Centrifuga	Remoção do carvão ativado	31 ton/h	1	\$ 4.405.620,00
FT1	Filtro	Remoção de sólidos	68,7 m <sup>2</sup>	1	\$ 287.224,00
CR1	Cristalizador	Cristalização do ácido mucônico	27 ton/h	1	\$ 426.784,00
FT2	Filtro	Filtração a vácuo dos cristais	0,5 m <sup>2</sup>	1	\$ 1.089,64
DR1	Secador	Secagem dos cristais	3,88 m <sup>2</sup>	1	\$ 57.867,40
Boiler	Boiler	Geração de vapor para o processo	13,9 ton/h	1	\$ 652.713,00
Queimador	Queimador	Geração de ar quente para o processo	232 kW	1	\$ 98.533,80
Forno	Forno	Regeneração do carvão ativado	1454,5 kW	1	\$ 4.690,22
<b>Total</b>					<b>\$ 21.351.398,36</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.