

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Manuela Temtemples de Carvalho



CÁLCULO DE UMA BIORREFINARIA PARA O
APROVEITAMENTO DAS FRAÇÕES C5 E C6 DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA A
PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO

RIO DE JANEIRO

2023

Manuela Temtemples de Carvalho

CÁLCULO DE UMA BIORREFINARIA PARA O APROVEITAMENTO DAS FRAÇÕES
C5 E C6 DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO
LÁTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Bioprocessos

Orientador(es): Prof. Nei Pereira Jr, Ph.D.
Rodrigo Pimentel Fernandes, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C331c CARVALHO, MANUELA TEMTEMPLES DE
CÁLCULO DE UMA BIORREFINARIA PARA O
APROVEITAMENTO DAS FRAÇÕES C5 E C6 DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO /
MANUELA TEMTEMPLES DE CARVALHO. -- Rio de Janeiro,
2023.
75 f.

Orientador: Nei Pereira Jr..

Coorientador: Rodrigo Pimentel Fernandes.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia de Bioprocessos,
2023.


1. ácido lático. 2. fermentação. 3. troca iônica.
4. bagaço de cana-de-açúcar. 5. Lactobacillus
pentosus. I. Pereira Jr., Nei , orient. II.
Fernandes, Rodrigo Pimentel, coorient. III. Título.

Manuela Temtemples de Carvalho

CÁLCULO DE UMA BIORREFINARIA PARA O APROVEITAMENTO DAS FRAÇÕES
C5 E C6 DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO
LÁTICO


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro de
Bioprocessos

Aprovado em 03 de agosto de 2023.

 Documento assinado digitalmente
NEI PEREIRA JUNIOR
Data: 03/08/2023 13:34:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Nei Pereira Jr, *Ph.D*, EQ/UFRJ

Rodrigo Pimentel Fernandes, *D.Sc.*, Sinochem

 Documento assinado digitalmente
ELIANA MOSSE ALHADEFF
Data: 03/08/2023 14:55:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Eliana Mossé Alhadef, *D.Sc.*, EQ/UFRJ

Luiz André Felizardo Silva Schlittler, *D.Sc.*, Beta 1-4

Rio de Janeiro
2023

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã que sempre me proporcionaram alicerces para continuar minha caminhada em busca dos meus objetivos. E, principalmente, ao meu marido, que é meu porto seguro me trazendo forças para encarar todos os desafios da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Jaime de Carvalho e Cláudia Temtemples por toda dedicação, parceria e apoio da infância até os dias de hoje. Agradeço ao meu pai Jaime por sempre ser esta fortaleza para nós, nos orientando e apoiando incondicionalmente em todas as nossas decisões e provendo, incansavelmente, todos os recursos necessários para que eu pudesse iniciar e finalizar este trabalho. Agradeço a minha mãe Cláudia por ser minha parceira nessa jornada da vida, sem toda sua dedicação não teria conseguido alcançar todas minhas conquistas. Obrigada pela assistência diária durante todos esses anos, desde o cafezinho para me manter acordada até o ombro de mãe quando precisava desabafar. Palavras nunca conseguirão transmitir meus agradecimentos a vocês.

Ao meu marido, Rodrigo, por ser meu porto seguro, meu equilíbrio e por ser meu parceiro na vida. Obrigada por me incentivar diariamente, nunca me deixar desistir no caminho e por acreditar sempre que eu posso conquistar minhas metas. Agradeço pela cumplicidade e dedicação durante todos esses anos, pois sem você não teria conseguido finalizar esse trabalho.

A minha irmã Beatriz e a melhor amiga de todas as horas, pela compreensão, incentivo e momentos de descontração vividos todos esses anos. Obrigada pelas visitas ao laboratório, pelos almoços na faculdade e por sempre torcer por mim. Agradeço também ao Daniel Ribeiro por todo apoio durante todos esses anos, me incentivando sempre.

Ao meu “filho” Snow que esteve ao meu lado em todos os momentos que passei estudando ou escrevendo este trabalho e também a todos os meus companheiros de quatro patas, Dunga, Johnny e Sócrates, que de alguma forma colaboraram com a execução deste trabalho seja sentando no laptop ou me “lambendo até o osso.”

Aos meus sogros e cunhada por sempre estarem ao meu lado durante todos esses anos, me incentivando e me apoiando em todas as etapas dessa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Nei Pereira Jr., que mais que um orientador de iniciação científica e projeto final, se tornou um conselheiro para a vida, e que espero manter para sempre. Sem sua assistência e dedicação este projeto nunca teria sido realizado.

Agradeço aos amigos que a Escola de Química me deu e que estiveram ao meu lado ao longo do curso, que passaram por todas as situações e momentos difíceis comigo, tornando tudo mais leve. Agradeço especialmente ao meu “irmão” Henrique Bomfim por toda

parceria nesses anos de faculdade e ao Gabriel Ferreira e João Belório pelos momentos de risadas que tornaram essa caminhada mais tranquila.

Agradeço aos grandes amigos que fiz no LADEBIO, que tornaram essa jornada científica mais divertida e prazerosa. Infelizmente, a pandemia interrompeu nossos convívios diários, impedindo também que este trabalho fosse realizado presencialmente neste laboratório, que, por muitos anos, foi a minha segunda casa. Muito obrigado Mari, Douglas e Luizão por todo carinho e suporte que sempre me deram.

Por fim, agradeço aos professores e à Escola de Química, que durante essa caminhada contribuíram para a conclusão deste trabalho e para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

*“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si,
levam um pouco de nós!”*

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

CARVALHO, Manuela T. **Cálculo de uma biorrefinaria para o aproveitamento das frações C5 e C6 de biomassa lignocelulósica para a produção de ácido lático.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Bioprocessos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O presente trabalho teve como objetivo propor o dimensionamento de uma biorrefinaria para produção anual de 20.000 toneladas de ácido lático com o aproveitamento das frações C5 e C6 do material lignocelulósico. A biomassa utilizada foi a cana-de-açúcar, já que o Brasil é o maior produtor desta matéria-prima e sua utilização é bastante disseminada em diversos setores da economia, gerando toneladas de bagaço como resíduo. O material lignocelulósico é composto majoritariamente por 3 frações poliméricas: celulose, hemicelulose e lignina. Foi considerado que o bagaço utilizado deve ser submetido ao pré-tratamento ácido e alcalino, visando promover uma maior disponibilidade da celulose ao ataque enzimático e hidrolisar as cadeias poliméricas C5 em monômeros, o que apresentou uma eficiência de 51%. Em seguida, foi analisada a etapa do Bioprocessos, onde foi adotado o processo chamado Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF). Para a hidrólise da celulose, foram utilizados dados de um coquetel enzimático otimizado no LADEBIO – UFRJ, que apresentou eficiência de conversão superior aos coquetéis comerciais. Essa parte do processo teve como resultado uma eficiência de 63% ao se utilizar uma carga de sólidos e proteína, respectivamente, de 180,6 g/L e 24 mg/g. Para a fermentação, foi utilizada a bactéria *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041 juntamente com os hidrolisados celulósico e hemicelulósico obtidos. Para o downstream, foi escolhida a centrifugação, para a separação do meio e das células, e a troca iônica (Amberlite IRA 92), para promover a purificação do caldo fermentado. Por meio da utilização do Teste de Hipótese, uma ferramenta do software EXCEL®, foi possível estimar o uso de 324,9 toneladas de bagaço de cana-de-açúcar/dia para alcançar uma produção diária de 55 toneladas de ácido lático. Os resultados obtidos demonstram que os dados presentes na literatura podem servir de referência para o escalonamento do processo de produção e auxiliar no estudo da viabilidade técnica e econômica. Após a conclusão dos cálculos, tornou-se notório o potencial do uso de resíduos para a obtenção de novos produtos, o que aumenta a sustentabilidade da indústria e fortalece o conceito de economia circular.

Palavras-chaves: ácido lático; fermentação; troca iônica; bagaço de cana-de-açúcar; *Lactobacillus pentosus*

ABSTRACT

CARVALHO, Manuela T. **Calculation of a biorefinery for the use of C5 and C6 fractions of lignocellulosic biomass for the production of lactic acid.** Rio de Janeiro, 2023. Final Course Project (Graduation in Bioprocess Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The present work aims to propose the dimensioning of a biorefinery for an annual production of 20,000 tons of lactic acid with the use of the C5 and C6 fractions of a lignocellulosic material. The biomass used for this study was sugarcane bagasse, since Brazil is the largest producer of this raw material and its use is widespread in various sectors of the economy, generating tons of bagasse as waste. The lignocellulosic material is composed of 3 polymeric fractions: cellulose, hemicellulose and lignin. The bagasse must be subjected to acid and alkaline pre-treatment, aiming to promote greater availability of cellulose to enzymatic attack and to hydrolyze the C5 polymeric chains into monomers, with an efficiency of 51%. Then, the Bioprocess stage was analyzed and the Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation (SSCF) process was adopted. For enzymatic hydrolysis, data from an enzymatic cocktail optimized at LADEBIO – UFRJ, which has a higher conversion efficiency than commercial cocktails, was used. This part of the process resulted in an efficiency of 63% when using solids and protein loads of 180.6 g/L and 24 mg/g, respectively. For fermentation, the bacterium *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041 was used together with the cellulosic and hemicellulosic hydrolysates obtained. For the downstream, centrifugation was chosen to separate the medium and cells and an ion exchange process (Amberlite IRA 92) to promote the purification of the fermented broth. Using the Hypothesis Test, an EXCEL® software tool, it was possible to estimate the use of 324.9 tons of sugarcane bagasse/day to reach a daily production of 55 tons of lactic acid. The obtained results demonstrate that the data present in the literature can serve as a reference for the scale up of the production process and help in the study of the technical and economic viability evaluation. After completing the studies, it became clear the potential of using residues to obtain new products, which increases the sustainability of the industry and strengthens the concept of circular economy.

Keywords: lactic acid; fermentation; ion exchange; sugarcane bagasse; *Lactobacillus pentosus*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Matriz energética brasileira em 1991 e em 2019.	18
Figura 2. Matriz energética Mundial em 2018 e em 2019	19
Figura 3- Estrutura recalcitrante das fibras lignocelulósicas.....	21
Figura 4. Estrutura da fração celulósica de materiais lignocelulósicos.	22
Figura 5. Distribuição da celulose em regiões cristalina e amorfa na microfibrila. A: Região cristalina está no centro da microfibrila e é envolta pela região amorfa. B: Regiões cristalinas e amorfas são repetidas ao longo da dimensão horizontal.	23
Figura 6. Estrutura química dos monômeros que podem constituir a hemicelulose.....	24
Figura 7. Estrutura típica da hemicelulose	24
Figura 8. Precursores primários da lignina.	25
Figura 9. Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos.....	27
Figura 10. Representação da microfibrila de material lignocelulósico após o pré-tratamento.	27
Figura 11. Etapa de pré-tratamento ácido.	28
Figura 12. Etapa de pré-tratamento básico.....	29
Figura 13. Etapa de hidrólise enzimática	30
Figura 14. Exemplo das etapas de hidrólise enzimática catalisada por uma exoglucanase com módulo de ligação ao carboidrato (CBM).....	31
Figura 15. Fórmula estrutural da molécula de ácido láctico	32
Figura 16. Estereoisômeros do ácido láctico	33
Figura 17. Utilização do ácido láctico como bloco de construção na indústria química	33
Figura 18. Produção global anual de plástico em milhões de toneladas	35
Figura 19. Valores FOB de Exportação e de Importação pelo Brasil de ácido láctico e PLA.....	36
Figura 20. Quantidades, em quilograma, de exportação e de importação de ácido láctico e PLA no Brasil	37
Figura 21. Valores de US\$/KG de Exportação e de Importação pelo Brasil de ácido láctico e PLA	38
Figura 22. Metabolismo de carboidratos por bactérias lácticas	40
Figura 23. Etapas do processo de separação por troca iônica	44
Figura 24. Produção global de bioplásticos em 2021 (por tipo de material).....	47
Figura 25. Macro etapas do processo de obtenção de ácido láctico por rota bioquímica.....	48
Figura 26. Diagrama de blocos do processo de pré-tratamento do bagaço de cana	49
Figura 27. Diagrama de blocos do bioprocesso envolvendo as etapas de hidrólise enzimática e fermentação	51
Figura 28. Comparação da concentração de glicose obtida após a hidrólise utilizando o coquetel comercial e o produzido por Mendez et al. (2016)	52
Figura 29. SSCF utilizando CPD e hidrolisado hemicelulósico por <i>Lactobacillus pentosus</i> ATCC 8041....	53
Figura 30. Diagrama de blocos do downstream do caldo fermentado	54
Figura 31. Diagrama de blocos da produção de ácido láctico	57
Figura 32 .Diagrama de blocos da produção de ácido láctico com vazões mássicas.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de enzimas que agem no material lignocelulósico	30
Tabela 2. Composição do hidrolisado hemicelulósico do bagaço de cana após o pré-tratamento ácido	50
Tabela 3. Composição do bagaço de cana in natura e após os pré-tratamentos ácido e básico	51
Tabela 4. Balanço Material da produção de ácido láctico a partir do bagaço de cana-de-açúcar. (BC: Bagaço de Cana de Açúcar)	54
Tabela 5. Tabela com as correntes da planta de produção de ácido láctico	57
Tabela 6. Composição da corrente de entrada do processo	58
Tabela 7. Composição das correntes do hidrolisado hemicelulósico	58
Tabela 8. Composição Mássica da corrente A	59
Tabela 9. Composição mássica da corrente C “CPD”	59
Tabela 10. Composição mássica da corrente E	60
Tabela 11. Composição mássica da corrente F	60
Tabela 12. Especificações da etapa de downstream	61

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	Revisão Bibliográfica	17
2.1.	MATRIZ ENERGÉTICA	17
2.2.	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	20
2.2.1.	Celulose.....	22
2.2.2.	Hemicelulose.....	23
2.2.3.	Lignina.....	25
2.3.	BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	25
2.4.	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	26
2.4.1.	Pré-tratamento ácido	27
2.4.2.	Pré-tratamento alcalino.....	28
2.5.	HIDRÓLISE DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	29
2.5.1.	Hidrólise enzimática.....	29
2.6.	ÁCIDO LÁTICO.....	31
2.6.1.	Aplicações do ácido lático	34
2.6.2.	Mercado do ácido lático.....	35
2.7.	ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO.....	39
2.7.1.	Rota bioquímica	39
2.8.	CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE PRODUÇÃO.....	41
2.9.	PROCESSOS FERMENTATIVOS.....	41
2.10.	PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO	43
2.10.1.	Cromatografia por troca iônica	44
2.11.	SÍNTESE E ANÁLISE DE PROCESSOS.....	44
3.	OBJETIVOS.....	46
4.	Concepção do projeto	47

4.1. PRÉ-TRATAMENTO.....	48
4.2. BIOPROCESSO.....	51
4.3. DOWNSTREAM.....	54
4.4. CÁLCULO POR METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
6. CONCLUSÃO.....	66
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mundo tem enfrentado um grande desafio: a necessidade de repensar e transformar a matriz energética. O modelo energético atual, baseado predominantemente em combustíveis fósseis, já se mostrou insustentável a longo prazo, devido a sua contribuição para o aquecimento global e à escassez de recursos não renováveis. Diante dessa realidade urgente, uma busca por alternativas viáveis e sustentáveis tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de matérias-primas renováveis promissoras.

É nesse cenário que as biomassas começam a ganhar grande destaque, mais especificamente as biomassas lignocelulósicas, compostas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. Por ser uma fonte renovável, o material lignocelulósico tem um grande potencial para ser empregado como matéria-prima de produtos químicos via rotas fermentativas. (ADSUL *et al.*, 2006; TANIGUCHI *et al.*, 2004; PANDEY *et al.*, 2000).

Nesse contexto, a cana-de-açúcar tem se destacado como uma fonte de recurso de grande interesse. Sua notável produtividade nas safras, aliada à capacidade de fornecer uma matéria-prima abundante e renovável, a tornam uma opção atraente para ser utilizada como fonte de carbono. Além disso, a cana-de-açúcar é amplamente difundida e utilizada na produção de açúcar e etanol no Brasil, o que resulta em uma grande quantidade de bagaço disponível para aproveitamento.

A biorrefinaria tem como característica a utilização de uma biomassa, seja ela de primeira, segunda ou terceira geração. Vale ressaltar que o conceito de biorrefinaria não se limita somente aos biocombustíveis, atuando também em diversas áreas, como a indústria de cosméticos, alimentícia, química e outros. A rota utilizada para a geração desses produtos é a bioquímica, reforçando o conceito de sustentabilidade ambiental.

O aproveitamento dessa biomassa passa pela utilização da celulose e hemicelulose presentes no material como fonte de carbono. Para tal, é necessário empregar métodos e sucessivas etapas que promovam inicialmente a quebra das frações poliméricas em açúcares fermentáveis, como a glicose (fração C6 proveniente da celulose) e a xilose (fração C5 proveniente da hemicelulose) e em seguida, sua transformação no produto de interesse. Como etapas essenciais para esse processo, tem-se a cominuição da biomassa que será levada ao pré-tratamento físico-químico e, posteriormente, hidrolisada com o auxílio de enzimas e convertida à molécula de interesse.

De acordo com uma pesquisa realizada pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos em 2003, o ácido láctico é uma das moléculas mais relevantes obtidas utilizando biomassas em um contexto de biorrefinaria integrada, sendo um importante “building block”, ou bloco de construção, da indústria química (WERPY & PETERSEN, 2004). Este ácido orgânico possui uma vasta aplicabilidade, podendo ainda ser utilizado como aditivo na indústria alimentícia ou monômero para a construção do PLA, que se destaca como uma alternativa renovável aos plásticos derivados petroquímicos (WEE *et al.*, 2006), corroborando com a expectativa de crescimento do seu mercado em até 8,2% ao ano até 2030.

Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo a elaboração de uma planta para obtenção de ácido láctico, utilizando como matéria-prima o bagaço da cana-de-açúcar, aproveitando suas frações C5 e C6.

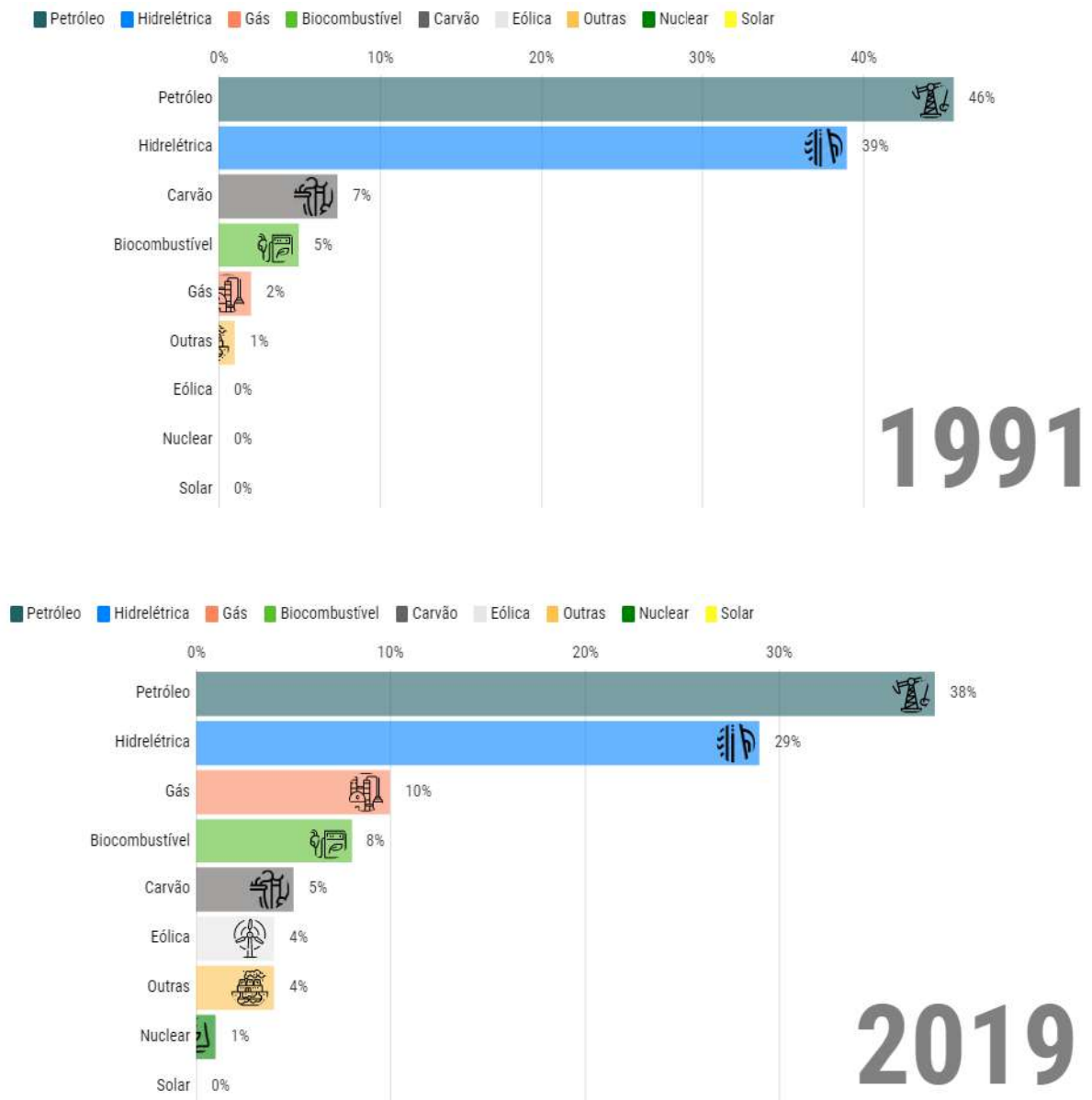
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATRIZ ENERGÉTICA

Diante do cenário mundial atual, caracterizado por um rápido crescimento populacional e pelo grande aumento das atividades industriais, é possível perceber a necessidade da incorporação de novos recursos à cadeia produtiva para suprir a elevada demanda por energia e insumos para a indústria. Mesmo diante de todo avanço tecnológico-científico, ainda existe uma excessiva participação dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial.

De acordo com dados da FGV Energia, desde a década de 1970, o Brasil tem investido na busca por fontes de energia renováveis, sendo hoje um dos países com a matriz energética mais limpa do mundo. Pode-se visualizar na Figura 1 que, de 1991 a 2019, existiu um aumento da proporção do uso de biocombustíveis em relação ao uso de petróleo, evidenciando essa mudança de mentalidade e a busca por fontes renováveis e menos poluentes para suprir o aumento da demanda energética. Dessa forma, em 2019, verificou-se que cerca de 53% da matriz energética brasileira era proveniente de combustíveis fósseis e pelo menos 41% de fontes renováveis, dentre estes, 8% provenientes de biomassa.

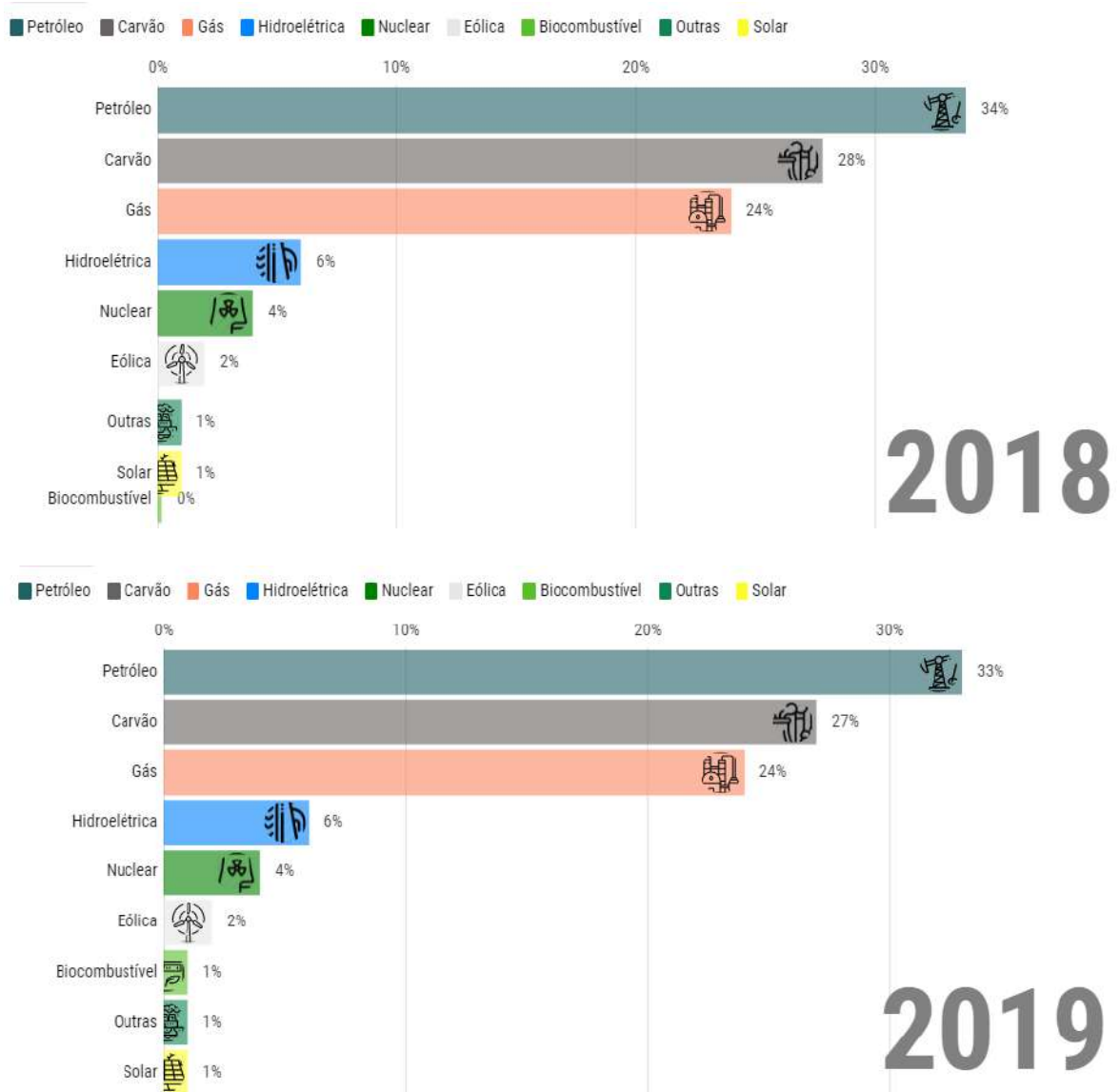
Figura 1. Matriz energética brasileira em 1991 e em 2019.



Fonte: FGV ENERGIA, 2023

Em contradição, é possível verificar na Figura 2 que apenas em 2019 a matriz energética mundial passou a ter uma participação efetiva de energia proveniente de biocombustíveis. A figura mostra ainda que o mundo utiliza em média 84% de energia gerada por fontes fósseis e somente 10% por fontes renováveis.

Figura 2. Matriz energética Mundial em 2018 e em 2019



Fonte: FGV ENERGIA, 2023

Tendo em vista tal cenário, por se tratar de fontes não renováveis, existe uma tendência de diminuição da oferta, tornando cada vez mais difícil e, conseqüentemente, mais cara a obtenção de energia por meio dessas fontes. Atualmente, o preço do barril de petróleo custa cerca de \$ 86,00 e, de acordo com a Energy International Administration (EIA), em 2050, o barril poderá custar até \$214,00 (LITE FINANCE, 2023).

Vinculado ao fator econômico, é importante ressaltar a crise ambiental causada pela utilização prolongada de fontes de energia não renováveis. A queima de combustíveis fósseis libera na atmosfera grandes quantidades de gases, como CO₂, CO, CH₄, N₂O, entre outros, que

intensificam o efeito estufa e, como consequência, aumentam o aquecimento global. O resultado dessa liberação é observado a longo prazo, uma vez que estes gases não somente permanecem na atmosfera por décadas, mas causam danos permanentes ao meio ambiente de forma geral (PEREIRA JR, 2008).

Com a finalidade de promover a redução da emissão dos gases do efeito estufa, o Brasil e outros países assinaram em 2015 o Acordo de Paris, maior tratado internacional sobre mudanças climáticas desde o Protocolo de Kyoto, em 1992. Os países participantes acordaram em promover uma resposta global à ameaça da mudança climática, no contexto de desenvolvimento sustentável (VITAL,2018 e ACORDO DE PARIS, 2015).

Sendo assim, reafirmou-se a necessidade de um investimento crescente nos setores de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação para se estudar maneiras de viabilizar a produção em larga escala de combustíveis e insumos da indústria química fabricados por meio de fontes renováveis em substituição, principalmente, ao petróleo, destacando como matéria prima as biomassas das mais diversas fontes.

2.2. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica renovável de origem vegetal ou animal. Nesse contexto, de acordo com Nogueira e Lora (2003), se destacam os resíduos da agroindústria, que possuem alto valor energético e são capazes de diminuir a demanda de compra de energia para suprir o funcionamento das plantas industriais.

Os materiais lignocelulósicos possuem grande importância no cotidiano do homem desde os seus primórdios. Os nossos antepassados já utilizavam essa biomassa para a obtenção de energia por meio da queima de madeira, galhos e folhas, fornecendo assim calor e luz. No século XVIII, a Revolução Industrial alterou e amplificou as necessidades dos seres humanos, acelerando o processo de exploração dos recursos naturais e aumentando a demanda tanto por energia quanto por matérias-primas para as novas indústrias.

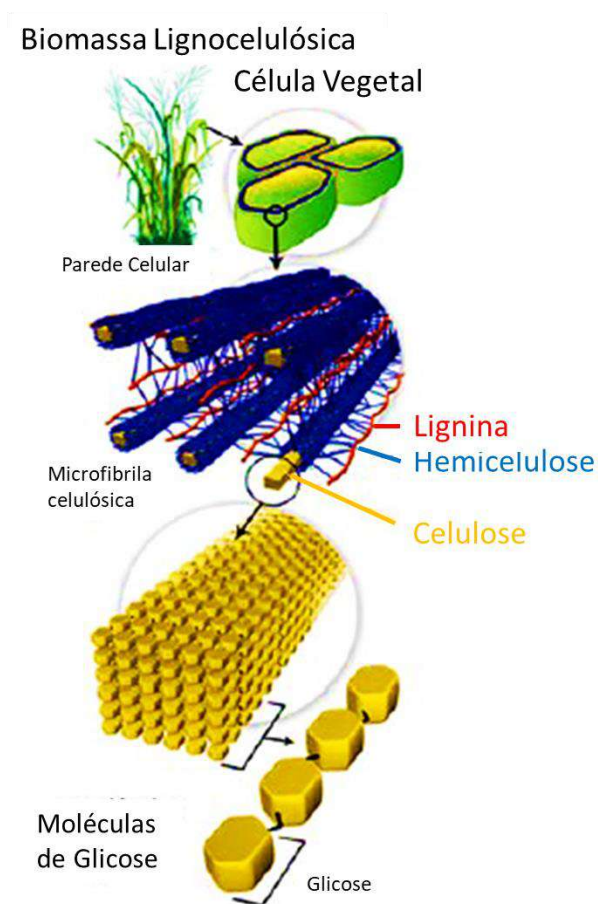
Diante deste cenário, o carvão de origem mineral passou a ser uma das principais fontes de energia, suprimindo as demandas das indústrias e das cidades cada vez mais populosas. Em adição a todo esse processo, já no século XIX, com a disseminação da utilização dos automóveis, ocorreu uma crescente alta na demanda por combustíveis líquidos que, ainda hoje, possuem como principal matéria prima o petróleo. Avaliando mais de perto esse consumo desenfreado, fica evidente que a utilização em massa de matérias primas como petróleo e carvão

mineral resultaria em complicações ambientais, o que nos levaria, em algum momento, a nos preocupar em substituir nossas fontes de combustível por outras mais sustentáveis.

A utilização de matérias-primas provenientes de resíduos agroindustriais tem atraído a atenção de todo o planeta, já que, além de renováveis, as biomassas são os materiais orgânicos mais abundantes da biosfera. A biomassa lignocelulósica pode ser dividida em 6 grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho etc.), madeira de lei, madeira de conífera (pinheiro, abeto etc), resíduos celulósicos (lodo de papel, papel reciclado, jornais etc.), biomassas herbáceas (feno de alfafa, caniço-malhado etc.) e resíduos sólidos urbanos (CARDONA, 2010; CASTRO & PEREIRA JR, 2010)

Os materiais lignocelulósicos são compostos, majoritariamente, por três frações poliméricas que se ligam covalentemente, formando uma resistente malha (rede) contra ataques de microrganismos, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3- Estrutura recalcitrante das fibras lignocelulósicas



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* 2012

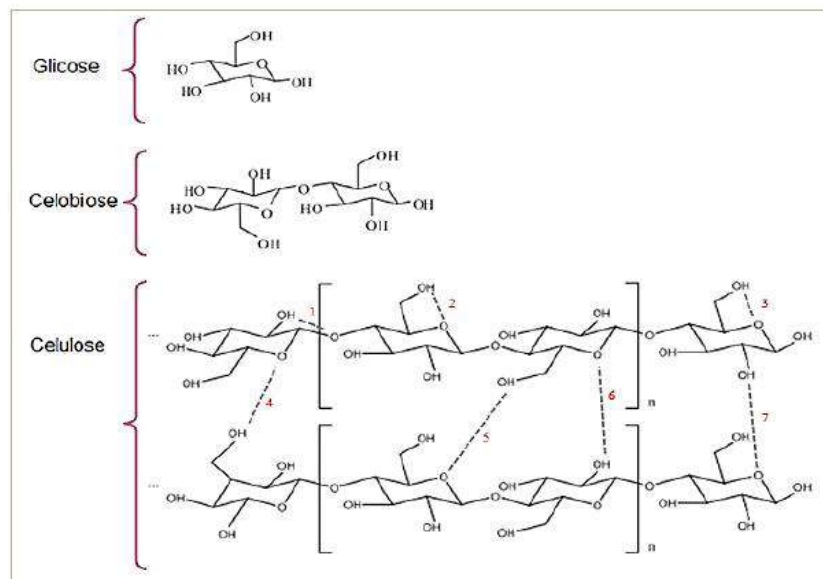
As frações químicas citadas anteriormente são denominadas como celulose, hemicelulose e lignina, sendo sua estrutura caracterizada pelas fibras de celulose dispostas como espirais, conferindo força e flexibilidade, envolvidas em uma matriz amorfa composta pela lignina, responsável por aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos, e hemicelulose, que atua como um elo químico entre a celulose e a lignina (FERREIRA, 2019; PASSOS, 2018) como pode ser visto na Figura 3.

2.2.1. Celulose

A celulose é a fração polimérica mais abundante na parede celular dos vegetais, caracterizada por ser um homopolissacarídeo linear, ou seja, uma macromolécula de elevada massa molar e alto grau de polimerização. É formada por dímeros de glicose, denominados celobiose, conectados por meio de ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, como pode ser visto na Figura 4 (XAVIER, 2011).

Tanto as ligações intermoleculares quanto as intramoleculares visualizadas na Figura 4 são denominadas ligações de hidrogênio. Elas são responsáveis por provocar diferentes efeitos na macromolécula, como conferir rigidez e alinhamento, promovendo a formação das microfibrilas que irão compor as fibrilas e que, por sua vez, estruturarão a parede celular. (SANTOS, 2012 *apud* LAI, 1996; FENGEL & WEGENER, 1991).

Figura 4. Estrutura da fração celulósica de materiais lignocelulósicos.

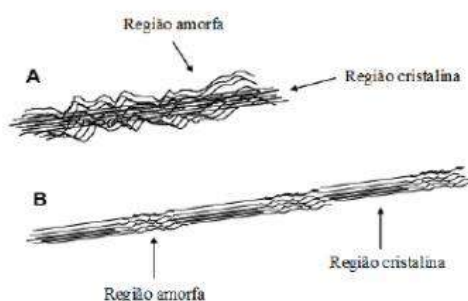


Fonte: Adaptado de Suhas *et al.* 2016

É dado que essa interação entre os átomos da celulose pode acarretar em regiões cristalinas ou amorfas, sendo que cada uma delas oferece para as moléculas de celulose

diferentes tipos de resposta, como pode ser exemplificado na Figura 5 (SANTOS, 2012 *apud* BRISTOW & KOLSETH, 1986; MITRA & MUKHELJEE, 1980). As regiões cristalinas, as quais apresentam um arranjo mais organizado das cadeias moleculares, provocam uma característica de serem mais resistentes à hidrólise, o que em muitos casos também se deve em parte à lignina. Já as regiões amorfas, conhecidas por serem regiões que apresentam um alto grau de desordem, são mais vulneráveis à atividade hidrolítica, pois suas cadeias podem ser deformadas e encurvadas. (VALQUEZ, 2007 *apud* LEMOS, 2001; SANTOS, 2012).

Figura 5. Distribuição da celulose em regiões cristalina e amorfa na microfibrila. A: Região cristalina está no centro da microfibrila e é envolta pela região amorfa. B: Regiões cristalinas e amorfas são repetidas ao longo da dimensão horizontal.

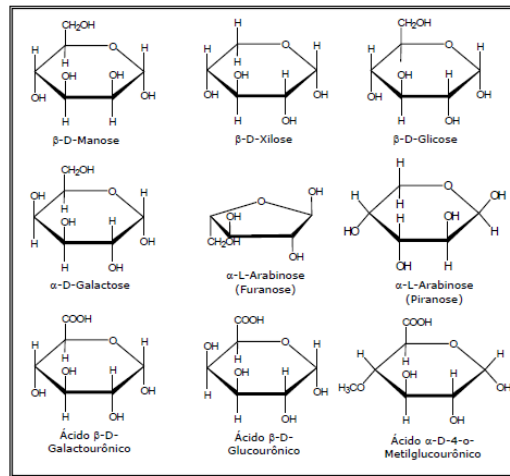


Fonte: Rabelo 2010

De acordo com Passos (2018) *apud* Lynd *et al.* (2002), no contexto da utilização industrial e tecnológica, a celulose vem se tornando o principal recurso natural renovável do mundo, considerando a quantidade de possíveis aplicações e que, constantemente, significativas quantidades da mesma são produzidas através da fotossíntese e do ciclo de vida natural dos vegetais. Tendo em vista tal abundância na natureza, é notório e compreensível que ela tenha o interesse econômico em seu uso intensificado em diversos países, dado que sua hidrólise tem como produto final a glicose, que é o substrato preferencial nas vias fermentativas de uma grande gama de microorganismos.

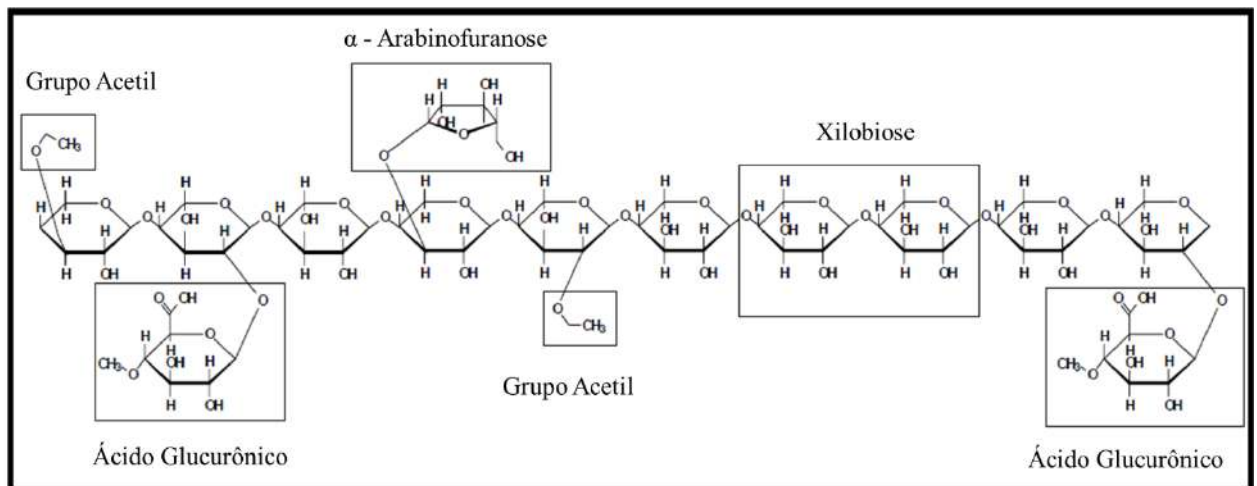
2.2.2. Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo componente mais abundante de grande parte das matérias-primas lignocelulósicas (RESENDE, 2016). É uma macromolécula complexa e polimérica, formada por meio da condensação de pentoses (D-xilose, D-arabinose), hexoses (D-glucose, D-galactose, D-manose), ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico, que podem estar dispostos de maneira linear ou ramificada, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Estrutura química dos monômeros que podem constituir a hemicelulose.

Fonte: D'Almeida 1988

Diferente da celulose, a hemicelulose possui normalmente de 2 a 3 monômeros principais e cadeia principal linear com pequenas ramificações, sem a presença de regiões cristalinas. Nos materiais lignocelulósicos, a hemicelulose está comumente localizada intercalada às fibrilas de celulose, proporcionando elasticidade (SANTOS, 2012 *apud* RAMOS, 2013). Na Figura 7, podemos observar a estrutura da hemicelulose.

Figura 7. Estrutura típica da hemicelulose

Fonte: Adaptado de Mussato, 2002

De acordo com SZENGYEL (2000), podemos dividi-las em diferentes estruturas, sabendo que cada uma possui uma cadeia principal com diferentes monômeros em suas ramificações: xilanas, mananas, galactanas e galacturonanas. Suas unidades monoméricas são

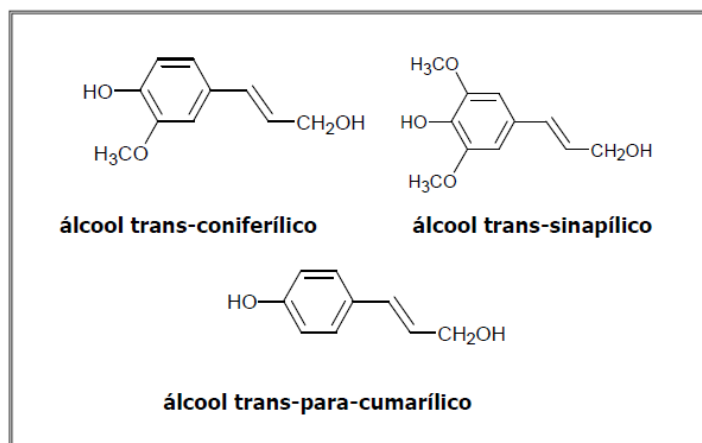
unidas por ligações do tipo 1,3; 1,4 e 1,6. Os principais componentes das hemiceluloses encontradas na natureza são as xilanas e as glucomananas.

2.2.3. Lignina

Assim como os outros componentes da biomassa lignocelulósica, a lignina também é caracterizada como uma macromolécula complexa. Por outro lado, pode-se dizer que a mesma se difere da celulose e da hemicelulose no que diz respeito a sua composição, não sendo possível caracterizá-la como uma simples combinação de monômeros. (VASQUEZ, 2007). Sua composição corresponde, majoritariamente, a três tipos de fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, ilustrados na Figura 8. Sua estrutura é heterogênea, apresentando regiões amorfas, com anéis aromáticos unidos por ligações alquil-aril-éter (ARGYROPOULOS & MENACHEM, 1997).

Esta substância é capaz de envolver as microfibrilas presentes na celulose, fornecendo rigidez, dureza e impermeabilidade para a parede celular, conferindo resistência à degradação química e ao ataque por microrganismos, e diminuindo a acessibilidade para as enzimas que degradam celulose e hemicelulose. (KUMAR *et al.*, 2009; CANILHA *et al.*, 2009; RABELO, 2007, PEREIRA JR *et al.*, 2008.)

Figura 8. Precursores primários da lignina.



Fonte: Vasquez, 2007

2.3. BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Um exemplo de material lignocelulósico é o bagaço da cana-de-açúcar. O Brasil é o maior produtor mundial de cana, seguido de Índia e União Europeia (USDA 2022). De acordo com os dados fornecidos pelo CONAB, a projeção de produção para safra 2022/2023 é em

torno de 600 milhões de toneladas, tendo a região Sudeste grande destaque nessa produção, sendo responsável por 373 milhões de toneladas.

De acordo com a EMBRAPA, a cada 1 tonelada de cana-de-açúcar processada, gera-se 280kg de bagaço, o que significa que para a safra 2022/2023, serão gerados cerca de 168 milhões de toneladas de bagaço. Tendo em vista a quantidade de bagaço gerada, é importante pensar em uma alternativa para seu uso além da queima, muito comum em usinas de etanol para a geração de energia. Sendo assim, existe um grande número de projetos de pesquisa que visam o reaproveitamento desse rejeito com foco na sustentabilidade.

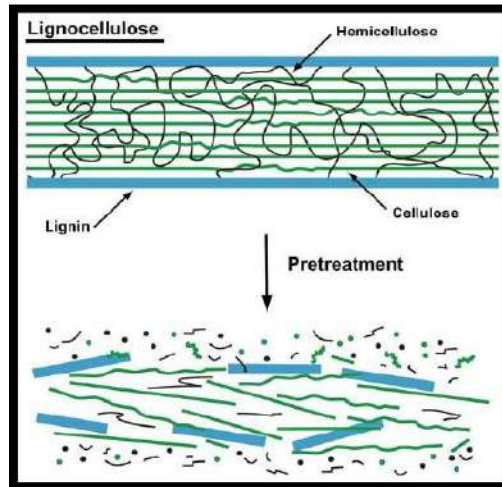
É conhecido ainda que grande parte dessa matéria prima é utilizada para suprir a demanda energética, porém, existem diversas maneiras de se utilizar o bagaço processado, dentre elas, como matéria-prima nas indústrias de papel e celulose, de fertilizantes, de combustíveis, para a produção de etanol de segunda geração, além de outros produtos da indústria química.

2.4. PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Com intuito de aumentar a disponibilidade da matéria-prima lignocelulósica ao ataque enzimático e, conseqüentemente, a eficiência da hidrólise, é realizado o pré-tratamento dessa biomassa. Essa é uma etapa de suma importância para um alto rendimento do processo, promovendo o aumento da área superficial e da porosidade dos materiais e, concomitantemente, reduzindo a cristalinidade da celulose, como pode ser visto na Figura 9. Tendo em vista a nova configuração da biomassa após o pré-tratamento, é possível perceber uma separação das frações de lignina, hemicelulose e celulose, resultando em uma hidrólise mais eficiente, o que vai liberar uma maior quantidade de compostos fermentáveis no produto final.

Na literatura é possível encontrar diferentes tipos de pré-tratamento. De acordo com ALVIRA *et al.* (2010), os mesmos podem ser divididos em 4 categorias: biológicos, físicos, químicos e físico-químicos. Na escolha de qual tipo de pré-tratamento será utilizado no processo devem ser levados em consideração os equipamentos disponíveis, a geração de inibidores, potenciais moléculas tóxicas aos processos futuros, quais frações da biomassa se tem interesse em utilizar, entre outros.

Figura 9. Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos.

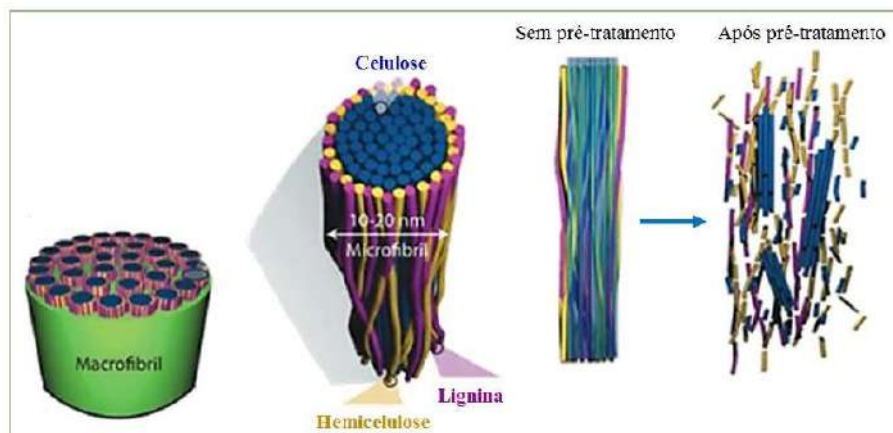


Fonte: Hector, 2009

2.4.1. Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido, também conhecido como hidrólise ácida, é um método bastante eficiente, considerando que atua na desconstrução do material lignocelulósico, como exemplificado na Figura 10, e possui um rendimento de até 90% da hemicelulose presente no mesmo. O principal monossacarídeo obtido com esse processo é a xilose e, em menores quantidades, glicose e arabinose, a depender do material utilizado. Esta alta produtividade vai depender da correta associação de diversos parâmetros, como concentração de ácido, temperatura e tempo de reação. (BAUDEL, 2006).

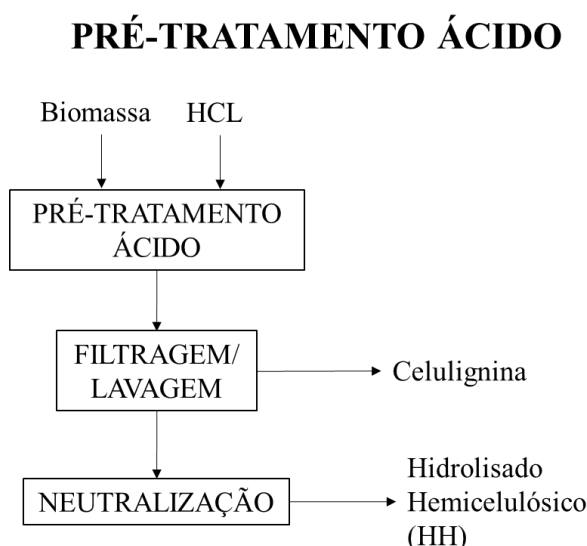
Figura 10. Representação da microfibrila de material lignocelulósico após o pré-tratamento.



Fonte: Adaptado de Rose *et al.* 2015

Apesar da alta eficácia na obtenção de açúcares, é fundamental ressaltar a formação de alguns subprodutos que podem comprometer o processo, por serem agentes inibitórios. (RESENDE, 2016). Esses elementos, de acordo com Martin *et al.* (2007), podem ser aldeídos, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, entre outros. Para que ocorra a diminuição da geração desses constituintes, é possível utilizar algumas abordagens, como condições mais amenas de temperatura e a diluição do ácido. Nessa etapa do processo podem ser utilizados os seguintes ácidos: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido acético (CH_3COOH) (RESENDE, 2016 e SANTOS 2012). Na Figura 11 pode ser visto um diagrama ilustrando o processo

Figura 11. Etapa de pré-tratamento ácido.



Fonte: Elaboração própria

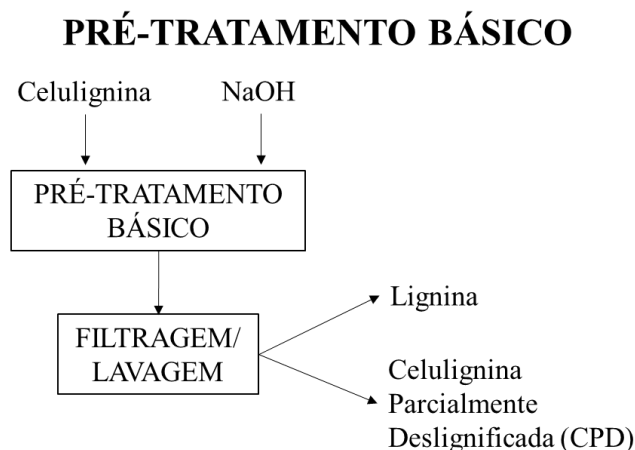
2.4.2. Pré-tratamento alcalino

Dando continuidade à metodologia do pré-tratamento, será necessária a inserção de um tratamento alcalino logo após a etapa citada no tópico anterior. O principal resultado que se deseja chegar nessa etapa é promover a liberação da celulose, para que ela se torne mais acessível, com a deslignificação, ou seja, amolecimento e solubilização da lignina na fase líquida (RESENDE 2016 e SANTOS 2012).

Da mesma maneira como ocorre na etapa anterior, é possível também maximizar sua eficácia por meio do ajuste de diferentes parâmetros como concentração da base, tempo reacional, temperaturas mais moderadas e pH do processo. De acordo com a literatura, alguns dos agentes mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH),

hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e amônia. A sucessão das etapas pode ser visualizada no diagrama de blocos da Figura 12.

Figura 12. Etapa de pré-tratamento básico



Fonte: Elaboração própria

2.5. HIDRÓLISE DO MATERIAL LIGNOCEULÓSICO

Após as etapas de pré-tratamento, ocorre a hidrólise da fração C6 do material lignocelulósico, já na forma de CPD. Essa conversão da biomassa em licores açucarados pode ser obtida por meio de duas vias diferentes, sendo elas: a hidrólise química, na qual se faz a utilização de ácidos em diferentes concentrações ou a hidrólise enzimática.

A hidrólise química é caracterizada por ser um processo mais rápido, de acordo com Zheng *et al* (2009). Por mais que tal característica seja vantajosa, é possível ressaltar que a necessidade de equipamentos resistentes à corrosão pode se tornar um grande empecilho na sua utilização.

Sendo assim, a hidrólise enzimática vem ganhando grande destaque, tendo em vista suas condições mais brandas, já que o pH, temperatura e pressão utilizados não apresentam prejuízos ao meio ambiente. Além disso, outra vantagem que podemos correlacionar com essa metodologia é a ausência de formação de inibidores na fermentação, apresentando maior rendimento de hidrólise.

2.5.1. Hidrólise enzimática

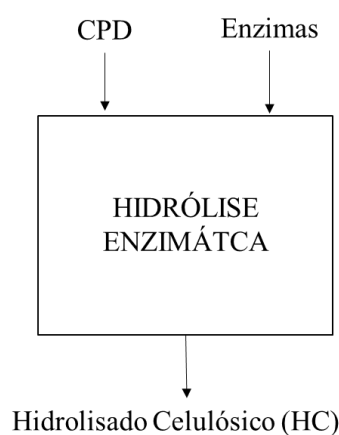
Tendo em vista o cenário atual e, levando em consideração a alta demanda na utilização de matérias primas renováveis para a geração de produtos de alto valor agregado, é

perceptível que a obtenção desse licor rico em açúcares fermentáveis gerado através da biomassa lignocelulósica tem atraído o interesse das grandes empresas.

Sendo assim, é nessa parte do processo que ocorre, de fato, a conversão, com auxílio de enzimas, da fração C6 da biomassa para a produção de açúcares fermentáveis que possam ser utilizados na fermentação, como pode ser visualizado na Figura 13

Figura 13. Etapa de hidrólise enzimática

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA



Fonte: Elaboração própria

As enzimas utilizadas no processo são chamadas de enzimas celulolíticas e é necessário que ocorra uma atuação sinérgica de um conjunto delas que incluem as celulases, hemicelulases, ligninases e pectinases, já que o substrato possui elevado grau de complexidade. Na Tabela 1 são mostradas algumas enzimas de cada categoria.

Tabela 1. Exemplos de enzimas que agem no material lignocelulósico

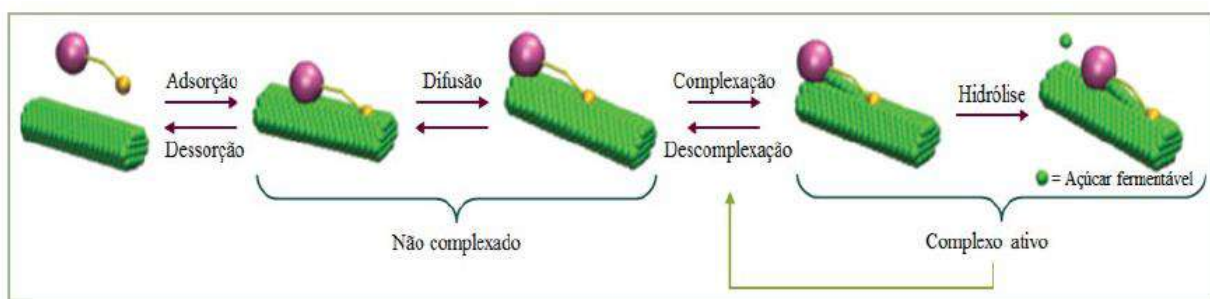
FRAÇÃO POLIMÉRICA	ENZIMAS LIGNOCELULOLÍTICAS
Celulose	Endoglucanase, Celobiohidrolase, β -glucosidase
Hemicelulose	Endo-xilanase, β -xilosidade, endo-mananase, Acetil xilana esterase, α -L-arabinofuranosidase, α -galactosidase
Lignina	Lacase, manganês peroxidase, lignina peroxidase

As celulases tem como principal propósito catalisar a hidrólise da fração celulósica, atuando nas ligações moleculares entre 3 ou mais carboidratos. As enzimas mais empregadas na literatura para os processos de hidrólise podem ser divididas em três grupos: endoglucanases,

exoglucanases e β -glucosidases. As primeiras são responsáveis por atacar as regiões internas da fibra de celulose, provocando extremidades livres, enquanto as exoglucanases são as encarregadas por degradar e clivar as ligações externas da fibra. Já a β -glucosidase é direcionada para promover a hidrólise da celobiose em glicose. (FERREIRA, 2019; CASTRO & PEREIRA, 2010; RESENDE, 2016).

A Figura 14 ilustra um processo de hidrólise catalisado por uma enzima exoglucanase e suas etapas: 1. Difusão da enzima em direção ao substrato; 2. Adsorção da enzima ao substrato e consecutiva difusão na superfície do mesmo; 3. Formação do sítio ativo enzima-substrato; 4. Reação de hidrólise no complexo ativo; 5. Descomplexação do complexo ativo enzima-substrato; 6. Dessorção da enzima

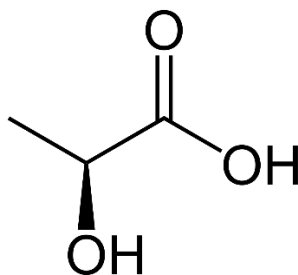
Figura 14. Exemplo das etapas de hidrólise enzimática catalisada por uma exoglucanase com módulo de ligação ao carboidrato (CBM)



Fonte: Adaptado de Rose *et al*, 2015

2.6. ÁCIDO LÁTICO

O ácido lático ou, de acordo com a nomenclatura da IUPAC, 2-hidroxiopropanóico, é classificado como um ácido orgânico, porém possui função mista, ou seja, contém uma função de ácido carboxílico e álcool. Como pode ser visto na Figura 15, sua fórmula química é $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, o que significa que esse composto possui um carbono assimétrico com 4 ligantes diferentes, sendo eles: $-\text{COOH}$, $-\text{H}$, $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_3$.

Figura 15. Fórmula estrutural da molécula de ácido láctico

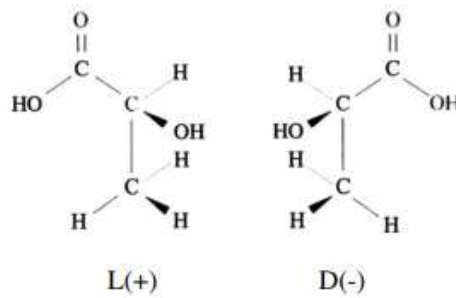
Fonte: <https://metachem.com.br/alimentacao-humana/bebidas/acido-latico/> Acesso em: 22 jun.2023

A disposição dos ligantes possui grande relevância para a utilização do ácido láctico, pois fornece dois enantiômeros que possuem características distintas: L(+)-ácido láctico e D(+)-ácido láctico, como mostra a Figura 16. É válido ressaltar que somente o isômero L pode ser metabolizado pelo organismo de mamíferos, justificando assim sua ampla utilização na indústria alimentar e medicinal (VISHNU *et al.*, 2002).

Os isômeros ópticos podem ser obtidos por meio de fermentação microbiana e de reações químicas, sendo a rota biológica mais vantajosa, tendo em vista a utilização de substratos renováveis, baixo consumo energético para sua produção e condições mais amenas de processo. A obtenção de ácido láctico por meio da hidrólise da lactonitrila, rota química atualmente utilizada na indústria por ser viável economicamente, possui como maior desvantagem a obtenção de uma mistura racêmica DL-lático, enquanto a fermentação microbiana pode produzir tanto os isômeros L-lático e D-lático puros quanto a mistura DL-lático.(XAVIER 2011; BENEVENUTI, 2016).

Tal informação corrobora a necessidade das etapas de separação e purificação no final do processo, já que os seres humanos podem consumir somente o isômero levogiro. Além disso, a produção da mistura racêmica não é interessante do ponto de vista industrial, tendo em vista que a pureza óptica da mistura e a proporção entre os dois estereoisômeros influencia diretamente na qualidade final e nas propriedades de diversos materiais que podem ser produzidos utilizando o ácido láctico como matéria-prima, como o ácido polilático ou PLA, que será abordado na sequência. (PEREIRA, 2019 *apud* SODEGARD & STOLT, 2002).

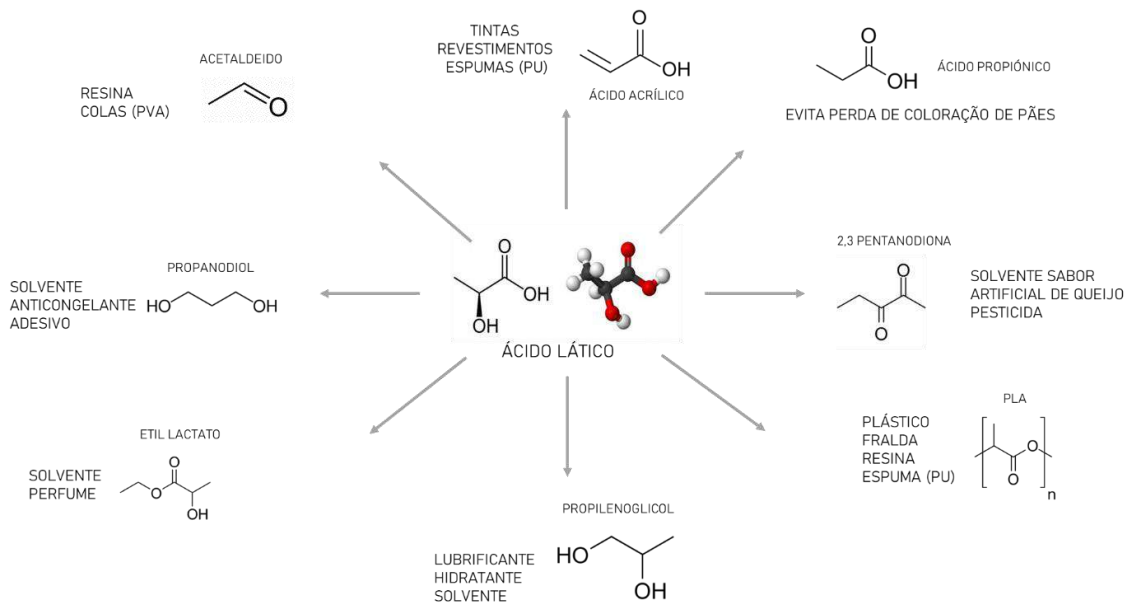
Figura 16. Estereoisômeros do ácido láctico



Fonte: Martinez *et al.*, 2013

Tendo em vista a presença dos dois grupos funcionais citados anteriormente, o ácido láctico é utilizado para a produção de diferentes materiais que podem ser caracterizados como *commodities*, como o ácido acrílico, o acetaldeído, o propanodiol, o ácido propiônico, entre outros. Levando em consideração as propriedades físico-químicas do ácido láctico, é possível dizer que as mesmas propiciam sua aplicação em diferentes núcleos industriais, como o de alimentos, cosméticos, polímeros e farmacêutico, como visto na Figura 17 (DATTA *et al.*, 1995).

Figura 17. Utilização do ácido láctico como bloco de construção na indústria química



Fonte: Adaptado de Benevenuti, 2016.

2.6.1. Aplicações do ácido láctico

Como visto anteriormente, o ácido láctico tem atraído muita atenção, levando em consideração sua vasta aplicação em diferentes setores industriais. Atualmente, pode-se afirmar que o ácido láctico tem conquistado grande destaque na produção de ácido polilático (PLA). Na indústria alimentícia, o ácido láctico é classificado como um composto geralmente reconhecido como seguro (GRAS) pela *Food and Drug Administration* (FDA) nos Estados Unidos.

Tendo em vista essa especificação, o seu mercado dentro deste setor ganhou uma grande variedade, sendo usado tanto como aromatizante, acidulante, regulador de sabor, controlador de acidez quanto como inibidor de atividade microbiana, o que tem uma enorme relevância na indústria de alimentos, já que aumenta o tempo de prateleira dos alimentos. De acordo com McDermott *et al.* (2018), podemos usar como exemplo a carne de caranguejo, que tem sua validade aumentada em mais de 2 vezes, passando de 5 dias para 11,5 dias, quando utilizado o ácido láctico como conservante (WISCHRAL *et al.*, 2019). A versatilidade deste ácido nesse setor é tão elevada que o mesmo pode ser usado também nas embalagens. Isso então demonstra que a indústria química também se relaciona fortemente com a indústria de alimentos, já que o polímero PLA inserido nas embalagens tem propriedades de barreira contra alguns microrganismos. (PEREIRA, 2019).

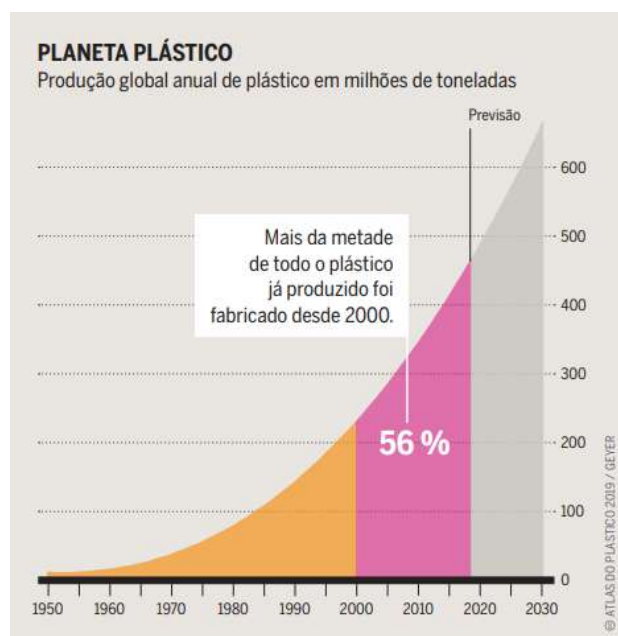
Ao se definir um uso farmacêutico, é importante ressaltar que o ácido láctico é um componente produzido pelo próprio corpo humano, logo, podemos descrevê-lo como biocompatível. Sua aplicabilidade nas medicações está relacionada à regulação do pH das células cancerígenas e seu meio. De acordo com a literatura, o tumor necessita de um pH intracelular neutro para sobreviver, sendo assim, ao aumentar a concentração de lactato nas células, diminui-se a viabilidade células das células cancerosas.

No âmbito da indústria de cosméticos e dermatologia, é relevante ressaltar que esse componente também é extremamente utilizado na produção de cremes e loções anti-idade ou anti-acne. (PEREIRA, 2019 *apud* BABILAS *et al.*, 2012). Essa oportunidade nesse setor se dá pelo fato de que o ácido láctico tem propriedades esfoliantes, antibacterianas e hidratantes, além de estimular a produção de colágeno. (PEREIRA, 2019)

2.6.2. Mercado do ácido láctico

Levando em consideração o cenário debatido pelo Tratado de Paris e a mudança de conceito vivida nas últimas décadas e, mais intensamente, nesses anos de pandemia, é notório que a indústria dos biopolímeros tem ganhado grande destaque mundial. De acordo com o Atlas do Plástico, da Fundação Heinrich Böll, há uma projeção de que a produção de plásticos em 2025 seja de 600 milhões de toneladas. Como pode ser visto na Figura 18, mais da metade de todo o plástico já produzido foi fabricado após o ano 2000, o que reforça a necessidade de um modelo de produção mais sustentável e que gere um produto menos agressivo ao meio ambiente.

Figura 18. Produção global anual de plástico em milhões de toneladas



Fonte: Atlas do Plástico, 2019

A produção de ácido láctico no ano de 2021 foi de aproximadamente 1,39 milhões de toneladas, sendo as seguintes empresas as principais produtoras: PURAC, HINDAN JINDAN, CARGILL e Corbion Total (STATISTA, 2023). Tendo em vista a diversidade de aplicações do ácido láctico apresentada anteriormente, é esperado que o seu mercado apresente grande crescimento. Essa importância na economia pode ser comprovada levando em consideração a expectativa de que em 2030 o mercado de ácido láctico atinja US\$ 5,80 bilhões de acordo com o Grand View Research (2023), com uma taxa de crescimento anual composta de 8,2%.

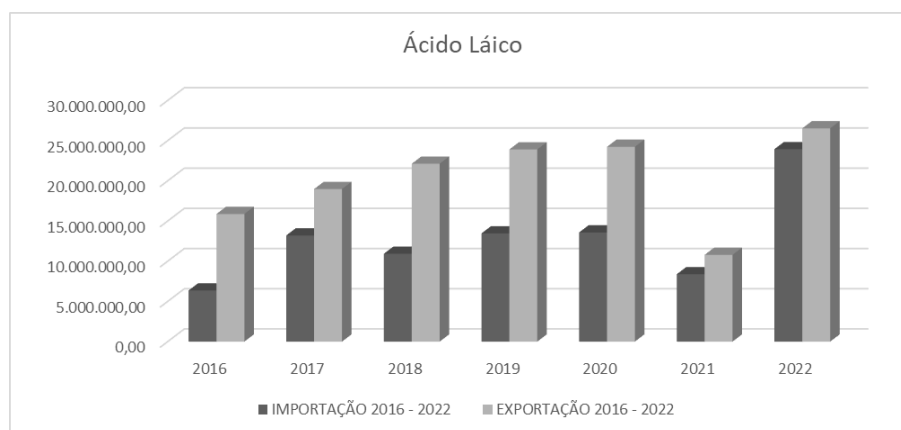
Inserido nesse cenário surge o ácido polilático (PLA), que tem apresentado um mercado também em crescente expansão. Seu mercado deve chegar a US\$ 2,77 bilhões em

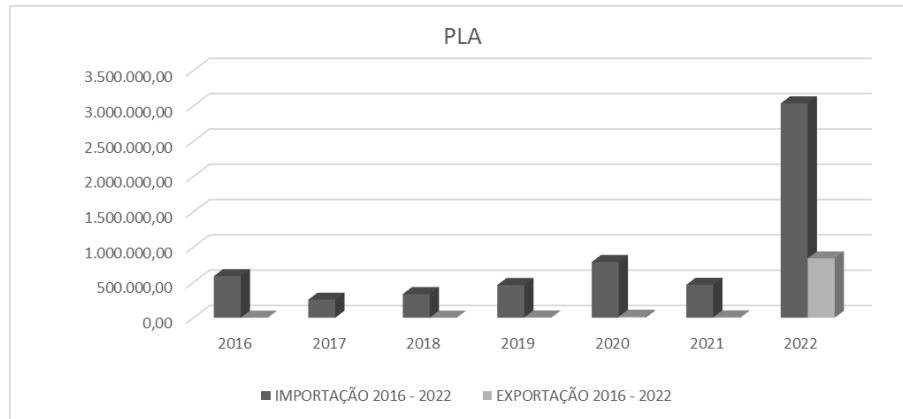
2030, com uma taxa de crescimento anual composta de 21,4%, de acordo com Grand View Research. Com toda mudança de estilo e comportamento desde o surgimento da COVID, é plausível dizer que o foco das indústrias acompanhou a tendência e também foi alterado. O PLA tem ganhado grande destaque no setor alimentício já que pode ser utilizado em embalagens de alimentos (delivery) e na produção de equipamentos e roupas de proteção nos segmentos de uso final médico e têxtil.

De acordo com os dados obtidos pela ComexStat, foi realizada uma busca utilizando a Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) para o ácido láctico e para o PLA, que são descritas respectivamente pelos números 29181100 e 39077000. É possível verificar que, ao longo dos anos, houve um aumento significativo da exportação do ácido láctico chegando, em 2020, a exportar mais de US\$ 24 milhões, apresentando uma redução significativa em 2021, que pode ser explicada pela queda na atividade industrial mundial causada pela pandemia. Já em 2022, é possível ver uma rápida recuperação da exportação do ácido láctico (US\$ 26 milhões), o que pode ser justificado pela retomada das atividades industriais. Como pode ser visto na Figura 19, o Brasil possui uma exportação significativa quando comparado a importação do ácido láctico.

Por outro lado, no comparativo de importação e exportação do PLA observa-se que o Brasil importa valores bem mais significativos do que exporta, o que reafirma a necessidade do desenvolvimento e da utilização de novas tecnologias para a produção desse material no mercado brasileiro.

Figura 19. Valores FOB de Exportação e de Importação pelo Brasil de ácido láctico e PLA

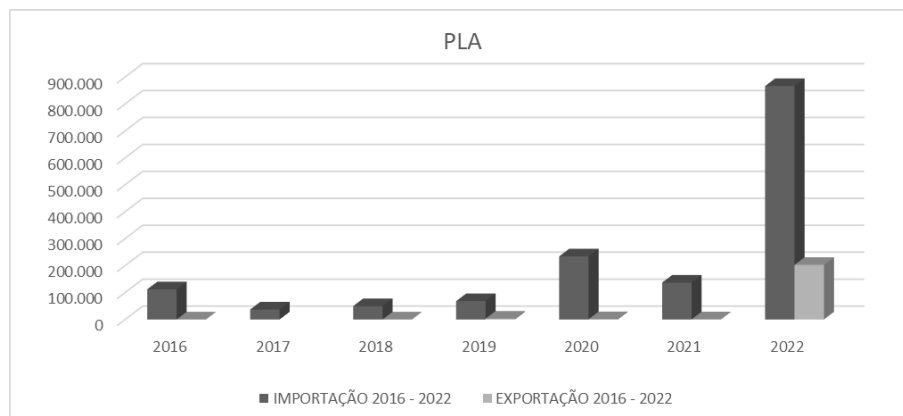
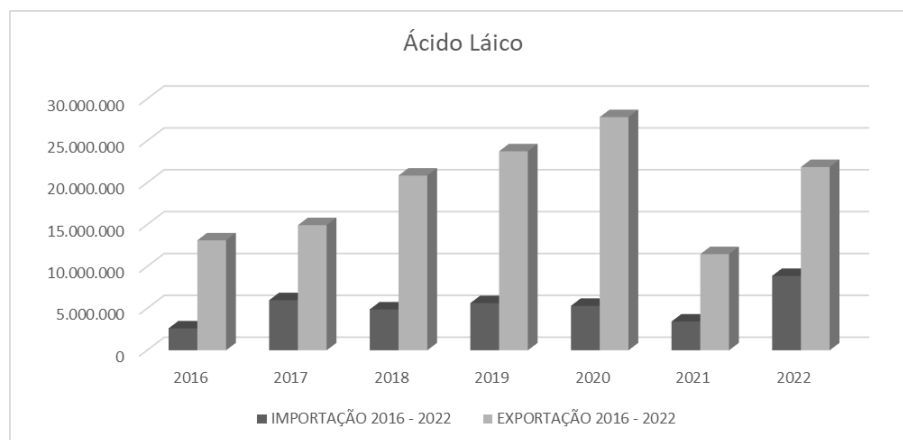




Fonte: Portal Comex Stat, acessado em 2021

Utilizando ainda o mesmo portal, foi realizada uma análise da quantidade, em quilogramas, que foi exportada e importada, o que permitiu que fosse feita uma análise relativa do preço por quilograma. As análises podem ser verificadas na Figura 20.

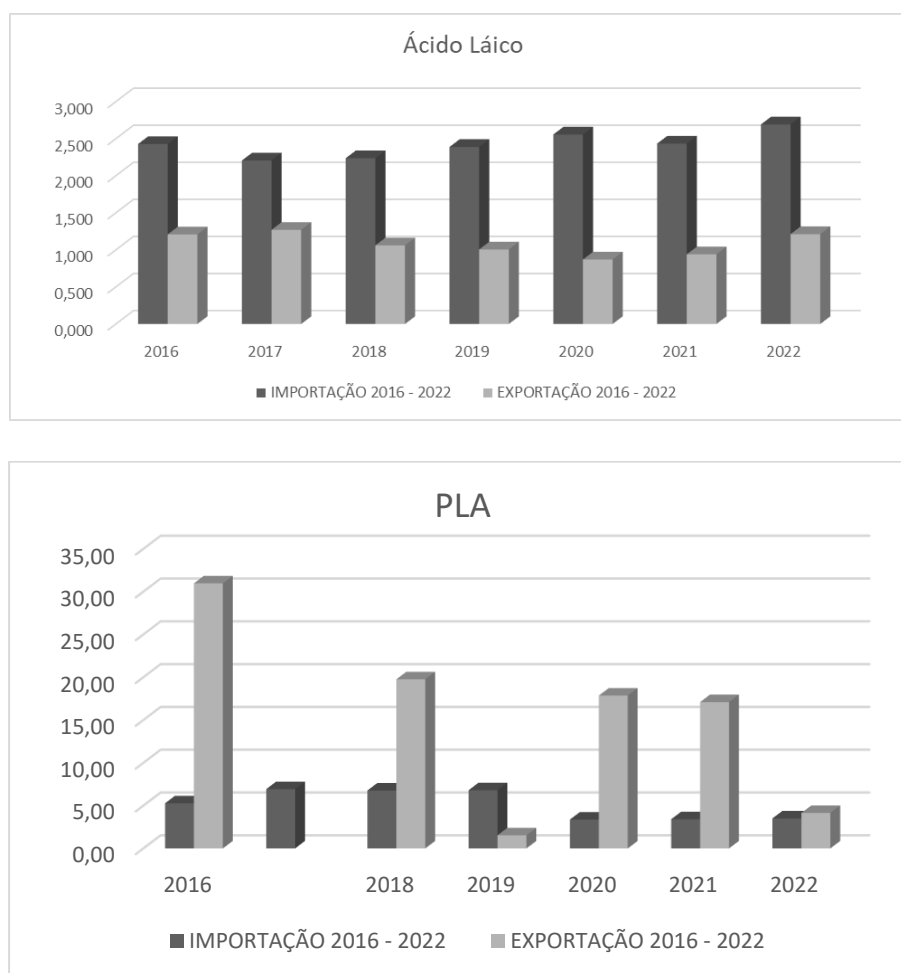
Figura 20. Quantidades, em quilograma, de exportação e de importação de ácido láctico e PLA no Brasil



Fonte: Portal Comex Stat, acessado em 2021

Como resultado da análise dos gráficos apresentados, é possível afirmar que a balança comercial do ácido láctico é superavitária, representando que o Brasil exporta mais do que importa, tanto financeiramente quanto em valores absolutos. Apesar de apresentar um valor relativo US\$/Kg não tão significativo na exportação, é possível afirmar que o ácido láctico apresenta grande relevância no mercado brasileiro já que a exportação foi 78% maior que a importação, em valores FOB, no ano de 2020. Ainda em um cenário de pandemia, no ano de 2022, a exportação foi aproximadamente 11% maior que a importação, mostrando um início da retomada tanto da produção nacional quanto do consumo externo.

Figura 21. Valores de US\$/KG de Exportação e de Importação pelo Brasil de ácido láctico e PLA



Fonte: Portal Comex Stat, acessado em 2021

Em contrapartida, no que diz respeito ao PLA, o cenário é o oposto. O Brasil importa muito mais PLA do que exporta, como pode ser visto na Figura 21. Entretanto, ao se tratar da relação US\$/Kg, é possível verificar que, até o ano de 2021, o preço do PLA exportado

é muito mais atrativo, chegando a ser dezoito vezes maior do que o preço do ácido láctico exportado.

2.7. ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO

Como dito anteriormente, o ácido láctico pode ser obtido por rotas químicas ou bioquímicas, também conhecidas como fermentativas. A rota química é caracterizada por produzir os dois isômeros do ácido láctico, mas apresenta maior facilidade para purificação por não conter altos teores de substrato residual ou componentes de meio de cultivo misturados ao produto final. Utilizando esta rota, podemos destacar os seguintes exemplos como processos de produção de ácido láctico: a hidrólise da lactonitrila, a oxidação do propilenoglicol e a reação entre acetaldeído, água e monóxido de carbono. Entretanto, somente a hidrólise da lactonitrila é utilizada em escala industrial, devido a sua maior viabilidade econômica. (DATTA *et al.*, 1995).

2.7.1. Rota bioquímica

Para a produção de ácido láctico por rota bioquímica, utilizam-se microrganismos capazes de fermentar diferentes fontes de carbono, como as bactérias homoláticas do gênero *Lactobacillus*, que produzem majoritariamente ácido láctico ao final do processo. Entretanto, é válido ressaltar que, devido aos avanços tecnológicos, podemos destacar também algumas leveduras geneticamente modificadas que possuem altos valores de produtividade em ácido láctico, por exemplo *Candida utilis*. (IKUSHIMA, 2010).

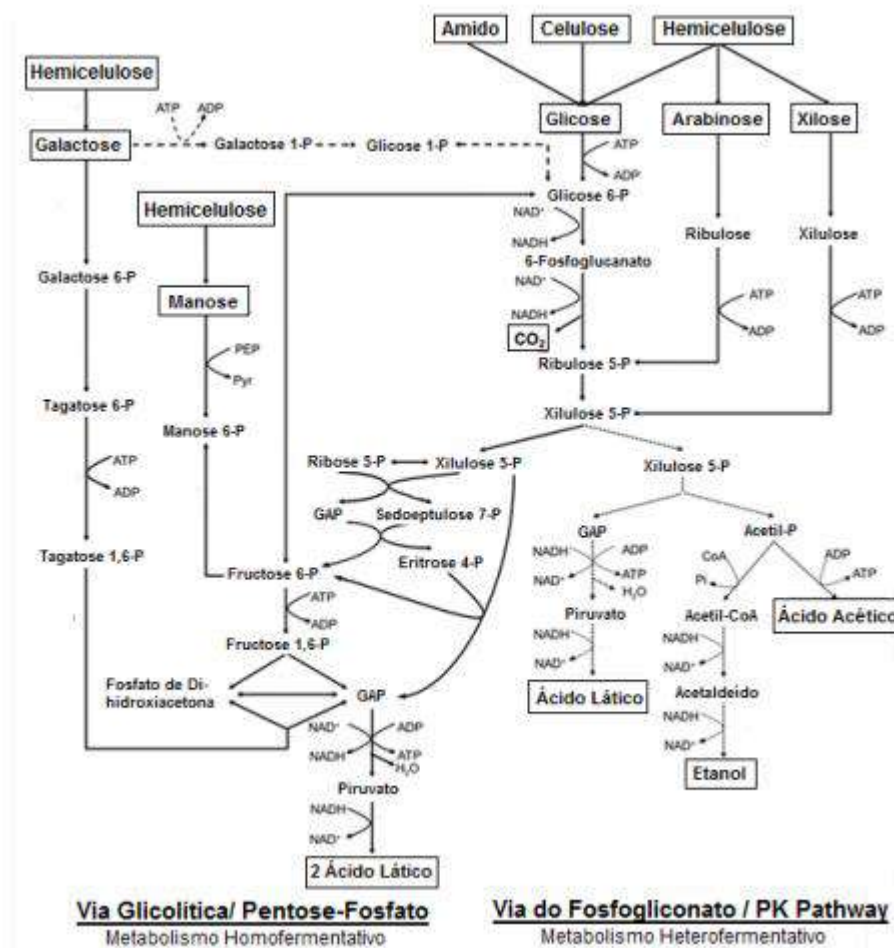
Nesta rota, a matéria prima utilizada para a fermentação láctica pode ser classificada como biomassa de primeira geração, de segunda geração ou terceira geração. A primeira pode ser exemplificada pelas culturas alimentícias como milho, trigo e arroz, a segunda por resíduos agroindustriais como bagaço de cana, polpa de papel e celulose e soro de queijo e, por último, a terceira por macro e/ou microalgas.

Como já dito anteriormente, as bactérias são os principais agentes fermentativos para a produção de ácido láctico pela rota bioquímica. As mesmas podem ser classificadas como homofermentativas ou heterofermentativas, levando em consideração os principais produtos obtidos e as vias metabólicas, que serão explicadas logo a seguir. As bactérias homofermentativas, que podem ser exemplificadas pelos gêneros *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Lactococcus* e alguns *Lactobacillus*, tem como produto somente o ácido láctico. Podemos

caracterizá-las por ter sua via metabólica iniciada pela via glicolítica, ou seja, ocorre a oxidação da glicose com geração de duas moléculas de piruvato e, ainda é válido ressaltar que, seu rendimento é maior que 85% com geração de 2 moléculas de ATP/molécula de glicose. (BENEVENUTI, 2016).

Já as bactérias do gênero *Leuconostoc* e alguns *Lactobacillus*, podem ser caracterizadas por serem bactérias heterofermentativas, gerando como produto não só o ácido láctico como também o ácido fórmico, etanol e o dióxido de carbono. Sua via metabólica é iniciada pela via oxidativa das pentoses fosfato, gerando uma molécula de piruvato e uma de acetato, com seu rendimento de 50% com geração de 1 molécula de ATP/molécula de glicose, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22. Metabolismo de carboidratos por bactérias lácticas



Fonte: Adaptado TAN *et al* 2017

2.8. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE PRODUÇÃO

Ao se questionar sobre otimização de processos fermentativos, devemos ter como prioridade o controle das condições operacionais como pH, temperatura e agitação. Os controles de tais parâmetros são fundamentais para garantir elevada produtividade e um bom rendimento.

Na rota bioquímica, é fundamental manter o pH dentro da faixa ideal de fermentação, normalmente mantido entre 5 e 6,5, evitando o crescimento de outros microrganismos contaminantes e perda de atividade metabólica do agente de interesse. A adição de um agente tamponante é essencial para assegurar o controle de pH do meio reacional. O composto químico que mais se destaca para desempenhar o controle do pH é o carbonato de cálcio (CaCO_3) já que também irá favorecer a produção de lactato. (ANURADHA *et al.*, 1999; LIMA, 2002).

Já para o controle da temperatura, deve-se levar em consideração a temperatura ótima de crescimento do agente biológico escolhido para o processo, normalmente variando entre 25 e 37 °C (ANURADHA *et al.*, 1999; LIMA, 2002). Outro parâmetro fundamental para o sucesso de um processo fermentativo é a agitação, pois ela promove o contato entre o ácido láctico produzido e o agente tamponante CaCO_3 , o que promove a formação de lactato de cálcio que posteriormente será separado e purificado (ANURADHA *et al.*, 1999; LIMA, 2002).

Dessa forma, destaca-se que a rota bioquímica apresenta vantagens relevantes quando comparada com a rota química já que possibilita a utilização de condições brandas de processo, matéria-prima de baixo custo e ainda proporciona a produção majoritária de um isômero do ácido láctico.

2.9. PROCESSOS FERMENTATIVOS

Para a produção de ácido láctico, os métodos fermentativos mais comumente utilizados são os processos em batelada alimentada e contínuo. No processo em batelada, a característica mais determinante é a inserção do meio de cultivo com seus reagentes e nutrientes no início do processo. Esse estilo de produção apresenta vantagens e desvantagens. A principal vantagem que se pode pontuar é a flexibilidade operacional, já que é possível obter diferentes produtos com o controle dos parâmetros, como um processo químico convencional. Por outro lado, a desvantagem que pode ser observada é o impedimento da alimentação de reagentes e da descarga de produtos, o que vai causar interferência no cultivo com o passar do tempo.

Ao se tratar de uma batelada simples, é possível verificar a existência de alguns entraves como a acidificação do meio reacional e a alta concentração de substrato no início do procedimento. O primeiro obstáculo citado ocorre devido ao aumento da concentração de ácido láctico, o que reduz o pH do meio e prejudica o metabolismo do microrganismo, diminuindo a produtividade. Já o segundo, pode ter como resposta a repressão catabólica, limitando o crescimento celular e, conseqüentemente, diminuindo a produção de ácido láctico.

Em contrapartida, na tentativa de reduzir essas desvantagens e tornar o processo de batelada ainda mais eficaz, é possível a utilização da batelada alimentada, caracterizada por repetições de ciclos de alimentação. São utilizadas concentrações mais baixas dos componentes do meio de cultivo, e adições sucessivas são realizadas de modo a manter as condições do meio propícias ao crescimento celular ou à produção da molécula de interesse. De toda forma, o problema de concentração de produto final no sistema ainda se mantém.

O segundo modo de operação mais utilizado na produção de ácido láctico é o contínuo, que apresenta a especificidade de manter o volume do meio reacional constante durante o processo de fermentação por meio de uma vazão predeterminada da alimentação do meio de cultura e da retirada do caldo fermentado em mesma proporção (LEVENSPIEL, 1972).

A vantagem deste método é a redução do tempo “morto”, proporcionando um aumento da produtividade, já que não é necessária a interrupção a cada ciclo reacional e o produto não se acumula no sistema. Por outro lado, as desvantagens inerentes a esse processo são o alto custo de investimento e a maior possibilidade de contaminação, pois o vaso reacional recebe constantemente meio de cultivo novo e libera produto, não sendo um sistema fechado e não tendo paradas para limpeza a cada novo ciclo.

Além disso, existem ainda as configurações de processo características da rota bioquímica e que envolvem a hidrólise das matérias-primas lignocelulósicas e o processo fermentativo em si. Dentre essas configurações, pode-se destacar: Sacarificação com Fermentação Separada (do inglês, Separated Hydrolysis and Fermentation, SHF), Sacarificação com Fermentação Simultânea (do inglês, Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF) e Sacarificação com Co-Fermentação Simultânea (do inglês, Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation, SSCF).

Como o próprio nome diz, a configuração SSCF pode ser utilizada quando há o interesse de realizar, em um mesmo vaso racional e sequencialmente, a sacarificação (por hidrólise enzimática) e a fermentação tanto dos açúcares C5 (pentoses) quanto C6 (hexoses)

presentes no meio de fermentação. Este tipo de abordagem é favorável por promover a redução da repressão catabólica durante a fermentação, pois a liberação da glicose no biorreator não será imediata, impedindo assim que elevadas concentrações do substrato no meio sejam observadas.

2.10. PROCESSO DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO

Posteriormente à etapa de fermentação, onde ocorre de fato a conversão do substrato em ácido láctico nos biorreatores, se faz necessária uma nova etapa, fundamental para o processo, na qual o produto será separado do meio de cultivo e das células, depois purificado. Esse conjunto de operações unitárias é chamado de downstream. Como operações de downstream podemos citar centrifugação, os diversos tipos de cromatografia, filtração, separação por membranas, entre outros.

Na produção de ácido láctico por rota bioquímica, é possível verificar a existência de diversas metodologias responsáveis pela separação e purificação do produto. O método mais utilizado na separação para obtenção deste ácido é a precipitação. Essa etapa ocorre após a formação de lactato com a adição de CaCO_3 , em seguida o material é filtrado e o produto misturado com um ácido forte (normalmente ácido sulfúrico) para acidificação. Em seguida, ocorre novamente uma filtração para que seja possível separar o sulfato de cálcio (CaSO_4) do ácido láctico.

Apesar da precipitação ser muito comum, a purificação (ou recuperação) do ácido láctico pode ser realizada por diversas técnicas, como pode ser visto na literatura. Alguns exemplos dessas técnicas são: extração reativa (JÄRVINEN *et al.*, 2000), eletrodialise (HÁBOVÁ *et al.*, 2004), separação com membranas (PERSSON, JÖNSSON & ZACCHI, 2001) e adsorção por troca iônica (JOHN; NAMPOOTHIRI; PANDEY, 2008). Para a etapa de purificação, tem se estudado diversas metodologias pois trata-se de uma etapa com um elevado custo e com uma natureza bastante complexa, o que acaba gerando muitas perdas de produto.

É necessário ressaltar que algumas metodologias abordadas possuem relevantes pontos negativos. Na extração reativa são necessárias grandes quantidades de solventes, o que causa um efeito tóxico e elevado custo. Na eletrodialise, algumas células podem ficar aderidas às membranas, diminuindo assim a eficiência do processo. (MOLDES, ALONSO & PARAJO, 2003). Em contrapartida, temos a cromatografia por troca iônica, que apresenta vantagens mercadológicas por já existir uma grande variedade de resinas comerciais, resultando em uma

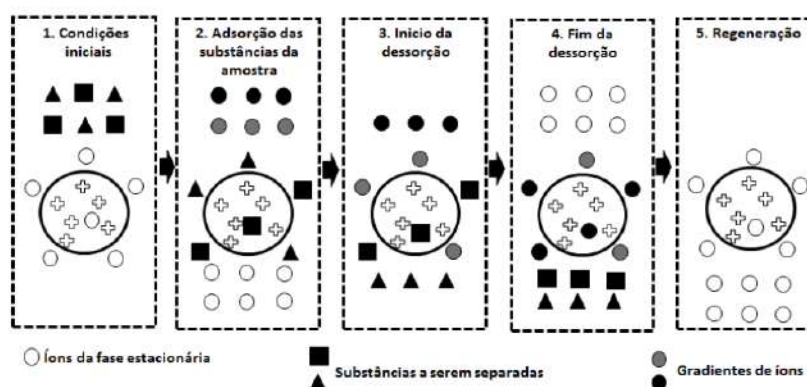
vasta possibilidade de combinações para adequar o processo de separação ao produto de interesse. (TONG *et al.*, 2004).

2.10.1. Cromatografia por troca iônica

A cromatografia por troca iônica é uma técnica de separação baseada nas características físico-químicas dos compostos, principalmente relacionada aos íons que os compõem. Esta técnica é estabelecida por meio da migração diferenciada dos componentes de uma mistura tendo em vista as interações entre as fases móvel e estacionária. (ARCANJO, 2014)

De acordo com a Figura 23, este processo pode ser dividido em 5 diferentes etapas. No primeiro estágio, em condições iniciais, existe um equilíbrio entre ânions e cátions no sistema. Em um segundo momento, ocorre a adsorção da mistura, deixando livres os íons da fase estacionária em quantidade equivalente à adsorvida. No início da dessorção, é realizada a troca do eluente, removendo as substâncias que ficaram retidas na coluna, etapa que pode ser acelerada ou retardada com um gradiente da concentração de sal. As etapas subsequentes tratam da retirada das substâncias não eluídas da coluna e o reequilíbrio dos trocadores, promovendo a regeneração da coluna de troca iônica.

Figura 23. Etapas do processo de separação por troca iônica



Fonte: .Adaptado por ARCANJO, 2014

2.11. SÍNTESE E ANÁLISE DE PROCESSOS

Nessa parte do trabalho, a partir da escolha da rota tecnológica, será analisado de forma geral o projeto de uma planta piloto para o aproveitamento das frações C5 e C6 de

biomassa lignocelulósica, bagaço de cana-de-açúcar, na produção de ácido lático. A criação de um projeto pode ser dividida em síntese e análise de processos.

A síntese de processos pode ser caracterizada como a “arquitetura” do processo, já que corresponde à concepção do mesmo. Nessa etapa, será necessário definir a rota utilizada para obtenção do produto de interesse, estabelecer o número e o tipo de biorreatores, definir o número e o tipo de separadores e por último, definir o diagrama de blocos do processo.

Já a análise de processos equivale ao detalhamento e otimização do diagrama de blocos. Esse detalhamento relaciona-se ao cálculo de dimensões dos equipamentos, do consumo de insumos e matérias primas, cálculo de vazão e condições das correntes e, não menos importante, calcular e avaliar a lucratividade do processo como um todo por meio de um estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE).

Diante da complexidade de realizar um projeto de forma manual e para reduzir os cálculos complexos, foram criados *softwares* com o objetivo de dinamizar o desenvolvimento de simulações computacionais, auxiliando o trabalho do engenheiro projetista e concedendo autonomia na projeção de plantas industriais. Existe uma crescente oferta de simuladores disponíveis no mercado, dentre eles o *UniSim Design*, o *Aspen Plus* e o *SuperPro Designer*. De forma mais simplificada, podem ser utilizados ainda softwares capazes de realizar iterações e simplificar os cálculos, como o MatLab® e o Microsoft Excel®.

3. OBJETIVOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo geral propôr uma planta para a produção de ácido láctico, visando o aproveitamento das frações C5 e C6 de resíduos lignocelulósicos provenientes da cana-de-açúcar.

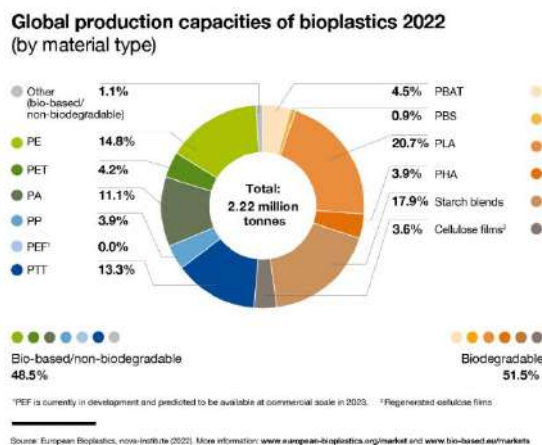
Podemos citar como objetivos específicos deste trabalho:

- O levantamento dos parâmetros de processo para escalonamento da produção de ácido láctico;
- A proposta de um diagrama de blocos da planta industrial para produção de ácido láctico por rota bioquímica;
- A descrição das etapas e equipamentos principais necessários para a execução do projeto;
- A execução e análise do balanço material das etapas de produção utilizando os dados obtidos da literatura.

4. CONCEPÇÃO DO PROJETO

Considerando a crescente demanda da indústria do plástico, o escopo do presente trabalho foi idealizado para estimar uma planta industrial para a produção de ácido láctico, visando posterior aplicação desse material para a produção de PLA, que é um material de maior valor agregado, e o aproveitamento das frações C5 e C6 de biomassas lignocelulósicas. De acordo com a Conferência Europeia de Bioplásticos, é possível ver que o PLA tem grande relevância nesse mercado, já que, em 2021, foi o segundo bioplástico mais produzido mundialmente, perdendo somente para o PBAT (Polibutirato), como visto na Figura 24.

Figura 24. Produção global de bioplásticos em 2021 (por tipo de material)



Fonte: <https://www.european-bioplastics.org/market/#>

De modo que a planta proposta tenha relevância no cenário nacional foi estipulada uma produtividade média de 20.000 toneladas/ano de ácido láctico, o que irá gerar um consumo de milhares de toneladas de matéria-prima. Considerando o cenário nacional, a elevada capacidade produtiva do Brasil e a alta demanda que será gerada pela planta, foi escolhido o bagaço de cana como fonte de carbono para este trabalho.

O diagrama de blocos da Figura 25 ilustra as macros etapas do processo de obtenção do ácido láctico, que compreende desde o pré-tratamento da biomassa até a purificação do ácido de interesse, sendo dividido em pré-tratamento, bioprocessamento e downstream.

Figura 25. Macro etapas do processo de obtenção de ácido láctico por rota bioquímica



Fonte: Elaboração própria

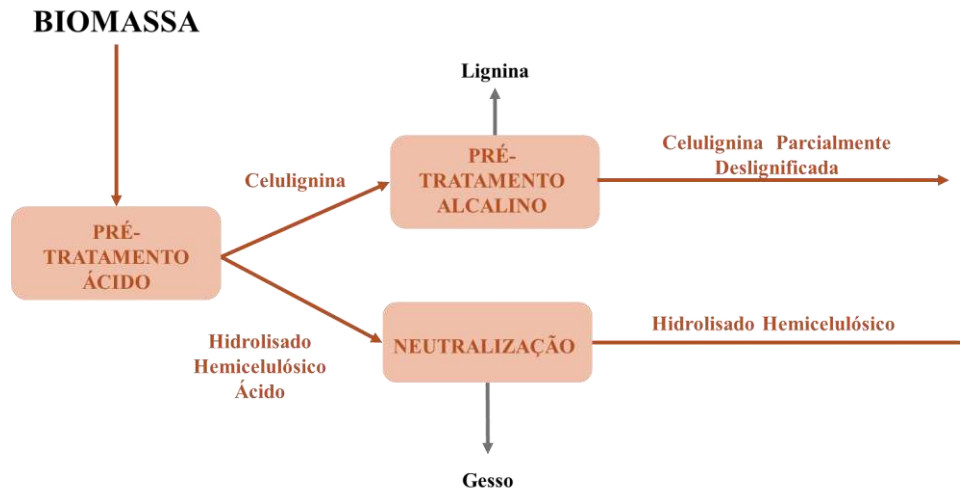
A concepção da planta industrial deste trabalho e as estimativas obtidas utilizaram como parâmetros dados provenientes da literatura e discussões com o orientador. A partir da seção 4.1 serão apresentados os dados dos trabalhos tomados como referência, cuja temática principal é a obtenção de ácido láctico, tornando possível a idealização de uma planta piloto.

4.1. PRÉ-TRATAMENTO

Previamente ao tratamento da biomassa, é necessário promover a moagem do material lignocelulósico, reduzindo sua recalcitrância e deixando as frações polissacarídicas mais acessíveis para as etapas subsequentes, onde elas serão convertidas a monômeros de açúcar (GALBE & ZACCHI, 2012; MOSIER *et al.*, 2005; ZHU & PAN, 2010). Por se tratar de bagaço de cana, sabe-se que o material não apresenta elevada dureza ou resistência mecânica, facilitando seu processamento. Em uma planta industrial, essa característica permite que seja utilizado praticamente qualquer tipo de moinho (de facas, de martelos, de bolas, entre outros). Para este projeto, foi determinado o uso de um moinho de facas.

Como pode ser visto na Figura 26, o primeiro bloco é subdividido em 3 etapas: moagem, pré-tratamento ácido e pré-tratamento alcalino.

Figura 26. Diagrama de blocos do processo de pré-tratamento do bagaço de cana



Fonte: Elaboração própria

Para este trabalho, foi escolhido o pré-tratamento físico-químico, que consiste em um pré-tratamento ácido seguido de um pré-tratamento alcalino. A designação desse pré-tratamento levou em consideração a necessidade de se utilizar as frações C5 e C6 da biomassa, de forma a aumentar o rendimento global do processo, somando-se pentoses e hexoses. Os pré-tratamentos escolhidos irão utilizar soluções diluídas de ácido e base, reduzindo também a formação de compostos inibidores da fermentação. (HAMELINCK *et al.*, 2005).

Esse tipo de pré-tratamento ocorre em dois estágios distintos. A matéria-prima será submetida inicialmente ao pré-tratamento ácido, no qual será aspergida em todo o bagaço uma solução de H₂SO₄ 1% (v/v) em uma proporção 1:2,8 (g:ml). A mistura ficará acometida durante 27 minutos em uma temperatura de 121°C e pressão de 1 atm, como descreveu Betancur e Pereira Jr (2010). Para esta etapa do projeto, é necessário a utilização de um reator fabricado com material que tenha resistência a altas temperaturas e pressão, e não sofra com efeitos de corrosão, devido a utilização do ácido sulfúrico, como o aço inox 304 ou 316.

Após a primeira etapa do pré-tratamento, se faz necessária a utilização de filtros prensa industriais para ter como resultado desta etapa inicial uma fração líquida, que denominaremos como hidrolisado hemicelulósico (HH), e uma fração sólida, que intitularemos como celulignina, que será encaminhada diretamente ao tratamento alcalino. A composição do HH está descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Composição do hidrolisado hemicelulósico do bagaço de cana após o pré-tratamento ácido

Componente	Concentração (g/L)
Glicose	3,9 ± 1,7
Xilose	55,3 ± 3,2
Celobiose	2,3 ± 1,7
Ácido Acético	12,1 ± 2,5
HMF	0,06 ± 0,01
Furfural	0,19 ± 0,03

Fonte: Adaptado de WISCHRAL *et al.*, 2019.

Antes de ser direcionado para os biorreatores de fermentação, é necessário promover uma neutralização do HH por meio do método “*overliming*”, no qual o pH é ajustado para 6,5. Este processo consiste na remoção do ácido sulfúrico a partir da adição de óxido de cálcio que, como consequência, promove um aumento do pH e a precipitação de um composto conhecido como gesso. Para isso, a corrente contendo a fração líquida resultante do pré-tratamento ácido é direcionada para um tanque de armazenamento no qual será aspergido o óxido de cálcio. De acordo com Mohagheghi *et al.* (2006), o rendimento dessa etapa pode variar de 97 a 100%. Após a neutralização, é necessário fazer a separação do gesso do HH por meio de filtros rotativos a vácuo.

A celulignina deve então ser submetida ao pré-tratamento alcalino. Para isso, utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio a 4% (m/v) com uma razão sólido:líquido de 1:20 (g:ml) por 30 minutos a 121 °C e 1 atm, de acordo com o método otimizado por VASQUEZ (2007). Para esta segunda etapa do pré-tratamento, é preciso novamente de reatores com resistência a altas temperaturas, pressão e corrosão, e a utilização novamente de filtro prensa para promover a separação das frações. Podem ser utilizados os mesmos sistemas da etapa anterior, levando em consideração a alta resistência do aço inox a variações de pH.

Como resultado dessa primeira macro etapa temos 3 correntes, sendo elas o hidrolisado hemicelulósico (HH), a celulignina parcialmente deslignificada (CPD) e a lignina. A primeira delas, já neutralizada, deve ser armazenada para uso na fermentação. A segunda corrente, CPD, por sua vez, deve ser transferida para outro reator, onde será submetida à hidrólise enzimática antes do processo fermentativo. A composição da CPD pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição do bagaço de cana *in natura* e após os pré-tratamentos ácido e básico

Fração	<i>In natura</i>	CPD
Celulose (%)	34,7 ± 2,1	60,9 ± 4,5
Hemicelulose(%)	25,2 ± 0,8	11,6 ± 2,7
Lignina (%)	19,2 ± 0,2	8,1 ± 0,3
Cinzas (%)	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1

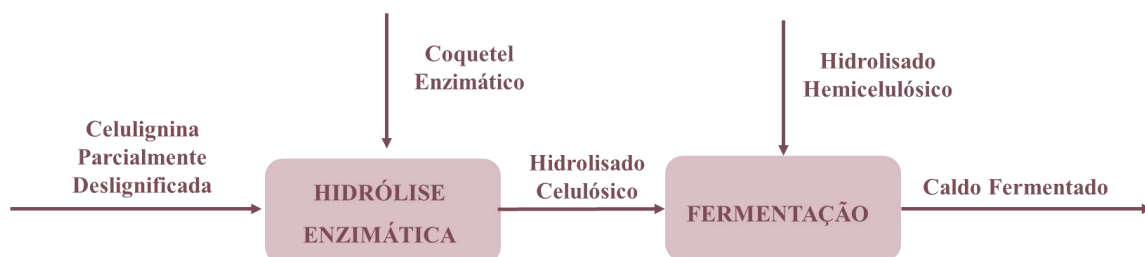
Fonte: Adaptado de WISCHRAL, 2019.

A lignina, ou licor negro, como também é conhecida, deve ser armazenada e utilizada como fonte de energia para a própria planta, por ser um material de alto poder calorífico (ALVES & MACRI, 2013). Para o seu reaproveitamento, utiliza-se um único equipamento chamado evaporador, com o objetivo de concentrar a corrente líquida proveniente do pré-tratamento alcalino para que, posteriormente, seja viável a utilização da lignina para queima. O poder calorífico da lignina é de 26,6 kJ/g, o que mostra o enorme potencial desse material em substituição à queima direta do bagaço nas indústrias, uma vez que os polissacarídeos geram energia na faixa de 18 kJ/g (SHARMA *et al.*, 2021). Considerando os percentuais de lignina no bagaço *in natura*, no HH e no CPD, é possível estimar a massa de lignina na corrente de saída do pré-tratamento, que será apresentada nos resultados.

4.2. BIOPROCESSO

A próxima macro etapa, Bioprocesso, onde ocorrerão os processos primordiais do trabalho, é composta pela conversão, por via enzimática, dos polissacarídeos do CPD em açúcares e, posteriormente, da fermentação dos açúcares provenientes do HH e da hidrólise do CPD por bactérias lácticas, produzindo assim o ácido láctico, nossa molécula de interesse, como pode ser visto na Figura 27.

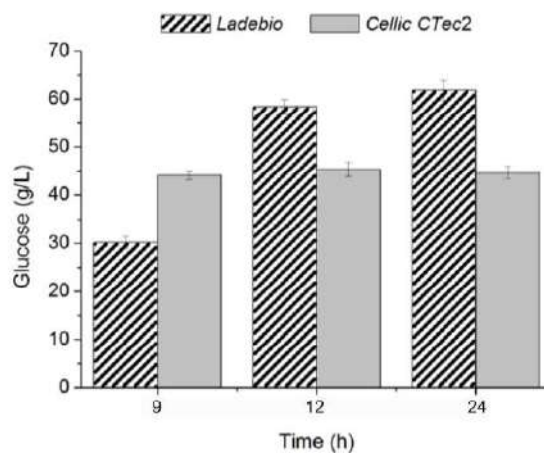
Figura 27. Diagrama de blocos do bioprocesso envolvendo as etapas de hidrólise enzimática e fermentação



Fonte: Elaboração própria

Para a hidrólise enzimática, optou-se por utilizar como parâmetro o coquetel enzimático otimizado previamente por Mendez *et al.* (2016) no LADEBIO, uma vez que, como pode ser visto na Figura 28, o mesmo teve um rendimento de quase 60 g/L de glicose em 12 h de hidrólise para uma carga de sólidos de 100 g/L, o que representa 92% de conversão, mostrando-se mais eficiente do que o coquetel comercial de referência (Cellic CTec2).

Figura 28. Comparação da concentração de glicose obtida após a hidrólise utilizando o coquetel comercial e o produzido por Mendez *et al.* (2016)



Fonte: WISCHRAL *et al.*, 2019.

Este coquetel será adicionado ao CPD em um biorreator, que terá suas condições controladas de modo que fique constantemente em uma temperatura de 50°C com pH 5,0 e rotação em 200 rpm. As cargas de sólido (CPD) e proteína (coquetel) utilizadas foram respectivamente 180,6 g/L e 24 mg/g de celulose, e tomando como base mais uma vez o trabalho de Mendez (2016) essas condições apresentarão uma eficiência de hidrólise de 63%. O biorreator deve ser mantido nestas condições por 24 h antes de ser iniciada a fermentação.

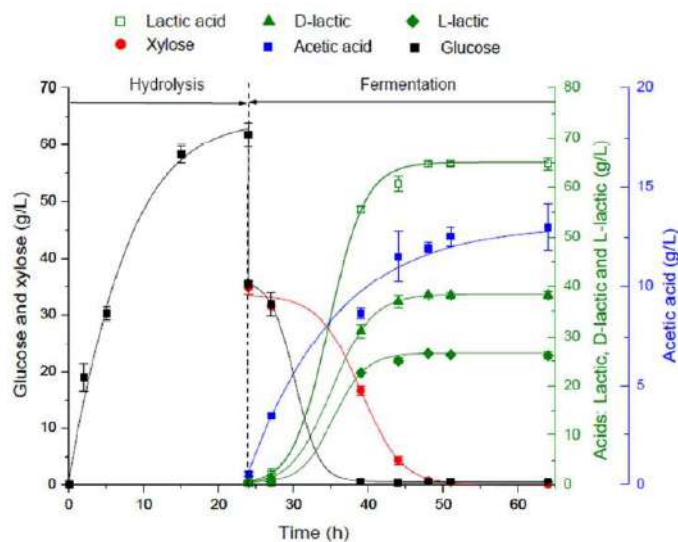
O processo de hidrólise enzimática será conduzido no mesmo biorreator que ocorrerá a fermentação, o que chamamos de Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas (SSCF). Em outros termos, o processo SSCF é constituído de uma conversão do CPD em hidrolisado celulósico, rico em glicose, podendo também, porém em baixas concentrações, ocorrer a conversão de hemicelulose em açúcares monoméricos, que seria principalmente xilose, e de uma fermentação utilizando os açúcares provenientes da hidrólise. Como já dito, considerando o processo SSCF, a produção de ácido lático ocorrerá no mesmo biorreator que a etapa anterior, tendo somente suas condições adequadas para a fermentação e a adição da corrente HH, resultado do pré-tratamento ácido.

De acordo com WISCHRAL *et al.* (2019), foram realizados diversos estudos com diferentes cepas produtoras de ácido lático. Após a análise dos resultados da literatura, optou-se pela utilização de *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041 para os cálculos, já que foi o microrganismo que apresentou os melhores resultados, com uma produção de 64,8 g/L, rendimento de 0,93 g de substrato/g de ácido lático e produtividade de 1,01 g/(L.h).

O inóculo da fermentação deve ocorrer com 10% (v/v) da suspensão celular de *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041, que deve ter sido previamente cultivada em meio MRS nas condições de 37°C e 120 rpm (WISCHRAL *et al.*, 2019). As condições da fermentação para este caso são pH 6,5, rotação em 120 rpm e temperatura 37°C. Utilizando o trabalho citado anteriormente, deve-se adicionar ao biorreator o volume equivalente de HH ao de HC gerado na hidrólise. Todo o processo, considerando desde a hidrólise até o fim da fermentação, tem a duração aproximada de 48h.

Como as etapas de hidrólise e fermentação ocorrerão em um mesmo biorreator, é fundamental levar em consideração a singularidade de cada processo para que seja viável a escolha do equipamento. Para esse estágio, todo o processo foi realizado em um biorreator de inox 304 ou 316, com capacidade de suportar altas temperaturas, já que será importante também promover a esterilização com vapor das dornas antes de iniciar o processo.

Figura 29. SSCF utilizando CPD e hidrolisado hemicelulósico por *Lactobacillus pentosus* ATCC 8041



Fonte: WISCHRAL *et al.*, 2019

De posse das informações obtidas da Tabela 4, é possível estimar os gastos de biomassa e outros insumos necessários para a produção da quantidade pré-definida de ácido láctico.

Tabela 4. Balanço Material da produção de ácido láctico a partir do bagaço de cana-de-açúcar. (BC: Bagaço de Cana de Açúcar)

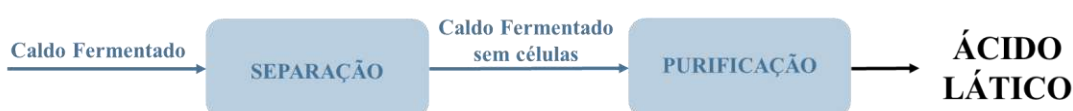
Etapa	Entrada	Saída	Eficiência
<i>Pré Tratamento</i>	1.000g BC + 2,8 L		
	1,1% v/v H ₂ SO ₄ + 1:20 4% m/v NaOH	1,6L + 289 g CPD	51%
<i>SSCF</i>	1,6L + 289 g CPD	290,8 g ácido láctico	93%

Fonte: Adaptado de WISCHRAL *et al.* (2019)

4.3. DOWNSTREAM

De acordo com ARCANJO (2014), a temática da separação e purificação do ácido láctico tem uma limitação na literatura por não possuir muitos trabalhos publicados. Em que pese a precariedade de estudos públicos, sabe-se que a troca iônica é uma metodologia eficiente de obtenção de produtos puros, em uma única adsorção, favorecendo a integração do bioprocessamento com o produto separado e purificado. A Figura 30 ilustra os processos envolvidos na macro etapa de downstream.

Figura 30. Diagrama de blocos do downstream do caldo fermentado



Fonte: Elaboração própria

Antes de projetar a coluna de troca iônica, será necessário pensar em uma etapa precedente, para remover as células presentes no caldo de fermentação. Para isso, será utilizada uma centrífuga industrial, equipamento comum em plantas de bioprocessos com os mais diversos propósitos.

Para a purificação do caldo fermentado, foi escolhida a resina de troca iônica Amberlite IRA 92, por ter sido considerada a melhor para este produto de acordo com TONG (2004). A resina apresentou bons valores de rendimento, pureza e produtividade para ácido láctico produzido por via bioquímica e não sintética.

De acordo com TONG (2004), os melhores resultados foram obtidos com o caldo de fermentação em pH 6,0, sendo necessária uma adequação do pH no próprio biorreator, antes da entrada na coluna. O volume de amostra carregado e a vazão de alimentação possuem influência direta no rendimento e na pureza do produto, porém o aumento do tamanho da coluna pode permitir a manutenção dos bons resultados mesmo em escalas maiores. Nas condições ótimas de processo, o rendimento, a pureza e a produtividade específica chegaram a 82,6%, 96,2% e 1,16 g de ácido láctico/g de resina por dia, respectivamente, já considerando os tempos de preparo e regeneração da coluna.

4.4. CÁLCULO POR METODOLOGIA COMPUTACIONAL

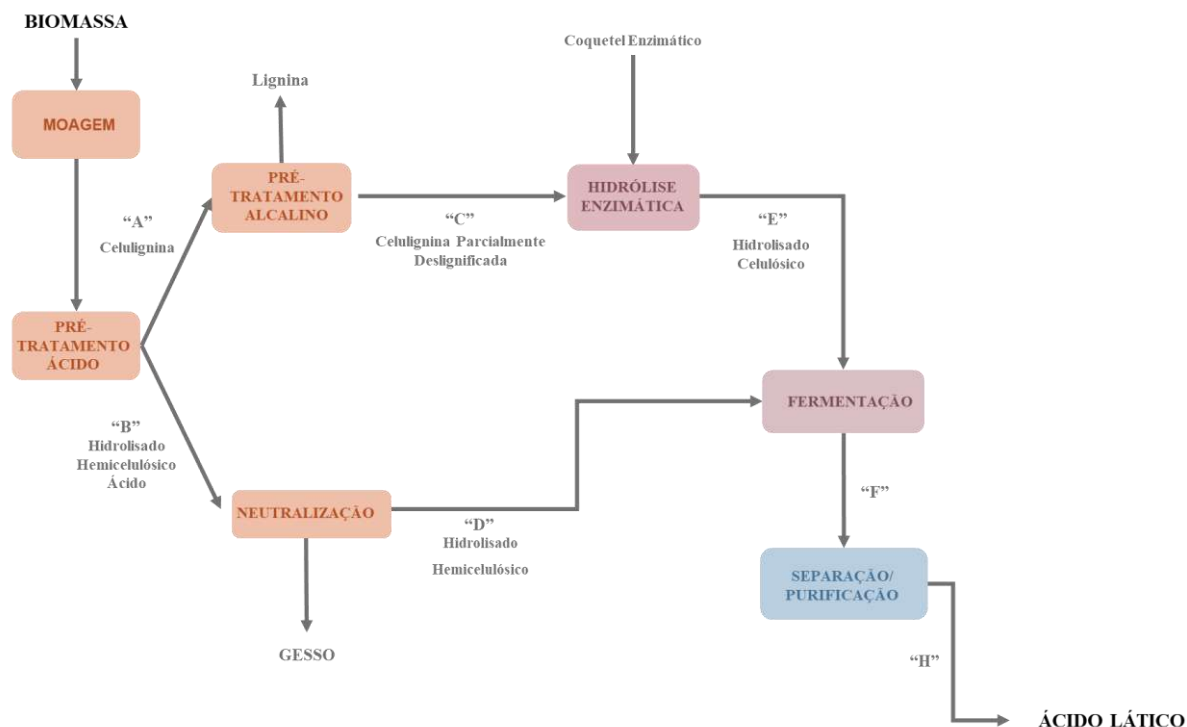
Para execução do projeto de forma totalmente manual seria necessário um tempo grande no preparo e solução dos balanços de massa e das vazões/concentrações das correntes do projeto. A fim de facilitar o trabalho, foi definido que seria utilizado o software Microsoft Excel para os cálculos e estimativas baseados em toda discussão realizada nesta seção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 31 foi construída para ilustrar as seções da planta proposta, evidenciando as etapas necessárias para fabricação de ácido lático. Com base nesse diagrama de blocos, foi utilizado o software EXCEL® para calcular a produtividade da planta e suas correntes. Mais especificamente, foi aplicada a ferramenta “Teste de Hipótese” para atingir a meta de uma produção de 55 toneladas/dia (20.000 toneladas/ano) de ácido lático alterando a quantidade de bagaço inicial necessária. Vale ressaltar que para os cálculos foram utilizados como referência os parâmetros citados no tópico anterior.

Para a primeira iteração, foi considerada uma massa de 1.000 Kg de bagaço, de forma que fosse possível aplicar os parâmetros apresentados na concepção da planta e gerar a base de dados que suportaria os cálculos futuros das correntes. Após isso, foi aplicado o “Teste de Hipótese” para alcançar a meta proposta.

Figura 31. Diagrama de blocos da produção de ácido láctico



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 5 apresenta as vazões e informações das correntes do processo obtidas após a utilização dos dados da literatura e com as devidas suposições necessárias.

Tabela 5. Tabela com as correntes da planta de produção de ácido láctico

Componente	ENTRADA	A	C	D	E	F	H
Bagaço (Kg)	324.900,06	229.728,69	93.896,12	-	-	-	-
Volume (L)	-	-	-	519.840,10	519.912,06	1.039.752,17	-
Celulose	112.740,32	109.810,31	57.182,74	-	-	-	-
Hemicelulose	81.874,82	33.540,39	10.891,95	-	-	-	-
Lignina	62.380,81	59.040,27	7.605,59	-	-	-	-
Cinzas	3.249,00	2.297,29	563,38	-	-	-	-
Glicose	-	-	-	3.223,01	39.627,64	-	-
Xilose	-	-	-	28.747,16	-	-	-
Ácido Láctico (Kg)	-	-	-	-	-	66.585,96	55.000,00

Fonte: Elaboração própria

Com a utilização do recurso de “Teste de Hipótese” e a formulação das correntes de processo usando os parâmetros já citados, foi possível determinar que serão necessários 324.900,06 Kg de bagaço de cana-de-açúcar/dia, o que significa cerca de 1.160 toneladas de cana-de-açúcar/dia ou 432.000 toneladas de cana-de-açúcar/ano, para a produção anual de

20.000 toneladas de ácido láctico. Após estipulada a quantidade mássica da matéria-prima na corrente de entrada, é possível determinar as quantidades de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas nesta corrente, como especificado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Composição da corrente de entrada do processo

COMPONENTES	VAZÃO MÁSSICA (Kg/dia)	FRAÇÃO (%)	REFERÊNCIA
Total (Kg)	324.900,06	-	
Celulose (Kg)	112.740,32	0,347	
Hemicelulose (Kg)	81.874,82	0,252	WISCHRAL <i>et al.</i> (2019)
Lignina (Kg)	62.380,81	0,192	
Cinzas (Kg)	3.249,00	0,01	

Fonte: Elaboração própria

Após definidas as frações presentes na corrente de entrada, foram calculadas as vazões mássicas das correntes resultantes da etapa do pré-tratamento ácido, nomeadamente Celulignina (“A”) e Hidrolisado Hemicelulósico Ácido (“B”). No caso da corrente B, assume-se que a corrente do hidrolisado hemicelulósico ácido possui composição igual a corrente D, denominada hidrolisado hemicelulósico, resultante do “overliming”, para o qual foi definido um rendimento de 100% (MOHAGHEGHI, 2006). A composição dessas duas correntes foi calculada de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7. Composição das correntes do hidrolisado hemicelulósico

COMPONENTES	“D”	FATOR DE CONVERSÃO	REFERÊNCIA
Glicose (Kg)	3.223,01	6,2 (g/L)	
Hemicelulose (Kg)	28.747,16	55,3 (g/L)	
Lignina	-	-	WISCHRAL <i>et al.</i> (2019)
Cinzas	-	-	
Volume Final de HH (L)	519.840,10	1,6 (L/Kg)	

Fonte: Elaboração própria

O pré-tratamento ácido é realizado com a proporção de 2,8 ml de ácido/g de bagaço (H₂SO₄ 1% v/v), resultando assim em um volume total de 909.720,18 L/dia. Embora o processo tenha iniciado com esse volume, sabe-se que durante a etapa ocorrem perdas, com parte deste volume ficando retido na biomassa sólida mesmo após a filtração e evaporação devido à alta temperatura. Dessa forma, para se obter o volume da corrente resultante do pré-tratamento ácido

(HH), foi utilizado o fator de 1,6 ml de HH/g de bagaço, obtido experimentalmente por Wischral *et al* (2019).

Para obtenção da corrente A, foram utilizados os dados de composição da celulignina obtidos por Mendez (2016). O trabalho que está sendo utilizando durante toda a concepção do projeto não aborda essa corrente, fazendo-se necessário estimar os valores a partir de um trabalho anterior, também do LADEBIO, que fez uso das mesmas condições de pré-tratamento. Dessa forma, foi possível especificar a quantidade de cada componente, em massa, como explicitado na Tabela 8.

Tabela 8. Composição Mássica da corrente A

COMPONENTES	VAZÃO MÁSSICA(Kg/dia)	FRAÇÃO (%)	REFERÊNCIA
Total (Kg)	229.728,69		
Celulose	109.810,31	0,478	
Hemicelulose	33.540,39	0,146	MENDEZ
Lignina	59.040,27	0,257	(2016)
Cinzas	2.297,29	0,01	

Fonte: Elaboração própria

Como citado anteriormente, é necessária a proporção de 1:20 (g/ml) de NaOH 4% m/v para o pré-tratamento alcalino. Para uma massa total de 229.728,69 Kg de celulignina serão necessários 4.594.573,83 L de solução de NaOH. Finalizado a estruturação dessa parte, foi analisada a corrente pós pré-tratamento alcalino, intitulada de CPD (“C”). De acordo com os dados da literatura, produz-se 289 g de CPD/Kg de bagaço da corrente inicial, sendo utilizados os parâmetros fornecidos por Wischral *et al*, observados na Tabela 3, e os obtidos experimentalmente no mesmo trabalho. Os valores calculados para a corrente C podem ser visualizados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Composição mássica da corrente C “CPD”

COMPONENTES	VAZÃO MÁSSICA(Kg/dia)	FRAÇÃO (%)	REFERÊNCIA
Total (Kg)	93.896,12	0,289	
Celulose (Kg)	57.182,74	0,609	
Hemicelulose (Kg)	10.891,95	0,116	WISCHRAL <i>et</i>
Lignina (Kg)	7.605,59	0,081	<i>al.</i> (2019)
Cinzas (Kg)	563,38	0,006	

Fonte: Elaboração própria

Finalizados os cálculos do primeiro macrobloco, foram determinadas as correntes dos processos de hidrólise enzimática e fermentação. Para calcular a corrente E, pós hidrólise enzimática, foi utilizada a eficiência de 63%, para uma carga de sólidos elevada, tendo como base o parâmetro apontado por Mendez (2016). Estimou-se uma carga de sólidos de 180,6 g/L, o que possibilitou a obtenção do volume dessa corrente. Para o cálculo, foi considerado que para 1 L de hidrolisado seriam adicionados 180,6 g de bagaço, ou seja, 5,54 L/Kg de bagaço.

É importante mencionar que, na hidrólise enzimática, não se considerou a quantidade de hemicelulose presente na corrente CPD, ou seja, foi ignorada a contribuição da xilose gerada pela hidrólise enzimática da hemicelulose pelo coquetel enzimático, apesar do mesmo conter atividade xilanásica. Isso ocorreu pois não foram encontrados dados na literatura sobre a eficiência da hidrólise na fração C5, o que impossibilitou o cálculo mais preciso da corrente. As especificações do hidrolisado celulósico gerado estão na Tabela 10.

Tabela 10. Composição mássica da corrente E

COMPONENTES	VAZÃO	FRAÇÃO	REFERÊNCIA
Glicose (Kg)	39.627,64	0,63 (%)	
Xilose (Kg)	-	-	MENDEZ
Lignina (Kg)	-	-	(2016)
Cinzas (Kg)	-	-	
Volume Final de HC (L)	519.912,06	5,54 (L/Kg)	WISCHRAL <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaboração própria

Para corrente F, pós-fermentação, a vazão foi calculada por meio dos dados obtidos por Wischral *et al* (2019) e informados na Tabela 4. É importante lembrar que, antes da fermentação, é necessário adicionar a corrente de HH a de HC, fazendo com que a corrente de saída desta etapa tenha o volume total de 1.039.752,17 L.

Tabela 11. Composição mássica da corrente F

COMPONENTES	VAZÃO MÁSSICA(Kg/dia)	RENDIMENTO (%)	REFERÊNCIA
Volume (L)	1.039.752,17		
Ácido Lático Bruto (Kg)	66.585,96	0,93	WISCHRAL <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaboração própria

Para os cálculos da corrente de saída do processo, já na etapa de downstream, foram utilizados dados da literatura para calcular a quantidade de resina necessária para promover a purificação do caldo de fermentação após a separação das células por centrifugação. Segundo Tong (2004), o ácido lático produzido tem uma pureza final de 96,2% e o processo de purificação um rendimento de 82,6%, sendo necessários 1 g de resina para cada 1,16g de ácido lático recuperado, como pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12. Especificações da etapa de downstream

COMPONENTES	VAZÃO MÁSSICA(Kg/dia)	RENDIMENTO (%)	REFERÊNCIA
Ácido Lático Produzido (Kg)	55.000,00	0,826	TONG. (2004)
Resina	57.401,69	1,16g de ácido lático/g de resina	

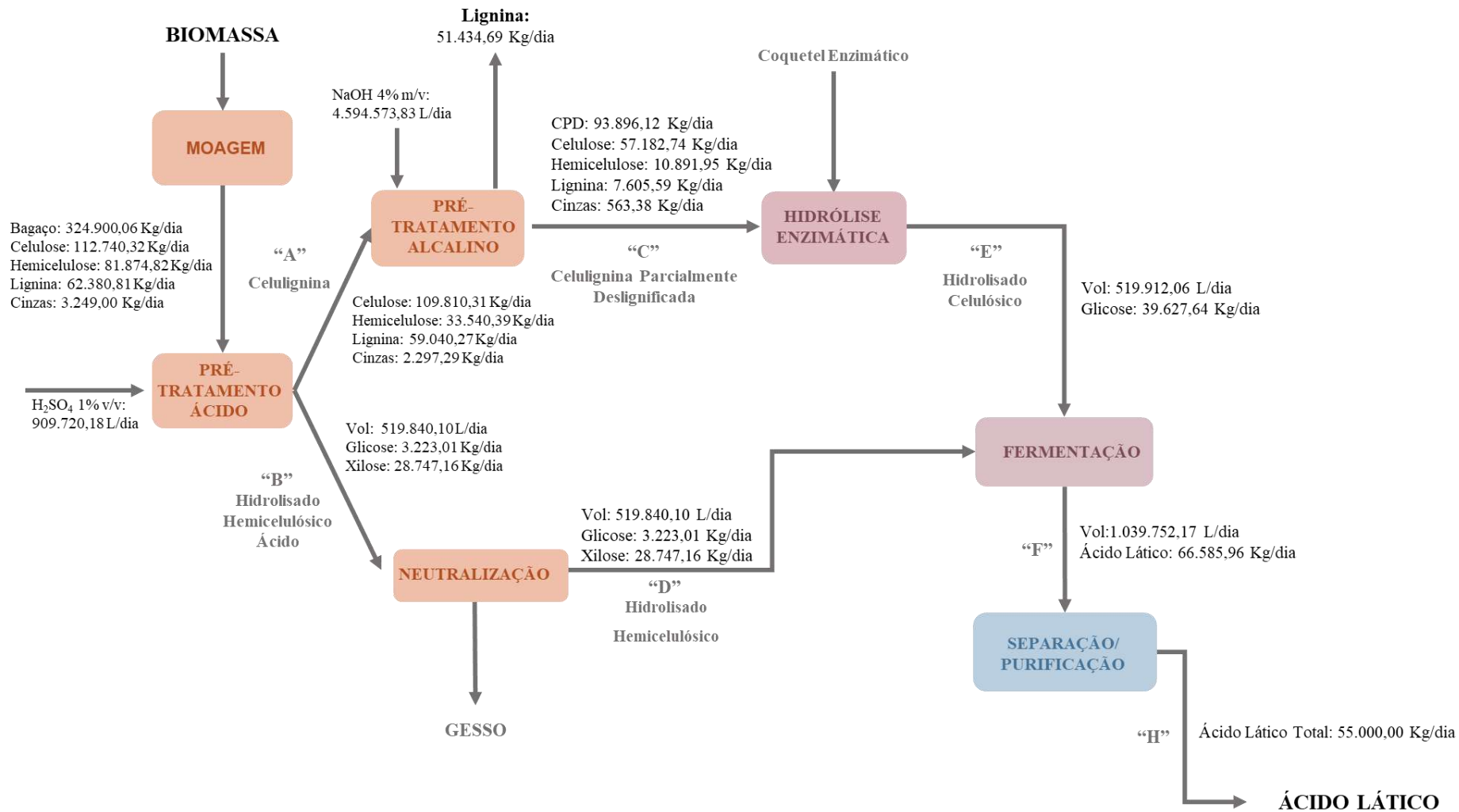
Fonte: Elaboração própria

Após apresentados os cálculos para a obtenção das correntes do processo, é possível obter um novo diagrama de blocos com os valores de todas as vazões mássicas das correntes, que pode ser visualizado na Figura 32.

Levando em consideração a quantidade substancial de bagaço de cana necessária diariamente, é importante planejar estrategicamente a implementação dessa indústria. Devido aos riscos significativos de contaminação devido à umidade inerente ao material e ao grande volume ocupado por essa matéria-prima, deve-se descartar a alternativa de armazenamento por longos períodos. Para contornar esses desafios, uma solução plausível seria a sua construção próximo às indústrias que já utilizam a cana-de-açúcar como substrato

Após realizar os cálculos e analisar as projeções da planta, chegou-se à conclusão de que o rendimento global do processo é de 1 kg de ácido lático produzido para cada 5,9 kg de bagaço ou 21,1 kg de cana-de-açúcar consumidos. O rendimento do pré-tratamento foi de 51%, como previsto por Wischral *et al.* (2019), e da hidrólise enzimática 63%, o que significou um rendimento total das etapas de geração dos açúcares fermentáveis de 35%. Considerando o processo como um todo, incluindo pré-tratamento, fermentação e downstream, o rendimento global para o ácido lático foi de 0,27 g de ácido lático/g de açúcar na corrente de entrada.

Figura 32 .Diagrama de blocos da produção de ácido láctico com vazões mássicas



Fonte: Elaboração própria

Para o escalonamento de um processo de bancada ou piloto para a indústria, deve-se levar em consideração alguns fatores que não são essenciais no momento do desenvolvimento da tecnologia em laboratório. Um exemplo é o balanço de massa da produção, onde as etapas devem se ajustar para que não haja excedentes ou falte matéria-prima em algum dos processos. Para atingir esse objetivo, tornou-se necessário o aumento da carga de sólidos na etapa de hidrólise, uma vez que o trabalho utilizado (WISCHRAL *et al.*, 2019) considerou o uso de uma massa de CPD inferior à que é gerada inicialmente no pré-tratamento.

Esse aumento da carga de sólidos fez com que o rendimento da hidrólise fosse reduzido drasticamente de 92% para 63%. A discussão que deve ser levantada e avaliada durante um futuro estudo de viabilidade é se realmente é válido utilizar todo o CPD para essa planta nessas condições, ou se vale redirecionar o CPD para outro processo, mantendo as proporções sugeridas no trabalho de referência e a eficiência de hidrólise acima de 90%. Considerando o contexto de uma biorrefinaria, onde diversos produtos seriam gerados “simultaneamente” em diferentes áreas produtivas, é muito provável que o mais interessante seja manter o rendimento da hidrólise elevado e utilizar o açúcar que seria “perdido” no processo para geração de outras biomoléculas de interesse.

A produtividade de 55 toneladas/dia de ácido lático requer um volume de aproximadamente 1.039.752,17 L de caldo fermentado, o que torna necessário o uso de um biorreator que possua esse volume útil. Tendo em vista que existem biorreatores industriais com volumes acima de 2.000 m³, a aquisição desses equipamentos não será um empecilho para a construção da planta. Já na etapa de downstream, os cálculos foram realizados considerando o tempo de separação de 24 horas, fazendo com que uma massa de resina de 57.401,69 Kg seja necessária (produtividade específica da resina de 1,16 g de ácido lático/g de resina por dia).

Considerando o foco do setor empresarial em reduzir custos e aumentar a eficiência produtiva, foi realizado o cálculo do número econômico de biorreatores. O objetivo foi estabelecer uma produção “contínua” na saída do setor de purificação, minimizando o tempo ocioso dos equipamentos e assegurando que todos os estágios do processo ocorram sequencialmente, sem intervalos significativos. Para determinação deste número ideal de biorreatores, foi utilizado a equação a seguir.

$$N^{\circ} \text{ Econômico de Biorreatores} = 2 + \frac{\text{Tempo de Fermentação}}{\text{Tempo de Saída (Separação)}}$$

Ao analisar a equação, nota-se que a mesma utiliza o tempo de fermentação e o tempo de separação, que são respectivamente de 48 e 24 horas, para calcular o número ideal de dornas. Após a realização do cálculo, concluiu-se que será necessária a utilização de 4 dornas. Fazendo uma estimativa de que o tempo de preparo da dorna e pré-tratamento da biomassa vai levar 24 horas para ser concluído, o total de 4 biorreatores se torna extremamente coerente. O processo como um todo, do preparo do material até a sua purificação, tem duração de 96 horas, o que, considerando os 4 reatores em funcionamento, vai permitir que a cada 24 horas uma batelada de produto seja liberada e a estimativa inicial de produtividade da planta seja mantida em 55 toneladas/dia de ácido láctico.

Além disso, outro aspecto de grande relevância é o tratamento da lignina residual do processo. Conforme discutido no capítulo anterior, este subproduto será utilizado para geração de energia por meio da sua queima dentro da própria planta. Para otimizar essa utilização, será empregado um evaporador de modo que se reduza o teor de água da lignina residual. Essa redução é de extrema importância, pois facilita sua combustão e diminui o tempo necessário para a ignição, garantindo uma queima mais eficiente e ágil, o que resulta em uma maior produção de energia e reduzindo potenciais impactos ambientais negativos.

A utilização da lignina residual como fonte de energia corrobora para a sustentabilidade e eficiência energética do processo. Ao transformar esse subproduto em energia térmica, a planta consegue aproveitar integralmente seus recursos. Essa abordagem evidencia o compromisso da indústria bioquímica, promovendo maior eficiência energética e contribuindo para a redução da pegada de carbono do produto gerado.

A partir dos dados da Tabela 5 é possível observar que na corrente de entrada da biomassa existem 62.380,81 Kg de lignina, que após passar pelos pré-tratamentos ácido e alcalino, será parcialmente recuperada. Não foi possível fechar o balanço de massa da lignina, uma vez que não é medida a concentração da mesma na fase líquida que sai dos pré-tratamentos (HH e licor negro), mas sabe-se que 7,6 toneladas ainda estão presentes no CPD. Dessa forma, foi usada uma massa de 51,4 toneladas de lignina recuperada como base para as estimativas, o que significaria uma geração de energia de cerca de 1.340 GJ.

Conforme discutido em capítulos anteriores, a produção de ácido láctico pode ter como resultado final seus dois enantiômeros. No entanto, no escopo deste projeto, não foi designada uma etapa exclusiva para a diferenciação e separação desses isômeros. É importante ressaltar que, dependendo da finalidade da produção, seja na indústria química, alimentícia ou

medicinal, será necessário incorporar uma etapa adicional de separação, a fim de tornar o ácido láctico adequado para o uso específico.

A fim de obter um estudo completo e abrangente sobre a viabilidade de execução e implementação desta planta industrial é recomendado realizar um Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica. O EVTE é considerado uma ferramenta essencial para determinar se o projeto pode ser realizado, pois abrange uma análise minuciosa de todos os elementos técnicos envolvidos, como a disponibilidade de recurso, a capacidade técnica da equipe, a viabilidade tecnológica requerida e a infraestrutura necessária. Além disso, esse estudo aborda a viabilidade econômica, já que são realizadas projeções financeiras, considerando investimentos iniciais (CAPEX), custos operacionais (OPEX), fluxo de caixa e indicadores de rentabilidade.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho desempenha um importante papel ao subsidiar a investigação da viabilidade da elaboração e construção de uma planta industrial dedicada à produção de ácido lático a partir da cana-de-açúcar. Os resultados obtidos demonstram que os dados presentes na literatura podem servir de referência para o escalonamento do processo de produção e auxiliar no estudo da viabilidade técnica e econômica.

Além disso, os resultados encontrados na literatura e simulados por este trabalho indicam que é promissora a utilização, em conjunto, dos dois hidrolisados, tanto o hemicelulósico quanto o celulósico, em processos SSCF. Outro ponto chave para a análise futura de viabilidade é a relação entre a eficiência do coquetel enzimático que será utilizado e a definição da carga ótima de sólidos, levando em consideração a eficiência global de liberação de açúcares para a fermentação.

Após a análise dos resultados, para uma estimativa de produção anual de 20.000 toneladas de ácido lático, tem-se um consumo de cerca de 118 mil toneladas de bagaço de cana-de-açúcar/ano, o que representa apenas 0,07% da geração nacional de bagaço em relação à safra de 2022/2023. Temos então que essa demanda de matéria-prima está condizente com o cenário produtivo brasileiro, o que sugere a possibilidade de implementação de diversas indústrias para produção de ácido lático com essas configurações, podendo até ocorrer um aumento de escala.

É importante destacar o impacto positivo que o estudo dessa biorrefinaria pode ter na economia nacional. A produção interna de ácido láctico, impulsionada por uma planta industrial devidamente implementada, reduziria a necessidade de importações, resultando em uma economia significativa com os custos associados a este produto. Dessa forma, auxiliaria na promoção da autonomia do país nesse setor estratégico, fortalecendo ainda a economia nacional e impulsionando o desenvolvimento sustentável.

Ainda neste contexto, o presente trabalho evidencia uma oportunidade de aumentar os ganhos econômicos de ramos consolidados da economia do país, dando grande destaque ao conceito, já explorado, de biorrefinaria. O reaproveitamento de resíduos para a geração e valorização de novos produtos, impulsiona a eficiência e a rentabilidade das indústrias, apresentando uma relevância significativa tanto no contexto ambiental quanto econômico, por utilizar práticas de “engenharia renovável” e contribuir para o aumento da sustentabilidade do setor industrial, demonstrando a viabilidade e aplicação da economia circular.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar os dados obtidos no presente trabalho para simular, em software especializado, o balanço energético do processo;
- Realizar um estudo mais detalhado sobre o uso da água no processo, reduzindo perdas e promovendo uma maior eficiência no seu aproveitamento, verificando a viabilidade da instalação de unidade de tratamento de água, o reuso da água de processo, entre outros;
- Propor a utilização do bagaço excedente dos pré-tratamentos para a geração de novos produtos de interesse, inseridos no contexto de biorrefinaria, como outros ácidos orgânicos (succínico, propiônico, glicólico, etc);
- Realizar um estudo de viabilidade técnica e econômica para, de forma mais detalhada, definir o tamanhos dos biorreatores e o volume médio de produção ideal para a planta

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACORDO DE PARIS, 2015. Disponível em : https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/arquivos/pdf/acordo_paris.pdf Acesso em 10 jan. 2023.
2. ADSUL, M.; VARMA, A.J.; GOKHALE, D.V. **Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose**. *Green Chem.*, v. 9, p. 58-62, 2006.
3. ALVES, J. M. B.; MACRI, R. C. V. **Second Generation of Ethanol: Study of Applications Lignocellulosic Materials Lignin**. 2013.
4. ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M. J., & NEGRO, M. J. **Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review**. *Bioresource technology*, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.
5. ANURADHA R., SURESH A.K., VENKATESH K.V. **Simultaneous saccharification and fermentation of starch to lactic acid**. *Process Biochemistry*. 35: 367–75, 1999.
6. ARCANJO, M. R. A. **Estudo da adsorção de ácido láctico por cromatografia de troca iônica**. Dissertação (mestrado) Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.
7. ARGYROPOULOS D. S. & MENACHEM S. B. Lignin. **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology**, v. 57, p. 127-158, 1997
8. BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M.; ZACCHI, G. **Direct Catalytic Hydrogenation of Bioethanol-from-Sugarcane Bagasse Effluents over Ru/C Catalyst: An Eco-Efficient Environmentally-Friendly Approach**. In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado/ RS. Anais XX SICAT. 2006
9. BENEVENUTI, C. S. J.; **Prospecção Tecnológica da Produção de Ácido Láctico no Contexto de Biorrefinaria: Tendências e Oportunidades**. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016
10. BETANCUR, G.J; PEREIRA Jr, N.; **Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production: Part I: diluted acid pretreatment optimization**, *Elect. J. Biotechnol.* V 13 p. 10–11, 2010
11. CANILHA, L.; MILAGRES, A.M.F.; SILVIA, S.S.; ALMEIDA E SILVA, J.B.; FELIPE, M.G.A.; ROCHA, G.J.M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. **Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise**

- enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.** Revista Analítica, n° 44, p. 48- 91, 2009.
12. CARDONA, C. A, QUINTERO, J.A., PAZ. **I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives.** Bioresource Technology p. 4754–4766, 2010
 13. CASTRO, A.M., PEREIRA JR, N. **Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais.** Quim. Nova, Vol. 33, No. 1, p.181-188, 2010
 14. COMEX STAT. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral> Acesso em: 17 out. 2021
 15. D’ALMEIDA, M.L.O. **Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos. In: Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica.** Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT). 2º Edição, v. 1, Capítulo III, p. 45-106. 1988
 16. DATTA, R. **Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives.** FEMS Microbiology Reviews 16, 221-231. 1995.
 17. EUROPEAN BIOPLASTICS. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/#> Acesso em: 10 jul. 23
 18. FENGEL, D. & WEGENER, G. Wood and cellulosic chemistry. New York, p. 189-200. 1991
 19. FERREIRA, C. G. **Avaliação do efeito sinérgico entre xilanases e celulases na desconstrução do complexo lignocelulósico e da fermentabilidade do hidrolisado gerado na produção de ácido láctico.** Dissertação de mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – Brasil, 2019
 20. FGV ENERGIA. **Dados - Matriz Energética.** Outubro 2020. Acesso em 20 jan. 2023 <https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>
 21. GALBE, M.; ZACCHI, G. **Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials.** Biomass and Bioenergy, v. 46, p. 70-78, 2012.
 22. STATISTA RESEARCH DEPARTMENT. Global Lactic Acid Market Volume 2015-2029. Publicado em 30 maio 2023
 23. GRAND VIEW RESEARCH. **Lactic Acid Market Worth \$5.80 Billion By 2030 | CAGR 8.0%. 2023.** Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>. Acesso em: 22 Jun. 2023

24. HÁBOVÁ, V.; MELZUCH, K.; RYCHTERA, M.; SEKAVOVÁ, B. **Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth.** *Desalination*, 163, 361-372, 2004.
25. HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C.; **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term.** *Biomass and Bioenergy* 28 (2005) 384–410
26. HECTOR, R. **Developing Yeast Strains for Biomass-to-Ethanol Production.** Disponível em: <<http://www.biomassmagazine.com>>. Acesso em: 10 dez.2022.
27. <https://www.statista.com/statistics/1310495/lactic-acid-market-volume-worldwide/#:~:text=In%202021%2C%20the%20market%20volume,1.39%20million%20metric%20tons%20worldwide>
28. IKUSHIMA, S. **High-efficiency lactic acid manufacturing method using *candida utilis*.** Japão., 2010.
29. JÄRVINEN, M.; MYLLYKOSKI, L.; KEISKI, R.; SOHLO, J. **Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction.** *Bioseparation* 9: p 163–166, 2000.
30. JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, M. K.; PANDEY, A. **L(+)-Lactic Acid Recovery from Cassava Bagasse Based Fermented Medium Using Anion Exchange Resins.** *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 51, p.1241-1248, 2008.
31. KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. **Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production.** *Industrial e engineering chemistry research*, 48(8), p. 3713-3729, 2009.
32. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, Vols. 1 e 2, Edgard Blucher. Ltda, São Paulo, 1972.
33. LIMA, L. R; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: uma estratégia brasileira.** Curitiba: Editora UFPR, 248p., 2002
34. LITE FINANCE. **A previsão de preços do petróleo para o ano 2023 e mais adiante.** 2023. Acesso em: 19 Jun. 2023. Disponível em: <https://www.litefinance.org/pt/blog/analysts-opinions/a-previsao-de-precos-do-petroleo/#:~:text=Embora%20agora%20isto%20parece%20absurdo,as%20fontes%20de%20energia%20concorrentes>.
35. MARTÍN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. **Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse.** *Enzyme and microbial Technology*, v. 40, p. 426-432, 2007.

36. Martinez, F.A.C; Balciunas, E.M.; Salgado, J.M.; Gonzáles, J.M.D; Converti, A.; Oliveira, R.P.S; **Lactic acid properties, applications and production: A review.** Trends in Food & Technology. v.30, n.1, pg. 70-83, 2013.
37. RODRIGUES, M.K.; REICH, M.; PIMENTA, F.D.; PICARDO, M.C. **Produção de Ácido D-Lático por Rota Fermentativa e Hidrólise Enzimática a partir de Matéria-Prima Lignocelulósica.** Revista Processos Químicos. p 65 – 76, 2018
38. McDermott, A; Whyte, P; Brunton, N; Lyng, J; Fagan, J; Bolton, DJ. **The effect of organic acid and sodium chloride dips on the shelf-life of refrigerated Irish brown crab (*Cancer pagurus*) meat.** LWT, v.98, p.141-147, 2018
39. MÉNDEZ, J. A. **Desenvolvimento de produto enzimático e avaliação do sinergismo de proteínas acessórias para eficiente hidrólise de celulose.** Tese (Doutorado em Engenharia em Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016
40. MÉNDEZ, J. A., MODESTO, L. F. A., POLIKARPOV, I., & PEREIRA JR, N. **Design of an enzyme cocktail consisting of different fungal platforms for efficient hydrolysis of sugarcane bagasse: Optimization and synergism studies.** Biotechnology progress, v. 32(5), p. 1222-1229, 2016.
41. MÉNDEZ, J.; PASSOS, D.F.; WISCHRAL, D.; MODESTO, L.F.; PEREIRA Jr, N. **Second-generation ethanol production by separate hydrolysis and fermentation from sugarcane bagasse with cellulose hydrolysis using a customized enzyme cocktail.** Biofuels, DOI: 10.1080/17597269.2019.1608034. 2019
42. MITRA, G. B. & MUKHELJEE, E. P. S. **X-ray diffraction study of fibrous polymers. Degree of paracrystallinity- a new parameter for characterizing fibrous polymers.** Polymer, v. 21, n.12, p.1403, 1980.
43. MOHAGHEGHI, A., RUTH, M., SCHELL, D. J., **Conditioning hemicellulose hydrolysates for fermentation: effects of overliming pH on sugar and ethanol yields.** Process Biochem. V. 41,p. 1806-1811, 2006
44. MOLDES, A. B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. **Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins.** Bioprocess Biosystem Engineering. v. 25, p. 357–363, 2003.
45. MOSIER, N. et al. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** Bioresource technology, v. 96, n. 6, p. 673-86, 2005.
46. NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E.S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, v. 1. 199 p, 2003.

47. PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. **Biotechnological potential of agro-industrial residue. I: Sugarcane bagasse**. Bioresour. Technol, v. 74, p. 69-80, 2000.
48. PASSOS, D. F. **Otimização do Cultivo de *Penicillium funiculosum* para a produção de hidrolases visando à sua aplicação na desconstrução da biomassa lignocelulósica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia em Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
49. PEREIRA JR., N. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery**. Rio de Janeiro, Series of Biotechnology vol 2, 2008.
50. PEREIRA, N.T.; **Produção de Ácido Lático com Resíduos Agroindustriais: Uma Revisão da Literatura**. Departamento de Engenharia Química. UFRGS. 2019
51. PERSSON, A.; JÖNSSON, A.S.; ZACCHI, G. **Separation of lactic acid producing bacteria from fermentation broth using a ceramic microfiltration membrane with constant permeate flow**. Biotechnology and Bioengineering, 72, p 269–277. 2001.
52. RABELO, S. C.; **Avaliação e Otimização de Pré-tratamentos e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar para a Produção de Etanol de Segunda Geração**. 454 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010
53. RABELO, S.C. **Avaliação do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas- SP. 2007.
54. RESENDE, R. R. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: Fundamentos e aplicações**. –São Paulo: Blucher, vol. 4. p. 283-314 2016.
55. SANTOS, D. S. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica/** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – EQ - Rio de Janeiro, 2012.
56. SHARMA, A ; KAUR, P ; SINGH, G ; ARYA, S.K ; **Economical concerns of lignin in the energy sector**. Cleaner Engineering and Technology. 2021
57. United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service. **Sugar: World Markets and Trade**. Novembro 2022

58. SUHAS; GUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. **Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent**. *Bioresource Technology*, v. 216, p 1066-1076, 2016
59. SZENGYEL, Z. **Ethanol from wood: Cellulase enzyme production**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Lund University, Suécia, 2000.
60. Tan, J.; Abdel-Rahman, M.A.; Sonomoto, K. **Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)**. *Advances in Polymer Science*, vol 279. p. 27-66. 2017
61. TANIGUCHI, M.; TOKUNAGA, T.; HPRIUCHI, K.; HOSHINO, K.; SAKAI, K.; TANAKA, T. **Production of lactic acid from a mixture of xylose and glucose by co-cultivation of lactic bacteria**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 66, p. 160-165, 2004.
62. TONG, Wang-Yu; XIANG-YANG, Fu ; LEE, Sang-Mok, YU, Jie; Liu, Jian-Wen & Wei, Dongzhi & Koo, Yoon-Mo. . **Purification of L(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92**. *Biochemical Engineering Journal*.2004
63. VÁSQUEZ, M. P. **Desenvolvimento de Processo de Hidrólise Enzimática e Fermentação Simultâneas para a Produção de Etanol a Partir de Bagaço de Cana-de-Açúcar** Tese Doutorado (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2007.
64. VISHNU, C.; SEENAYYA, G.; REDDY, G. **Direct fermentation of various pure and crude starchy substrates to L(+) lactic acid using *Lactobacillus amylophilus* GV6**. *World Journal Microbiology and Biotechnology* 18, p. 429-433. 2002
65. VITAL, M, H, F. **Global warming: international agreements, CO₂ emissions and the emergence of carbon markets in the world**. *BNDS*, Rio de Janeiro, v.24, p. 167-244 , 2018
66. WEE, Y.J.; KIM, J.N.; RYU, H.W. **Biotechnological production of lactic acid and its recent applications**. *Food Technology and Biotechnology* 44, 163-172. 2006
67. WERPY, T. & PETERSEN G. **Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I: Results of screening for potential candidates from sugar and synthesis gas**. U.S. Department of Energy. 2004.
68. WISCHRAL D.; ARIAS J.M.; MODESTO L.F.; PASSOS D, Pereira N Jr. **Lactic acid production from sugarcane bagasse hydrolysates by *Lactobacillus pentosus*: Integrating xylose and glucose fermentation**. *Biotechnol Prog*. 2019

69. XAVIER, M. C. A. **Bioconversão de xilose em ácido láctico** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP, 2011
70. ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. **Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production.** International journal of agricultural and biological engineering, 2(3), 51- 68, 2009
71. ZHU, J. Y.; PAN, X. J. **Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation.** Bioresource technology, v. 101, n. 13, p. 4992-5002, 2010.