



Escola de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE ECONÔMICA
DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS, β -MANANASE E
AÇÚCARES A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ
(*Euterpe oleracea*)

João Gabriel Haddad Reimann

Rio de Janeiro, RJ

2021

João Gabriel Haddad Reimann

ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA
PRODUÇÃO DE BIOGÁS, β -MANANASE E AÇÚCARES A
PARTIR DO CAROÇO DE AÇAI (*Euterpe oleracea*)

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química, da Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como requisito parcial para a
Obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^a Dr^a Magali Christe Cammarota

Rio de Janeiro

2020

JOÃO GABRIEL HADDAD REIMANN

ESTUDO PRELIMINAR DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA
PRODUÇÃO DE BIOGÁS, β -MANANASE E AÇÚCARES A
PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea*)

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química, da Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como requisito parcial para a
Obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química.

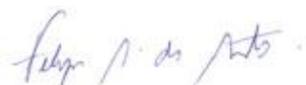
Aprovada em: 22 / 10 / 2021



Magali Christe Cammarota, D.Sc., UFRJ

Anna Cristina P. Lima

Anna Cristina Pinheiro de Lima, D.Sc.



Felipe Sombra dos Santos, D.Sc., UFRJ

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais, primeiros professores que tive. Vocês me deram as ferramentas para chegar onde cheguei e enfrentar os desafios que surgiram.

À minha orientadora, Magali, agradeço profundamente a dedicação e energia despendidas em cada conselho e palavra de correção, assim como as experiências proporcionadas desde as matérias da graduação até este trabalho, que sei que vão influenciar muito minha jornada educacional daqui pra frente.

Agradeço à UFRJ pelas portas abertas a mim por estar sob seu nome, e por me mostrar o caminho para ser melhor, mesmo quando eu duvidei que conseguiria. Ser aluno de uma das maiores instituições de ensino do país foi um desafio e um enorme privilégio, que me fez crescer como estudante e ser humano.

Aos meus amigos, certamente não teria superado alguns dos percalços no caminho sem vocês ao meu lado. Pelos inúmeros conselhos e apoio, obrigado.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi verificar, de forma preliminar, a viabilidade econômica de três rotas de bioprocessos para o aproveitamento da semente de açaí, propostas no trabalho de LIMA (2020), sendo: Digestão Anaeróbia (DA) para produção de biogás, a Fermentação em Estado Sólido (FES) para produção de β -mananase e a Hidrólise Enzimática (HE) para produção de manose e mano-oligossacarídeos. Os custos operacionais e de instalação das plantas produtivas foram levantados na literatura, buscando processos similares em etapas e substratos. Os dados de equipamentos e instalação foram corrigidos em tempo e nacionalização, quando necessário. As receitas foram definidas com base em pesquisas de mercado, para produtos iguais ou similares aos produzidos no presente estudo. Para a DA da fração líquida do pré-tratamento termoquímico da semente, o custo de instalação e operação de uma planta de 25 anos de vida útil, foi de R\$ 6,08 por tonelada de material tratado ao longo de toda sua vida. O retorno financeiro do processo foi de R\$ 31,64 por tonelada. A planta de DA foi limitada à capacidade de 450 kWh pela disponibilidade de matéria prima, mas o custo da energia produzida (0,0831 R\$/kWh) foi cinco vezes inferior às taxas cobradas atualmente pela concessionária da região. A FES foi estudada para uma planta de 5 anos de vida útil devido aos dados disponíveis na literatura. O custo de produção da enzima foi de R\$ 191.871,50 por tonelada de material tratado, enquanto a receita foi de R\$ 41.775.510,20 por tonelada. Deparou-se com uma falta de oferta da β -mananase, o que pode indicar uma baixa demanda por essa enzima específica. Por último, na HE, os custos foram de R\$ 875.520,30 por tonelada. A receita foi de R\$1.680.000,00 por tonelada, que apesar de ser um valor bastante elevado gerou o menor retorno relativo em relação aos gastos necessários para sua realização dentre os três processos. No geral, os três processos se mostraram economicamente viáveis, e apesar de diferenças em seu potencial de mercado e lucro, foi reforçado que existe margem para explorar economicamente a semente de açaí.

Palavras-chave: açaí, bioprocessos, digestão anaeróbia, fermentação em estado sólido, hidrólise enzimática, viabilidade econômica

ABSTRACT

The goal of this study was to verify, in a preliminar way, the economic viability of three bioprocess routes for the exploration of the açai seed, proposed in the work of LIMA (2020), being: Anaerobic Digestion (AD) for the production of biogas, Solid State Fermentation (SSF) for the production of β -mannanase and Enzymatic Hydrolysis (EH) for the production of mannose and mano-oligosaccharides. The costs of operations and installation of the productive units were raised for the literature, searching for processes similar in stages and substrates. Equipment and installation data was corrected in time and nationalization, when necessary. The revenue was defined based on market searches, for same or similar products to the ones in the present study. For the AD of the liquid portion of the thermochemical pretreatment of the seed, the cost of installation and operation of a 25 years lifespan plant, was R\$ 6,08 per ton of treated material throughout its life. The revenue of the process was R\$ 31,64 per ton. The AD production plant was limited to the capacity of 450 kWh due to the disponibility of feedstock, but the cost of produced energy (0,0831 R\$/kWh) was five times lower than the taxes currently applied by the local energy dealership. The SSF was studied for a 5 years lifespan plant due to available data. The cost to produce the enzyme was R\$ 191.871,50 per ton of processed material, while the revenue was R\$ 41.775.510,20 per ton. A lack of β -mannanase offer was faced while market searching, which can point to a low demand for this specific enzyme. Last, for the EH, the cost was R\$ 875.520,30 per ton of treated material. The revenue was R\$ 1.680.000,00 per ton, which despite being a considerable high value, generated the lowest return relative to necessary investments among the three processes. Generally, all three processes showed economic viability, and despite differences in market potential and profitability, it was further reinforced that there exists margin for economic exploration of the açai seed.

Key words: açai, bioprocesses, anaerobic digestion, solid state fermentation, enzymatic hydrolysis, economic viability

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	10
1.1 Introdução	10
1.2 Objetivo	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 O açaí e seus resíduos	14
2.2 Fermentação em Estado Sólido	16
2.3 Digestão anaeróbia	18
2.4 Hidrólise enzimática	21
3 METODOLOGIA	26
3.1 Viabilidade financeira	26
3.2 Biogás	26
3.2.1 Receita da produção de biogás	26
3.2.2 Custos com matéria prima e reagentes da produção de biogás	29
3.2.3 Custos com investimento e operação da produção de biogás	30
3.3 β -mananases e Mano-oligossacarídeos	32
3.3.1 Receita da produção de β -mananases e MOS	32
3.3.2 Custos operacionais e com insumos da produção de β -mananases e MOS	33
3.4 Adaptação de dados para mudança de escala	33
4 RESULTADOS	35
4.1 Biogás	35
4.1.1 Receita da produção de biogás	35
4.1.2 Custos de instalação e operação da planta de biogás	40
4.1.3 Mudanças de escala para a Digestão anaeróbia	43
4.2 β -mananases	44
4.2.1 Receita da produção de β -mananases	44
4.2.2 Custo de instalação para a produção de β -mananases	49
4.3 Oligossacarídeos de manana (MOS)	51
4.3.1 Receita da produção de Oligossacarídeos de manana	51
4.3.2 Custo de instalação e insumos para a produção de oligossacarídeos de manana	54
4.4 Análise comparativa	57
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	60
REFERÊNCIAS	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Tarifas de energia elétrica para diferentes tipos de consumidor e região.....	36
Tabela 4.2 Custos de aquisição e de operação e manutenção de equipamentos envolvidos no processo de DA.....	41
Tabela 4.3 Atividade enzimática para diferentes condições de FES.....	47
Tabela 4.4 Preços de comercialização de enzimas degradadoras de polissacarídeos.....	48
Tabela 4.5 Receita anual para diversas condições de produção de β -mananase....	49
Tabela 4.6 Investimento total para produção de 100 m ³ por ano de extrato enzimático concentrado de β -mananase.....	50
Tabela 4.7 Condições ideais de pré-tratamento e hidrólise definidas por Lima (2020).....	53
Tabela 4.8 Preços de comercialização de 100g de D-manose.....	54
Tabela 4.9 Custo de equipamentos para produção de manose.....	55
Tabela 4.10 Investimento total para a instalação da produção de manose.....	56
Tabela 4.11 Comparativo de custos e retorno financeiro por tonelada de semente processada, e retorno financeiro relativo de cada rota.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Árvore de açaí (<i>Euterpe oleracea</i>) (A), estipe com frutos (B) e caroço com fibras	16
Figura 2.2 Fluxograma de balanço de massa para as três rotas de aproveitamento da semente de açaí.....	26
Figura 3.1 Investimento em uma usina termoelétrica operada com biogás derivado da biodigestão anaeróbia da semente de açaí.....	32
Figura 4.1 Valor em reais que seria economizado pelo uso do biogás obtido por DA na forma de energia elétrica ao tratar uma tonelada de semente de açaí.....	37
Figura 4.2 Créditos em reais gerados anualmente em energia para diferentes volumes de semente tratada por ano.....	38
Figura 4.3 Gráfico comparativo do valor em créditos de energia obtidos pela energia gerada pela queima do biogás da DA e pela queima direta da semente.....	40
Figura 4.4 Investimento necessário para uma planta de pré-tratamento e biodigestão da semente de açaí em função da potência desejada.....	42

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Uma das qualidades mais notáveis da humanidade é sua capacidade de alterar o ambiente ao seu redor. Repetidamente mudamos o planeta ao longo da história natural e das civilizações. Se alcançou o domínio da agricultura e da pecuária, foram construídas grandes estruturas, formadas cidades e criadas novas substâncias e materiais nunca antes vistos na natureza. Em contrapartida, a natureza muitas vezes recebeu de forma negativa o impacto das inovações humanas. Derrubada de florestas inteiras, poluição atmosférica, hídrica e terrestre, rejeitos industriais tóxicos, entre diversas outras formas de agressão (COLLINSON, 1981).

As consequências desse comportamento começaram a ser percebidas e estudadas com mais profundidade nas últimas décadas, levando ao surgimento de uma pressão por mudanças na forma de pensar a natureza e enxergar nosso papel nela. A relação da humanidade com o espaço que nos cerca mudou profundamente desde então. Onde antes existia uma perspectiva apenas extrativista, hoje surge com cada vez mais força a preocupação com a preservação e equilíbrio com o ambiente natural (ZHANG, 2016).

Um marco nessa mudança de paradigma foi a criação e assinatura do Protocolo de Kyoto, que estabeleceu diretrizes internacionais para diminuição das emissões de gases de efeito estufa, em especial o CO₂. Além disso, o protocolo incentivava o desenvolvimento industrial apoiado em fontes verdes de energia, ou seja, geração de energia por fontes renováveis. Dessa forma, o desenvolvimento não apenas se tornaria sustentável a longo prazo como também seriam mantidos estáveis os níveis de carbono na atmosfera. Tudo isso graças à noção de que existe um ciclo fechado do carbono na natureza, e que o gás carbônico captado por plantas e microrganismos, é convertido em estruturas orgânicas, que por sua vez podem ser convertidas em fontes energéticas viáveis (SHISHLOV, 2016).

É importante lembrar que, no contexto da sociedade, a produção de energia é indispensável ao desenvolvimento das atividades humanas. E que apesar do nosso histórico ambiental, não se tinha há cinquenta anos atrás as noções que se têm hoje (ASLAN e ISIK, 2017). Então é preciso encarar a situação como um todo de uma

perspectiva realista. Se a produção energética é indispensável à manutenção da sociedade, pelo menos que ela seja o menos prejudicial possível ao planeta em que a própria sociedade se encontra.

Voltando nosso olhar para as situações internas do país, enxerga-se o Brasil na sua vastidão de recursos naturais e diversidade de atividades econômicas. Entre elas, o extrativismo vegetal amplamente praticado na Região Norte (IBGE, 2019). Dos muitos gêneros vegetais com importância econômica, destaca-se o açaí. Uma fruta comum da Região Amazônica que cresce da palma *Euterpe oleracea*. Sua polpa é extraída e comercializada para dentro e fora do país (YUYAMA, 2002). Sendo considerada uma das principais fontes de renda de zonas não urbanas da Região Norte, ela sustenta várias famílias e faz parte da cultura local há muito tempo. Infelizmente a polpa constitui apenas uma fração menor da massa do fruto, e para a produção de 222 mil toneladas de fruto em 2019 (IBGE, 2019), foram produzidas também, em torno de 180 mil toneladas de resíduo agrícola na forma de semente e fibras da fruta (MONTEIRO et al. 2019).

Todo esse material tem potencial de ser reaproveitado e introduzido em um novo ciclo econômico, transformando rejeito em fonte de renda e colocando em prática o conceito da economia circular, uma importante ideia para alcançar a redução do impacto ambiental, como mostram Kristensen, Kjeldsen e Thorsoe (2016). E o caminho para o estabelecimento desse novo ciclo envolve lembrar do ciclo do carbono, e da capacidade da natureza de transformar uma substância em outra por meio de seus agentes naturais (MROZIK, 2016), sejam eles plantas, animais ou, como será visto neste trabalho, microrganismos.

O uso de tecnologia aliada a estes conceitos de transformação natural, gera uma série de bioprocessos muito interessantes e importantes como, por exemplo, a fermentação de matéria orgânica complexa por microrganismos em ambientes controlados de reatores, o que gera novas substâncias que podem ser aproveitadas. Assim, é realizado um processo, possivelmente em escala industrial que, por se utilizar de agentes biológicos naturais, respeita as limitações da natureza de geração de produtos e absorção de poluentes (NGUYEN, 2021). Ainda por cima, isso é feito usando como matéria-prima algo que em teoria seria um resíduo agrícola e viraria um passivo ambiental, e ao invés disso gera produtos com valor econômico agregado, como enzimas açúcares e biogás, por exemplo.

Isso significa que existe um potencial produtivo enorme nas toneladas de sementes de açaí geradas todos os anos. E que existe um caminho favorável do ponto de vista ecológico, para acessar esse potencial. Mas resta questionar a viabilidade econômica destes processos.

Como todo bom projeto de engenharia, é preciso considerar a praticidade e aplicabilidade de determinadas ideias. Não é possível desconectar os aspectos financeiros e econômicos em prol de idealizar um universo industrial que não existe em função do lucro. O caminho a se seguir envolve, na verdade, provar que os processos industriais podem trilhar um caminho ambientalmente favorável de forma lucrativa (CHEN, 2019). A fim de exemplificar essa ideia, este trabalho se propõe a desenvolver os aspectos financeiros e determinar a viabilidade econômica de três rotas para o aproveitamento da biomassa residual de açaí, desenvolvidas em tese anterior.

A tese em questão, intitulada DESENVOLVIMENTO DE BIOPROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE β -MANANASES, AÇÚCARES E METANO A PARTIR DA BIOMASSA RESIDUAL DO PROCESSAMENTO DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea*), foi elaborada por Anna Cristina Pinheiro de Lima. Neste trabalho é visto um estudo aprofundado para entender a natureza química da semente de açaí, entender seus processos de degradação natural e como eles podem ser aprimorados, e quais as melhores condições para este material ser transformado em enzimas ou metano em processos de fermentação e biodigestão.

A primeira rota apresentada na tese de Lima (2020) foi a fermentação em estado sólido, processo no qual o microrganismo cresce sobre o substrato *in natura*, em meio sólido, e, como resposta, produz enzimas para degradação desse substrato (MANAN, 2018). Essas enzimas podem ser aplicadas em diversas indústrias, como alimentícia, ração animal, limpeza e beleza (HYSENI, 2018). A segunda rota apresentada foi a hidrólise enzimática, processo em que um substrato é degradado pela ação de enzimas. No caso de substratos polissacarídeos, o produto são açúcares (PÄÄKKÖ, 2007). Portanto, para a degradação da manana, é produzida manose e mano-oligossacarídeos (LIMA, 2020), que podem ser usados principalmente nas indústrias de alimentos, fármacos e ração animal. Dada a natureza do resíduo, uma etapa anterior de pré-tratamento é necessária, a moagem por moinho de bolas (LIMA, 2020). Esta etapa aumenta consideravelmente a área superficial do substrato e

acesso das enzimas sobre ele (BATTISTA e BOLZONELLA, 2018). A terceira rota foi a digestão anaeróbia, processo realizado por grupos de microrganismos anaeróbios. Após moagem em moinho de facas, e pré-tratamento termoquímico ácido do substrato, a fração líquida resultante foi levada à digestão anaeróbia. A digestão leva o carbono, na forma de substâncias orgânicas complexas, até a forma de metano e gás carbônico, que juntos compõem o biogás. Essa mistura pode ter diversas aplicações dependendo da pureza de metano (ROGOWSKA, 2020), mas na tese de Lima (2020), ela foi voltada para produção energética através da queima.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é verificar o quão viável é a aplicação da semente de açaí como matéria prima das três rotas industriais propostas, baseado nos dados de rendimento destas rotas obtidos em escala de laboratório. Para isso, serão identificados custos de processo disponíveis na literatura e receitas de venda disponíveis no mercado, para cada um dos processos.

No próximo capítulo será feita uma revisão bibliográfica sobre o resíduo do açaí e suas características, bem como os principais aspectos destes três bioprocessos. São eles a Digestão Anaeróbia (DA), a Fermentação em Estado Sólido (FES) e a Hidrólise Enzimática. No Capítulo 3 será apresentada a metodologia usada para o levantamento dos dados econômicos de produção em escala industrial. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados de viabilidade de cada processo e uma análise comparativa entre os três. E, por fim, no Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões a respeito do objetivo proposto. As referências usadas para a elaboração deste trabalho se encontram no capítulo de mesmo nome, após as conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

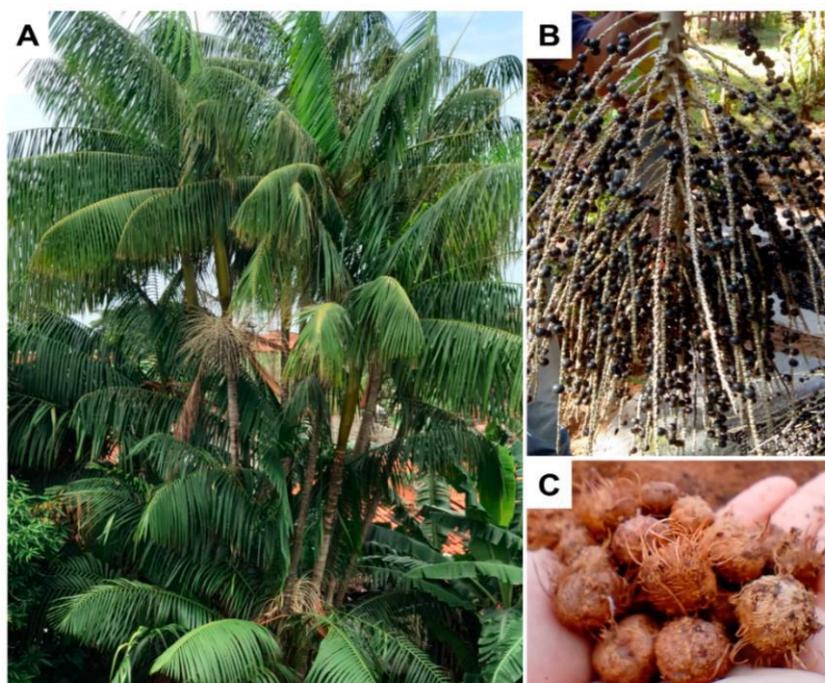
2.1 O açaí e seus resíduos

O fruto de açaí é o maior gerador de riqueza entre os produtos de extrativismo vegetal não madeireiros no Brasil. De acordo com o relatório de Produção da Extração Vegetal e Silvicultura (PEVS) do IBGE, a produção de açaí atingiu 222,7 mil toneladas no ano de 2019. A produção é fortemente concentrada na Região Norte, local nativo da *Euterpe Oleracea*, árvore do grupo das palmeiras de onde vem o fruto do açaí. Os estados do Norte respondem por 92,1% da produção nacional, sendo o Pará o responsável por 68,2% do total. A pouco mais de 100 km da capital do estado, Belém, fica o município de Limoeiro do Ajuru, maior produtor nacional do fruto, que sozinho é responsável por quase 19% de toda a produção brasileira (IBGE, 2019).

O açaí de *Euterpe oleracea* é redondo, de coloração roxo escuro e cresce a partir de estipes próximas ao topo da planta (Figura 2.1). Cada aglomerado de estipes produz dezenas de frutos, com 1,2 cm de diâmetro e 0,8 a 2 gramas, de acordo com as médias obtidas por Yuyama (2002). Sua estrutura é dividida em epicarpo (casca), mesocarpo (polpa) e endocarpo (semente), e sua composição mássica varia de acordo com a região do fruto analisada. Existe divergência entre os autores sobre a proporção em massa da semente em relação ao fruto. Como mostrado por Yuyama (2002), a região de origem ou mesmo a época da colheita podem influenciar nesse dado. Pessoa et al. (2010) afirmou que 81% da massa seca é representada pelo semente, enquanto Rodrigues et al. (2006) apontaram entre 85% e 90%.

O caroço é envolto por uma camada de fibras compostas principalmente de celulose, enquanto o próprio caroço é majoritariamente composto dos carboidratos de reserva usados pelo embrião na fase inicial de seu desenvolvimento (YUYAMA, 2002). Estudos mais recentes mostram que estes carboidratos são principalmente manana, correspondendo a 53% da massa total, de acordo com Monteiro et al. (2019), e 57% de acordo com Rambo et al. (2015), mostrando seu potencial como fonte de manose. Lima (2020) analisou a quantidade de fibra e caroço nas amostras estudadas, encontrando respectivamente 0,1 e 0,9 em proporção mássica. A mistura dessas frações nesta proporção, será referida daqui em diante como semente.

Figura 2.1 Árvore de açaí (*Euterpe oleracea*) (A), estipe com frutos (B) e caroço com fibras (C)



Fonte: XAVIER et al. (2021)

A separação da polpa é feita por meio de despulpadeiras, que isolam o caroço e as fibras, considerados resíduos desse processo. A polpa pode então ser congelada ou reprocessada para fabricação de diversos produtos. Hoje, a comercialização do açaí atinge níveis internacionais, sendo os Estados Unidos o maior importador do produto. Outros lugares, como Japão e Europa também se interessaram em adquirir o fruto para confecção de seus próprios produtos, principalmente nas áreas de alimentação, saúde e beleza (POMPEU, SILVA e ROGEZ, 2009).

Infelizmente, após a separação, os destinos mais comuns do resíduo de produção da polpa são aterros sanitários ou o descarte direto nas ruas. É um problema de saúde pública nas regiões produtoras, e já foi reportado diversas vezes pilhas de sementes se acumulando por não possuírem um destino adequado (MARTINS, MATTOSO e PESSOA, 2009). É uma problemática que os governos dos municípios precisam encarar junto com a população, já que esse acúmulo de resíduos nas ruas traz uma série de consequências, como proliferação de vetores de doenças, mau cheiro, entupimento de sistemas de drenagem da chuva, assoreamento de córregos e riachos, entre outras. De forma geral, o descarte inadequado de qualquer material leva a uma diminuição, direta ou indireta, da qualidade de vida das populações locais.

Em outra situação, na qual o açaí é aproveitado plenamente, seria possível converter resíduos poluidores em materiais e produtos de alto valor agregado, como enzimas, além de expandir a economia das regiões produtoras, gerando desenvolvimento industrial e empregos. Uma das vias de aproveitamento é a geração de uma fonte renovável de energia, que não depende de condições ambientais externas, como vento ou incidência solar, para ser implementada. Ter uma fonte alternativa de energia é especialmente atrativo em certas regiões produtoras de açaí, já que devido ao seu isolamento geográfico de centros urbanos, muitas vezes é difícil ligar a região à rede elétrica nacional (SÁNCHEZ, TORRES e KALID, 2015).

Então um material que possui um grande potencial para produzir enzimas, açúcar e energia é desperdiçado em aterros ou vira um problema na forma de passivo ambiental nas ruas paraenses. Situações similares de descarte inadequado e crescimento de lixões, foram alguns dos motivadores para a criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), uma lei detalhada com definições e regras que devem ser seguidas pelos governos e toda a população sobre como lidar com o descarte de seus resíduos (BRASIL, 2010).

Uma das principais definições, explicitada no terceiro artigo, inciso XV da lei, é que só é considerado rejeito o resíduo sólido que passou por todas as etapas de recuperação por tecnologias disponíveis e economicamente viáveis, e não resta nenhuma alternativa a não ser a disposição final ambientalmente adequada. E diferente do que é feito atualmente, este trabalho vai demonstrar que existem vias disponíveis tecnologicamente e economicamente viáveis.

2.2 Fermentação em Estado Sólido

A fermentação em estado sólido (FES) é uma tecnologia amplamente estudada como alternativa ambiental de aproveitamento de resíduos. Aplicada no mundo inteiro, ela apresenta uma série de vantagens em relação a outros processos de aproveitamento (ROBINSON, SINGH e NIGAM, 2001). É um processo tecnologicamente simples, capaz de converter resíduos orgânicos agroindustriais em novos produtos. Se destaca de outros processos biológicos, como a fermentação submersa, pela baixa quantidade, ou mesmo ausência, de água visível. Isso permite a formação de um produto mais concentrado, em alguns casos já pronto para uso, e

facilita futuras etapas de separação e purificação. Também se destaca pela utilização de resíduos *in natura*, com pouco ou nenhum pré-tratamento anterior à biodigestão (LIMA et al., 2019).

Como outros processos fermentativos, a FES é realizada por microrganismos. Estes podem ser dos mais diversos tipos, apesar do mais comum serem fungos filamentosos. O substrato orgânico e os teores de umidade replicam o ambiente natural de crescimento desses organismos, e frequentemente são escolhidas para realizar a FES as espécies que já fazem a degradação daquele substrato na natureza (PANDEY, 2003). Como a água está adsorvida na superfície do material, o fungo filamentoso ou levedura podem crescer tendo livre acesso a nutrientes solúveis e insolúveis, e fazer as trocas gasosas necessárias ao seu crescimento. Para manter as condições de operação é importante considerar a aeração do sistema e a umidade ao longo da fermentação, já que o calor e água produzidos pelo metabolismo bacteriano podem alterar o teor de umidade do sistema (DORTA, 1994).

Uma facilidade interessante deste processo é o nível relativamente baixo de preocupação com a esterilidade do substrato, em parte graças ao uso de espécies fermentadoras já acostumadas àquele material na natureza (THOMAS, LARROCHE e PANDEY, 2013). Não é regra que a espécie escolhida seja um fungo filamentoso ou mesmo que esteja associada naturalmente ao material, mas é mais comum que seja feito assim justamente para facilitar as condições de operação, como baixo nível de esterilidade. Parte-se do princípio que ao utilizar um microrganismo já adaptado evolutivamente para aquele substrato, o processo de aclimação às condições operacionais é mais rápido, permitindo um melhor desenvolvimento da espécie em relação a outras (POSZYTEK, 2017).

Outras condições interessantes de se notar, é o menor volume dos reatores usados no processo, já que não é preciso preencher o espaço de líquido como na fermentação submersa. Isso permite um barateamento dos custos iniciais da operação com aquisição de equipamentos, uma vez que equipamentos menores costumam implicar em preços menores. Em parte, isso se deve à obtenção de um produto mais concentrado ao final do processo, ao invés de diluído em um grande volume de líquido, o que permite alcançar a viabilidade econômica trabalhando com equipamentos menores e vazões menores sem diminuir a quantidade total do produto. Além do menor volume, a FES dispensa a necessidade de agitadores, outra forma de

redução de custo com equipamentos mais simples e menos gastos com energia elétrica (THOMAS, LARROCHE e PANDEY, 2013).

Atendidas todas as condições de operação, os microrganismos são capazes de degradar o resíduo enquanto produzem bioprodutos como enzimas, açúcares, vitaminas e pigmentos. A versatilidade é grande e depende principalmente do microrganismo escolhido para o processo. As aplicações desses produtos também são bastante variadas. Jimenez e Martinez (2017) apresentam alguns exemplos, entre eles, antibióticos e compostos bioativos para a indústria farmacêutica, ácidos orgânicos e pigmentos para a indústria de cosméticos, e enzimas para várias áreas incluindo limpeza, fármacos, higiene, alimentação e energia.

Hoje, a fronteira tecnológica da FES está no melhoramento genético dos organismos fermentadores. Busca-se aumentar a eficiência e rendimento do processo pela superexpressão de enzimas e vias metabólicas envolvidas no processo de fermentação (ZHANG et al., 2020). O uso de edição genética já foi estudado em bactérias, por estas apresentarem crescimento mais rápido e menor exigência de enriquecimento do meio.

2.3 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é um processo fermentativo de degradação da matéria orgânica que acontece em ausência de oxigênio, realizado em uma série de etapas, cada uma por um grupo de microrganismos específicos. O produto desse processo é uma mistura gasosa chamada de biogás, composta principalmente de metano, entre 50% e 75%, e gás carbônico, entre 25% e 50%, com traços de gases de enxofre (ZHENG et al., 2014; LIMA, 2020).

Existem diversas aplicações para essa mistura gasosa, entre elas produção de calor, energia elétrica, combustível, gás de cozinha e outras, dependendo do grau de pureza adotado (SANTOS, 2015; ROGOWSKA e PAJDA, 2020). A maior limitação para a aplicação é o grau de pureza do metano na mistura, o que leva a queima a ser a aplicação mais simples por não necessitar de processos mais caros e complexos de purificação. Quando o metano é separado com um bom grau de pureza, ele é chamado de biometano, por causa da sua origem, e dependendo do caso pode até ser misturado com gás natural comprimido, contribuindo para diminuir a dependência

de combustíveis fósseis (FRANCO et al., 2021). Outras aplicações possíveis são combustíveis para transporte, aquecimento industrial e matéria prima para outros combustíveis (ROGOWSKA e PAJDA, 2020).

Pelo fato de ser um processo tecnologicamente simples, necessitando de poucos insumos se comparado a outros processos, e por ser capaz de lidar satisfatoriamente com resíduos orgânicos agroindustriais, a DA se tornou muito popular como forma de disposição ambiental de resíduos em todo o mundo. Suas aplicações mais comuns são voltadas para a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de efluentes, e tratamento de estrume animal (COWLEY, 2018). Alguns autores afirmam ainda que, no caso do tratamento de resíduos sólidos, a biomassa residual do processo de DA pode ser usada como fertilizante ou forragem animal, explorando ao máximo o potencial do material, como recomenda a PNRS (COWLEY, 2018).

Acerca de resíduos sólidos ou efluentes líquidos, uma forma de classificar a DA é justamente pela fração de sólidos no reator. Chamada de digestão anaeróbia úmida quando a quantidade de sólidos totais é inferior a 15% e digestão anaeróbia seca quando a quantidade é maior que 15%, de acordo com Kothari et al. (2014). A variabilidade de substratos e condições em que a DA pode ser operada pode ser explicada em parte pela presença de uma população microbiana mista. Como diversos tipos de microrganismos coexistem, é possível explorar a especificidade de atuação de cada um, ou seja, tanto materiais mais simples como açúcares monoméricos, quanto polímeros como celulose podem ser degradados pelos organismos certos (MITCHELL, BEROVIC, KRIEGER, 2002).

Como citado anteriormente, essa degradação acontece em etapas, cada uma delas realizada por um grupo microbiano. Essas etapas são chamadas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

A etapa de hidrólise é caracterizada pela quebra de substâncias orgânicas mais complexas, como celulose, amido, proteínas e lipídios. Acontece quando as bactérias fermentativas hidrolíticas excretam para o meio enzimas, chamadas então de exoenzimas. Quando as moléculas passam à forma de monômeros ou oligômeros, se torna possível sua permeação pela membrana celular das bactérias, sendo incorporadas nas vias metabólicas para as próximas transformações (CHERNICHARO, 2007; LIMA, 2020).

Uma vez absorvidas pelas bactérias fermentativas acidogênicas, essas moléculas são levadas a compostos simples como ácidos de cadeia curta, álcoois, cetonas, gás carbônico e hidrogênio. Em parte esses compostos são usados pelas próprias bactérias para sua reprodução, mas outra parte segue para a próxima etapa (BHARATHIRAJA et al., 2018; LIMA, 2020).

Na acetogênese, as bactérias acetogênicas utilizam os ácidos graxos de cadeia curta produzidos na etapa anterior, nas formas de propionato e butirato, para produção de ácido acético e gases carbônico e hidrogênio. Existem dois grupos de bactérias nesta etapa: as bactérias acetogênicas, que produzem acetato gerando em conjunto hidrogênio; e as bactérias homoacetogênicas, que produzem acetato consumindo o hidrogênio (LIMA, 2020). Se o sistema estiver em equilíbrio, o resultado final é neutro em hidrogênio e a maior parte do carbono no substrato original é levada à forma de acetato (CHERNICHARO, 2007).

Por fim acontece a metanogênese, etapa na qual o metano é produzido por arqueias metanogênicas. Existem duas rotas de produção, uma usando acetato e a outra usando a mistura de hidrogênio e gás carbônico. O grupo que realiza a primeira rota é chamado de Metanogênicas acetoclásticas e o que realiza a segunda é chamado de Metanogênicas hidrogenotróficas (CHERNICHARO, 2007). A rota do acetato é responsável por 70% da produção total de metano, apesar de poucas arqueias serem capazes de sintetizar metano a partir de acetato (AIYUK et al., 2006).

Alguns pontos chave para destacar em cada etapa: Na acidogênese é esperada uma diminuição do pH do meio pelas moléculas ácidas produzidas, e é necessário adicionar alguma substância ao meio para tamponar essa mudança. Do contrário, as arqueias metanogênicas, que são bastante sensíveis a mudanças de condições ambientais, são inibidas, e o equilíbrio das etapas da DA é desfeito, causando falha do reator (KHANAL, 2008). As substâncias mais comumente usadas para regular o pH são compostos que formam tampões ou apresentam caráter básico, como por exemplo bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e óxido de cálcio (CaO) (KHANAL, 2008; LIMA, 2020). O primeiro se destaca por não ser tóxico para os microrganismos, ser bastante solúvel e atuar diretamente na redução do pH, enquanto o segundo é atrativo por causa do baixo custo. Em compensação, o bicarbonato tem um preço elevado e o óxido de cálcio precisa reagir com o gás carbônico do meio para poder atuar como neutralizador, consumindo um reagente da etapa de metanogênese e

podendo gerar uma pressão negativa no reator que pode levar à entrada de ar, formando uma mistura explosiva, ou implosão da estrutura (KHANAL, 2018).

Por causa da baixa taxa de conversão do acetato a metano e baixa taxa de reprodução das arqueias metanogênicas, essa é muitas vezes considerada a etapa limitante da DA. Porém, quando o substrato é de natureza lignocelulósica, e assim um material recalcitrante, a hidrólise pode ser considerada também limitadora, já que é nessa etapa que substâncias orgânicas mais complexas são quebradas (ZHENG et al., 2014).

2.4 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática é um processo de aproveitamento de resíduos muito aplicado em materiais lignocelulósicos. Assim como em outras hidrólises, uma grande molécula, como celulose, por exemplo, é hidrolisada em meio aquoso para chegar a seus oligômeros e monômeros. Diferente do que acontece em hidrólises ácidas ou básicas, a hidrólise não acontece pela aplicação de condições mais severas como altas temperaturas e pressões e pHs severos, mas sim pela ação de enzimas, que costumam atuar em condições mais brandas de operação. Ao contrário dos processos anteriores, a hidrólise enzimática não é realizada por microrganismos, mas pela aplicação direta da enzima sobre o substrato. Muitas vezes, a enzima utilizada foi produzida por microrganismos fermentadores, como visto na seção 2.2; porém, na hidrólise enzimática, os microrganismos não estão mais atuando no meio. Na maioria dos casos os organismos foram completamente separados em etapas anteriores de purificação em processos completamente separados da hidrólise, e é utilizada apenas a enzima pura (MONTEIRO et al., 2019).

Aplicações comuns desse processo são a produção de combustíveis de segunda geração e açúcares monoméricos, além de uma grande variedade de outras moléculas orgânicas. São exemplo de açúcares formados a glicose, extraída a partir da celulose, e a manose, extraída da manana (MIYASATO e AJISAKA, 2004; ZHONG et al., 2007; ARES-PEÓN, 2010), açúcares estes que podem ser usados em suplementação humana e animal, e na indústria farmacêutica. Na indústria de alimentos, a hidrólise enzimática pode ser usada para clarificar sucos e bebidas (ABD EL-NASSER, MAHDY e SHOSHA, 2018).

Quando o processo de hidrólise é voltado para o aproveitamento de materiais lignocelulósicos, é importante considerar também a etapa de pré-tratamento. Já foi provado que esta etapa pode impactar significativamente no rendimento final de conversão do substrato (ARES-PEÓN, 2011). A principal causa para essa diferença são as características morfológicas desses materiais, que impedem o completo acesso da enzima ao substrato. Pré-tratamentos ácidos são, muitas vezes, pensados no sentido de atacar a hemicelulose, enquanto pré-tratamentos básicos atacam a lignina, responsável por cercar e ligar a celulose e a hemicelulose, desestabilizando a estrutura do material para permitir o acesso da enzima. Outra abordagem é o pré-tratamento mecânico, que visa não só quebrar as ligações entre os componentes, como também a diminuição da cristalinidade de parte da celulose, outra grande responsável pela recalcitrância. Entre os pré-tratamentos mecânicos destacam-se o moinho de facas e o moinho de bolas. Foi apontado que o segundo é especialmente eficaz não só na redução do tamanho de partículas e aumento da área superficial, mas também na geração de mudanças estruturais que reduzem a cristalinidade (BARROS et al., 2013). A energia do impacto entre bola-bola e bola-parede é transferida para a biomassa, quando esta se coloca entre bolas ou bola-parede por causa da rotação do sistema, e essa transferência de energia é a causa da redução de cristalinidade, por afetar o material em nível molecular (KHAN et al., 2016).

A escolha do pré-tratamento ideal vai depender amplamente das características do material tratado, como tamanho e forma das partículas, composição química e estrutura das partes. Caso o interesse seja separar uma das três frações preservando as outras duas, remover a lignina sem interferir muito com a celulose e hemicelulose por exemplo, tratamentos químicos são mais indicados, por ser possível escolher reagentes e concentrações que são mais agressivos a algumas frações do que a outras (ZHONG et al., 2007). Mas se a intenção é o uso de toda a biomassa para a hidrólise, o moinho é mais indicado. A escolha entre o de facas ou de bolas depende da forma do material, sendo materiais mais alongados, como ramos de soja ou milho, ideais para o moinho de facas e materiais mais arredondados, como sementes, ideais para o moinho de bolas. Sempre pensando no método que gera o maior aumento de área superficial (LIU et al., 2019).

Se comparada à hidrólise ácida ou básica, pode-se destacar como vantagens da hidrólise enzimática ser mais amigável ao meio ambiente, não gerar subprodutos

tóxicos e necessitar de menos custos com aquecimento e pressão (MONTEIRO et al., 2019). Devido às temperaturas utilizadas, as hidrólises químicas podem levar as hexoses a 5-hidroximetil-furfural e a xilose a furfural, ambos compostos bastante inibitórios (ZHAO, 2005). Os próprios reagentes usados na hidrólise química se tornam um problema, pois a fração solúvel precisa ser tratada e o pH reajustado antes de seguir para a hidrólise enzimática propriamente, do contrário a enzima pode perder eficiência ou ser completamente desnaturada, perdendo sua função. Por fim, as condições mais extremas de operação levam a um maior custo com aquecimento e equipamentos projetados para lidar com alta pressão. Mesmo com todos esses fatores, a hidrólise enzimática ainda é mais cara que suas alternativas por causa do custo de aquisição da própria enzima, sendo esse o principal fator limitante para a difusão desse processo (ARES-PEÓN, 2010; MONTEIRO, 2019; ZHONG, 2007).

2.5 Estudo experimental dos bioprocessos abordados

Muitos dos dados utilizados neste trabalho foram obtidos da tese de doutorado de Lima (2020), denominada “Desenvolvimento de Bioprocessos para Produção de β mananases, Açúcares e Metano a partir da Biomassa Residual do Processamento de Açaí (*Euterpe oleracea*)”. Nesta tese, a semente de açaí foi analisada para determinar suas características físico-químicas, como morfologia, composição elementar e teor de umidade e cinzas, e então valorizada pela demonstração do seu potencial produtivo em bioprocessos. Três rotas de bioprocessos foram estudadas experimentalmente em escala de laboratório, foram elas a Fermentação em Estado Sólido (FES) para produção de β -mananases, a Hidrólise Enzimática para produção de manana e mano-oligossacarídeos (MOS), e a Digestão Anaeróbia (DA) para produção de biogás.

O estudo da semente identificou características distintas entre caroço e fibra. O primeiro é constituído principalmente por manana cristalina, enquanto o segundo é majoritariamente celulose. A semelhança apresentada por ambos foi um alto índice de cristalinidade e, portanto, de recalcitrância. Foi verificada uma variação do índice em função da época de coleta do fruto, variando de 72 a 82 para o caroço e 66 a 69 para a fibra.

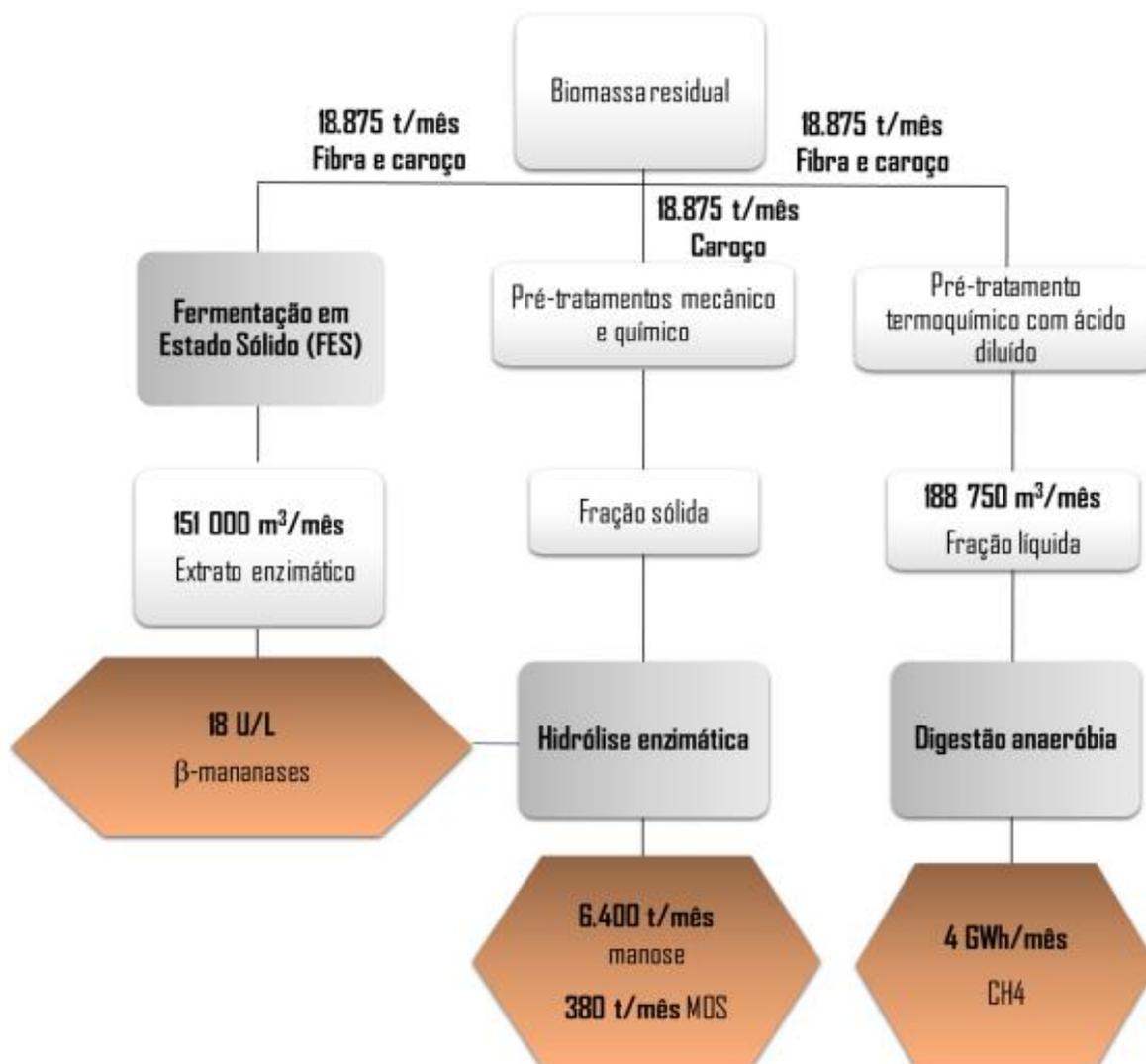
Para a FES foram isoladas e identificadas cepas de fungos filamentosos a partir do próprio resíduo. A cepa de *Penicillium citrinum* foi escolhida por apresentar alta atividade enzimática, principalmente em relação à quantidade de proteínas (28,9 U/mg). Também foi apresentada a estabilidade térmica da enzima produzida, mantendo 90% da atividade após 5 horas de incubação a 40 °C. As condições ideais de produção da FES foram apontadas como pH 4,6, 40-60 °C, além de suplementação com nitrato de sódio.

Na Hidrólise Enzimática, as β -mananases produzidas na FES foram usadas para produção dos açúcares de manana. O moinho de bolas foi identificado como melhor pré-tratamento, aumentando de 0,1 para 1,3 m²/g a área superficial do substrato, além de diminuir a cristalinidade em 75% após 4 horas de moagem. Em 48 horas de experimento, 68% da manana da semente foi convertida em açúcares, e em 72 horas, foram produzidos 17 g/L de manose e 10 g/L de MOS.

A DA foi realizada de forma integrada com o pré-tratamento termoquímico, sobre a fração líquida resultante. Apesar de condições mais severas de pré-tratamento (150 °C, 0,55 % (v/v) H₂SO₄, 60 min) terem liberado mais Açúcares Redutores Totais (ART), condições mais brandas (121 °C, 0,1 % (v/v) H₂SO₄, 60 min) geraram melhor rendimento final de metano (226 NmL CH₄/g DQO), provavelmente por também reduzirem a formação de inibidores.

Lima (2020) conclui sua tese confirmando a proposta de valorização da semente de açaí, como fonte de renda através de bioprodutos (enzimas e açúcares) e energia (metano). A Figura 2.2 apresenta um resumo visual das rotas abordadas, através de um fluxograma de balanço de massa para 680.000 toneladas do resíduo tratadas.

Figura 2.2 Fluxograma de balanço de massa para as três rotas de aproveitamento da semente de açaí



Fonte: Lima (2020)

3 METODOLOGIA

3.1 Viabilidade financeira

A análise preliminar de viabilidade financeira foi abordada em duas partes para cada um dos três produtos estudados: estimativa dos custos operacionais e de receita.

Foram adotados alguns parâmetros para tornar os cálculos mais precisos. Por exemplo, o preço da energia elétrica pode variar amplamente de região para região e época do ano. Isso afeta tanto o custo de produção quanto o preço de venda da energia obtida pela queima do metano. Da mesma forma, os valores comerciais das β -mananases e manana estão sujeitos a variações de mercado (KAJAN, 2016).

A fim de aproximar as previsões da realidade, a planta hipotética de produção foi situada na Região Amazônica, próxima à cidade de Belém do Pará. O local é responsável pela maior produção e consumo nacional de açaí (IBGE, 2019), garantindo fácil acesso à matéria prima do processo, a semente. Da mesma forma, foram adotados os valores de uso e venda de energia elétrica para a região, obtidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), enquanto os dados econômicos das enzimas e açúcares foram levantados com base no mercado nacional e internacional.

Quanto aos custos operacionais do processo, foram utilizados dados bibliográficos e de mercado para os insumos necessários para a produção de metano, β -mananases e açúcares de manana, com base nos processos otimizados por LIMA (2020) para cada produto.

3.2 Biogás

3.2.1 Receita da produção de biogás

A receita do processo de produção do biogás por digestão anaeróbia foi calculada segundo a equação 1, formulada para este trabalho:

$$R = (V * D * E * 1,46 * \gamma * \varepsilon * P) \quad (1)$$

onde:

R = Receita da venda de energia elétrica obtida pela queima do metano (R\$/ton de semente)

V = Volume de hidrolisado ácido obtido por quantidade de semente (L/ton)

D = concentração de DQO por litro de hidrolisado (kg DQO/L)

E = eficiência de conversão de DQO em metano ($\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg DQO}$)

\square = poder calorífico do biogás (kWh/m^3)

\square = eficiência do motor termoelétrico

P = tarifa de venda do kWh (R\$/kWh)

Pela equação 1 pode-se estimar o retorno financeiro possível de se obter para cada tonelada de sementes de açaí que passar pelos processos de pré-tratamento e DA, e posterior queima do biogás e venda da energia obtida para a rede elétrica.

No pré-tratamento da semente é possível extrair 10 mL de hidrolisado por grama, ou 10.000 L por tonelada de semente. A DQO do hidrolisado obtido por esse método é de 0,015 kg por litro de hidrolisado. A eficiência de conversão da DQO em biogás, obtida experimentalmente, é de 226 NmL de $\text{CH}_4/\text{g DQO}$, ou $0,226 \text{ m}^3/\text{kg DQO}$ (LIMA, 2020).

A densidade do biogás e seu poder calorífico dependem dos gases que compõem a mistura, sendo que quanto mais metano, menor a densidade e melhor o poder calorífico. Foram usados, para essas duas grandezas, dados de Dalpaz (2019) e Asri, Hafidi e Afilal (2015). O primeiro obteve o valor calorífico da mistura do biogás para diferentes composições, enquanto Asri (2015) o fez para o biogás purificado, composto de 98% de metano. Como a mistura obtida nos experimentos de Lima (2015) não teve sua composição especificada, e a aplicação de queima necessita de uma pureza mínima menor (ASRI, HAFIDI e AFILAL, 2015), decidiu-se comparar os dados da menor composição usada por Dalpaz (2019) com os dados do biogás purificado, de modo a garantir que a composição obtida por Lima (2020) estivesse dentro desta faixa. A comparação entre a menor composição de Dalpaz (2019) e o biogás purificado, serve também para entender se os custos da purificação são compensados pelo aumento da receita. Assim, se usou a composição mínima de 68,5% de metano no biogás, para a qual o poder calorífico é de $2,04 \text{ kWh}/\text{m}^3$

(DALPAZ, 2019), e 98%, para a qual o poder calorífico é de 9,9 kWh/m³ (ASRI, HAFIDI e AFILAL, 2015). Como a eficiência de conversão obtida por Lima (2020) é apresentada diretamente em metano puro, e o poder calorífico dado por Dalpaz (2019) é para a composição de 68,5% metano, se aplicou a correção de 1,46 vezes no volume, para manter-se a coerência dos dados. Da mesma forma, a correção aplicada para a composição de 98% foi de 1,02 vezes. A conversão de metano em energia elétrica útil varia com o tipo de motor empregado, podendo atingir em torno de 36% de eficiência (XAVIER, 2016), fato dependente do equipamento e não do gás, portanto válido para ambas as composições apresentadas. Assim, a equação 1 pode ser escrita da seguinte forma para a composição de 68,5% de metano:

$$R = 10.000 * 0,015 * 0,226 * 1,46 * 2,04 * 0,36 * P \quad \text{ou} \quad R = 36,35 * P \quad (1.1)$$

E da seguinte forma para a composição de 98%:

$$R = 10.000 * 0,015 * 0,226 * 1,02 * 9,9 * 0,36 * P \\ \text{ou} \quad R = 123,24 * P \quad (1.2)$$

Os valores das tarifas da energia elétrica foram obtidos através dos relatórios da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Como existem variações de preço dependendo da região, tipo de consumidor e bandeira, foram escolhidos os dados que fossem mais condizentes com uma planta de produção localizada na região próxima de Belém, por exemplo Limoeiro do Ajuru, ou seja, tarifas para estabelecimentos industriais na Região Norte. Para fins de comparação, também foram levantadas tarifas para estabelecimentos comerciais na Região Norte e tarifas para ambos os tipos de estabelecimentos no Brasil em geral, conforme identificado pela ANEEL, totalizando quatro tarifas diferentes levantadas.

As tarifas usadas para compor o gráfico foram as médias dos três primeiros meses do ano de 2017, uma vez que são os dados mais recentes disponibilizados pela ANEEL.

De acordo com a equação 2, apresentada por Demirbas et al. (1997), o poder calorífico da semente de açaí pode ser estimado com base na sua composição química. Isso é importante para comparar a energia possível de se obter pela queima do material em caldeiras para geração de energia elétrica. É preciso ainda considerar a eficiência energética total dos equipamentos envolvidos na queima e aproveitamento do calor, que varia de 10% - 20% de energia útil (MAC CARTY, 2010; TUCHO, 2016). Assim, pode-se relacionar o método mais comum de reaproveitamento da semente atualmente, que é a queima (DI LASCIO; BARRETO, 2009), com o reaproveitamento por biodigestão.

$$\text{Poder calorífico (MJ/kg)} = 0,335(\%C) + 1,423(\%H) - 0,154 (\%O) - 0,145 (\%N) \quad (2)$$

As composições elementares usadas como variável na equação acima foram retiradas do trabalho de Lima (2020).

3.2.2 Custos com matéria prima e reagentes da produção de biogás

Os custos de obtenção do biogás pelo processo de DA, incluindo a fase de pré-tratamento, podem ser definidos pelos custos com operação de equipamentos, reagentes químicos e matéria prima. Esta última categoria é dividida em custo para aquisição e transporte da matéria prima (MELO e PEREIRA, 2020). Dada a proximidade entre a planta e os estabelecimentos geradores da semente, é plausível desconsiderar o custo de transporte. O mesmo foi feito para o custo de aquisição, dado que a semente é mais comumente descartada ou queimada (MOREIRA e SOUZA, 2020).

Os custos com reagentes químicos foram calculados usando as condições indicadas por LIMA (2020) como ideais para a DA da semente de açaí. São elas a proporção de sólido: líquido 1:10 (m/v), concentração de ácido sulfúrico 0,1% (v/v) e 121 °C por 60 minutos. Foi usada como base de cálculo a quantidade de reagentes para processar uma tonelada de sementes e os preços médios do mercado local de reagentes químicos.

Primeiramente, para o tratamento termoquímico com ácido diluído, foi usada a concentração de 0,1% (v/v), implicando em 1 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) por litro

de solução. O estudo de LIMA (2020) também apontou que 10 mL desta solução são necessários para pré-tratar cada grama de semente, sendo feitas as conversões para se processar uma tonelada de sementes. Não foram abordadas variações na concentração, uma vez que foi demonstrado em outros trabalhos que a acidificação do meio pode prejudicar fortemente o metabolismo das arqueas metanogênicas (TABATABAEI, 2010; ZHENG et al., 2014).

Para levar o hidrolisado resultante do pré-tratamento para a digestão anaeróbia é preciso, antes, neutralizar o meio pelas razões acima citadas. Assim, o próximo reagente abordado foi o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), cuja quantidade necessária foi definida com base na quantidade de ácido sulfúrico já calculada.

Para o processo de digestão em si, todos os meios estudados por LIMA (2020) foram enriquecidos com nutrientes para alcançar as proporções recomendadas por VON SPERLING (1996) para nitrogênio e fósforo em processos anaeróbios. Foram usados cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), e a adição se deu com base na DQO, para atingir a proporção de 350: 5: 1 (DQO: N: P). Uma vez que a DQO para cada grama de semente foi definida nos estudos experimentais como 0,15 g, foi possível converter a demanda por tonelada de semente, e então aplicar as proporções de nitrogênio e fósforo e por fim convertê-las em massa de cloreto de amônio e fosfato monobásico de potássio.

3.2.3 Custos com investimento e operação da produção de biogás

Os custos de operação foram baseados nos dados e equações encontrados na literatura (MICUANSKI, 2014; BRITO et al., 2021; Santos et al. 2015).

O trabalho de Micuanski (2014) foi um estudo de caso de biodigestão da vinhaça de uma usina alcooleira. Os dados de custos de instalação, operação e manutenção foram coletados para o reator tubular da usina. Mais tarde, Santos et al. (2015) desenvolveu um trabalho similar com coleta de dados e projeção de custos para aterros sanitários. Esses dados foram corrigidos pela inflação e taxa de câmbio da época nos estudos de Brito et al. (2021).

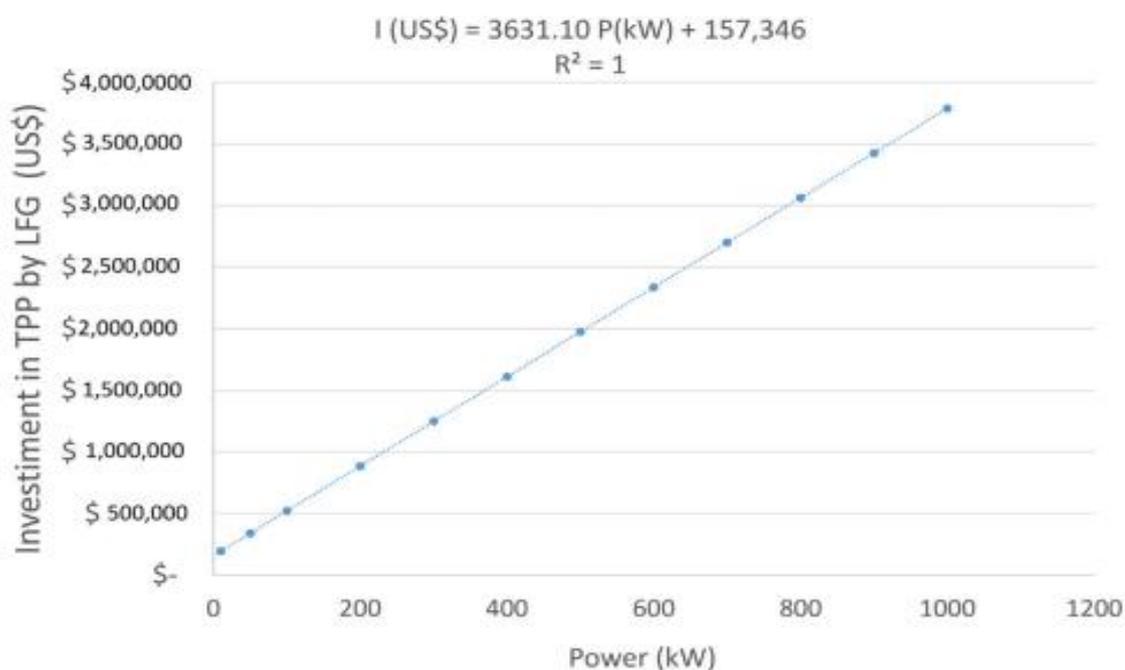
Brito et al. (2021) estudou o gerenciamento de resíduos sólidos de diversos municípios do estado de Minas Gerais, Brasil, para a geração de energia por meio da coleta de gases de aterros sanitários em comparação com biodigestores. Seu trabalho

apresentou duas relações entre a quantidade de energia gerada e o investimento estimado para a instalação, operação e manutenção dos equipamentos, uma para o gás de aterro e outra para o gás de bioreatores.

A partir dos dados coletados dos municípios e das adaptações feitas em trabalhos anteriores, Brito et al. (2021) desenvolveu a equação presente no gráfico da Figura 3.1.

Um processo similar ao adotado por Brito et al. (2021) foi feito para o presente trabalho, fazendo-se as correções necessárias para volume de produção, equipamentos utilizados e inflação.

Figura 3.1 Investimento em uma usina termoelétrica operada com biogás derivado da biodigestão anaeróbia da semente de açaí



Fonte Brito et al. (2021)

O eixo vertical apresenta o investimento em uma usina térmica em dólares, e o eixo horizontal apresenta a capacidade da planta em kW.

3.3 β -mananases, manose e mano-oligossacarídeos

3.3.1 Receita da produção de β -mananases, manose e MOS

A receita do processo de produção da β -mananase por fermentação em estado sólido (FES) foi estimada segundo os resultados obtidos por Lima (2020) para os ensaios de FES da semente. O fungo de melhor desempenho na produção de β -mananases, selecionado para as etapas seguintes, foi o *Penicillium citrinum*. Isso em parte se deu quando considerada a atividade específica em relação à quantidade de proteínas no extrato bruto, de 28,9 U/mg de proteína quanto enriquecido o meio com uréia.

Esses dados foram usados em conjunto com os valores de mercado para encontrar a possível receita do uso da semente para produção de enzimas.

Entre os setores industriais que se destacam no uso de enzimas para seus processos estão o alimentício, o de ração animal, o farmacêutico, o têxtil e o de papel e celulose (CHAUHAN et al., 2012; CHENG et al., 2016; DHAWAN e KAUR, 2007; MOREIRA e FILHO, 2008). Se deu preferência para dados obtidos nos dois últimos por questão de segurança sanitária. Fungos do gênero *Penicillium*, incluindo o *P. citrinum*, são capazes de produzir uma micotoxina chamada citrinina sob determinadas condições ambientais. A produção dessa substância não é obrigatória para o crescimento, e existem estudos de condições para diminuir sua concentração (JIA et al., 2010). No entanto, uma vez que as condições de produção foram otimizadas para a produção de enzimas e não para a inibição da citrinina, e que seus efeitos toxicológicos ainda não são plenamente conhecidos, sua aplicação em fármacos e alimentação humana e animal é inviável até futuros estudos.

Para os açúcares de manana, foram utilizados os dados de rendimento para o processo de hidrólise enzimática obtidos por LIMA (2020). A cada 1 grama em massa seca de semente se gerou 20 mL de solução com 17 g/L de manose e 10 g/L de manooligossacarídeos. Os dados foram ajustados para uma tonelada de sementes, e então se levantou os valores de comercialização de manose e seus oligômeros na indústria.

3.3.2 Custos operacionais e com insumos da produção de β -mananases, manose e MOS

Para a determinação de custos, foram considerados dados de outros processos de FES e HE que já incluíssem todos os custos relevantes de instalação e operação, bastando adicionar os reagentes e eventuais especificidades para o açaí. Novamente, não se considerou a semente de açaí como um custo de matéria prima relevante. Baseado em outros exemplos na literatura (CASTILHO et al., 2000; KHOOTAMA, PUTRI e HERMANSYAH, 2018), foram identificados os equipamentos envolvidos no processo de FES, incluindo pré-tratamento, e seus custos médios. Para a produção dos manooligossacarídeos, os dados foram baseados principalmente no estudo de Dursun (2020).

O custo de insumos consumidos no processo como solução tampão de citrato de sódio e enzimas, foram obtidos em fontes diferentes. Para o tampão se utilizou o mesmo método de levantamento de preços do mercado local usado na seção 3.1.1. O custo das enzimas foi baseado nos resultados obtidos para os custos de produção da β -mananase identificados no capítulo de Resultados.

3.4 Adaptação de dados para mudança de escala

Alguns dados retirados da tese de LIMA (2020) são específicos para a escala de bancada. Como o objetivo deste trabalho foi comparar as rotas possíveis para a semente de açaí em escala industrial, é preciso considerar fatores de escala antes da utilização desses dados.

A literatura apresenta diversos métodos para estimar resultados de escala industrial com dados de escala de bancada, tais como conversão equipamento por equipamento (TAMPIO et al., 2016), equações para previsão direta da produção específica de metano (LÜDTKE, NORDBERG e BARESEL, 2017) e extrapolação de dados extensivos (BOUALLAGUI, MAROUANI e HAMDY, 2010). Se buscou entender como esses métodos poderiam ser aplicados na tese de LIMA (2020), primeiramente identificando quais dados apresentados nos resultados seriam utilizados para o trabalho presente. Em seguida, verificando se as condições de aplicabilidade dos métodos levantados na literatura eram cumpridas. Por exemplo, de acordo com

Bouallagui (2010), é importante que os experimentos em laboratório tentem reproduzir uma alimentação e condições de processo o mais próximas possível da escala plena, idênticas, se possível. Já Lüdtkke (2017), aponta que a validade da equação utilizada em seu estudo é dependente da estabilidade dos dados utilizados, ou seja, a variância dos dados tem de ser baixa.

Se buscou então, validar a ideia que os dados de rendimento dos experimentos poderiam ser usados em combinação com os dados econômicos de escala plena. E que bastaria, para isso, atender as exigências de características similares na alimentação de Bouallagui (2010), e baixa variância de resultados de Lüdtkke (2017).

4 RESULTADOS

4.1 Biogás

4.1.1 Receita da produção de biogás

A resolução nº 482 de 2012 da ANEEL dá uma série de definições a respeito do uso da energia elétrica. Entre elas, quais são as possibilidades caso o saldo entre energia removida e devolvida à rede seja positivo. As concessionárias definem como saldo o excedente de energia produzido e reintroduzido por entidades na rede elétrica. A Equatorial Energia, responsável por atender a maior parte da Região Norte do país (ANEEL, 2018), define que o saldo positivo pode ser reintroduzido na rede elétrica em troca de créditos para abatimento na conta de energia do próprio estabelecimento produtor ou outro associado. Assim, uma indústria ligada à rede em questão pode, em teoria, usar a semente de açaí em digestão anaeróbia, queimar o biogás produzido e compensar não só a sua demanda energética, mas também a dos locais fornecedores da semente, uma vez que os créditos gerados não estão necessariamente presos ao estabelecimento gerador. Assim, se cria a possibilidade do fornecimento de sementes ser feito por uma única grande indústria de produção da polpa ou várias menores em consórcio, que juntas formam um montante equivalente ao de uma grande indústria.

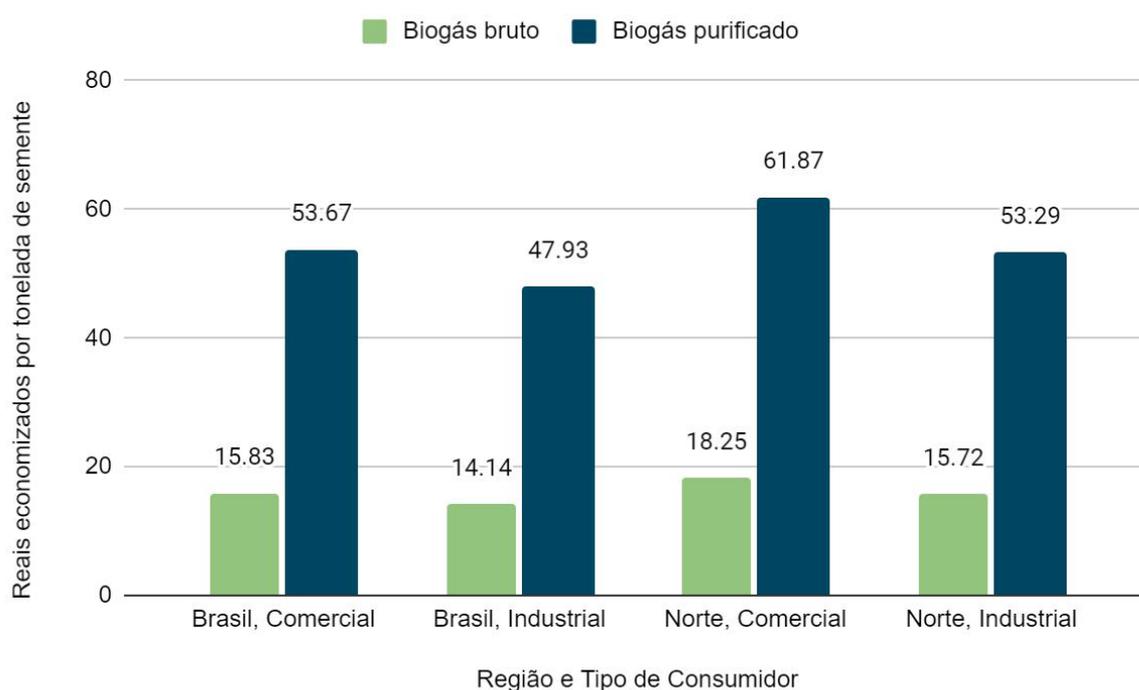
Como a equação 1 supõe que a receita equivale ao que se deixa de gastar pela compra da energia elétrica da rede nacional, foi preciso identificar os valores das tarifas de uso disponíveis na ANEEL. Aplicando nas equações 1.1 e 1.2 cada uma das tarifas apresentadas na Tabela 4.1, foi construído um gráfico comparativo (Figura 4.1) da receita de produção do biogás.

Tabela 4.1 Tarifas de energia elétrica para diferentes tipos de consumidor e região

Tarifa	Valor R\$/kWh
Brasil, Comercial	0,4355
Brasil, Industrial	0,3889
Norte, Comercial	0,5020
Norte, Industrial	0,4324

Fonte: Agência Nacional de Energia Elétrica (2017)

Figura 4.1 Valor em reais que seria economizado pelo uso do biogás obtido por DA na forma de energia elétrica ao tratar uma tonelada de semente de açaí



Fonte: Elaboração própria

Pelo gráfico de Figura 4.1, fica clara a vantagem financeira de purificar o biogás. O retorno é mais de três vezes maior para o gás tratado.

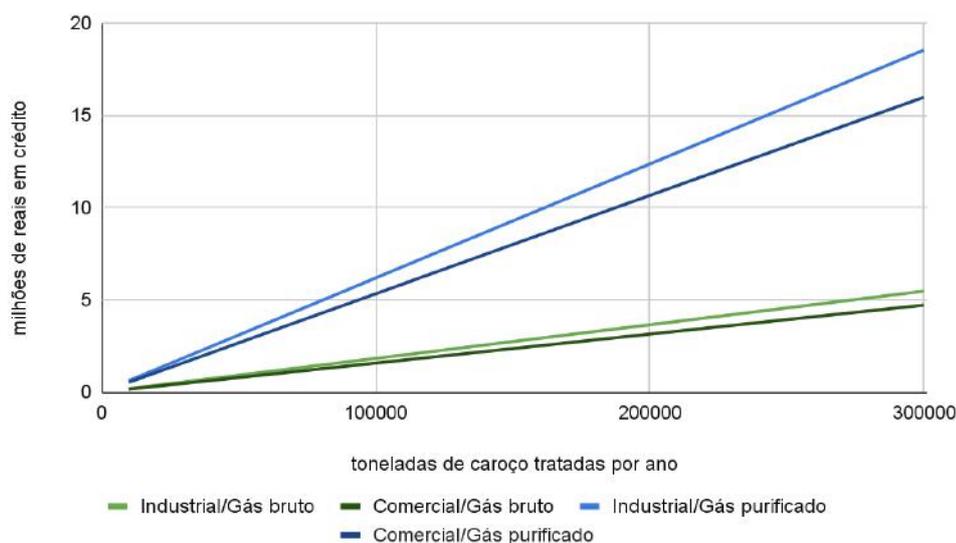
De acordo com a Figura 4.1, a quantidade de energia produzida na Região Norte por uma tonelada de semente de açaí, nas condições ideais de processo, pode gerar o equivalente a R\$ 15,72 em crédito para o abatimento em contas de energia elétrica para a própria indústria, quando não tratado. Mas caso se faça o abatimento

de contas de estabelecimentos comerciais, escritórios, restaurantes ou armazéns, por exemplo, o kilowatt hora pode chegar a valer R\$ 18,25 por tonelada de matéria prima processada, pela aplicação da tarifa comercial com o gás não tratado. Um aumento de 16%. Comparando os resultados na Figura 4.1 com os valores da Tabela 4.1, percebe-se que as diferenças entre os resultados acompanham, na mesma medida, as diferenças entre as taxas apresentadas.

Quanto ao biogás purificado, ao se despender os custos para tratar o biogás, a tonelada passa a valer R\$ 53,29 para estabelecimentos industriais e R\$ 61,87 para os comerciais, novamente acompanhando as variações das taxas.

A Figura 4.2 mostra a receita que se pode obter, em milhões de reais, para diversos volumes de semente tratados anualmente. Como, em teoria, quanto mais semente tratada, mais energia é gerada, o limite de produção será definido não pela receita, mas pelos custos, uma vez que um aumento indefinido de capacidade produtiva, eventualmente supera o aumento de receita (MOORE, 1959). Uma vez que a geração de sementes passa de um milhão de toneladas por ano, a disponibilidade de matéria prima não é considerada um fator limitante. Assim, o gráfico abaixo poderia cobrir uma faixa bem maior, mas se considerou razoável limitá-lo até 300.000 toneladas por ano baseado em outros estudos de caso encontrados na literatura como de Santos (2015) e Tampio (2016).

Figura 4.2 Créditos em reais gerados anualmente em energia para diferentes volumes de semente tratada por ano



Fonte: Elaboração própria

Usando os dados de composição química da semente apresentados por Lima (2020) na equação de Demirbas et al. (1997) (equação 2), obtém-se que o poder calorífico superior é de aproximadamente 18,5 MJ por quilograma de semente seca:

$$\text{Poder calorífico (MJ/kg)} = 0,335 * 42 + 1,423 * 6 - 0,154 * 51 - 0,145 * 1 \quad (2)$$

Considerando ainda a eficiência do equipamento como 10% (DEMIRBAS, 1997), pode-se afirmar que é possível obter 1850 MJ por tonelada de semente queimada. É preciso lembrar ainda, que o poder calorífico usado para a semente de açaí só é válido para a biomassa seca, o que muitas vezes não corresponde à realidade. Caso se leve em conta o teor de água da semente, em torno de 13% de acordo com Rambo (2015), a energia útil seria menor, como apontado por Mac Carty (2010) e Tucho (2016) em seus trabalhos, enquanto que a biodigestão não é limitada pelo teor de água da semente mas até beneficiada por ele.

Demirbas (2007) apresentou em um de seus estudos a relação entre o conteúdo elementar, a umidade e o poder calorífico de vários materiais. Para biomassas não lignocelulósicas, caso da semente de açaí já que esta é composta principalmente de manana e não celulose, foi apresentada a seguinte equação que relaciona a diferença entre o poder calorífico superior e inferior com o teor mássico de água e hidrogênio:

$$\text{LHV}_{\text{Biomass}} = \text{HHV} - 2,535 (9\text{H} + \text{W}) \quad (3)$$

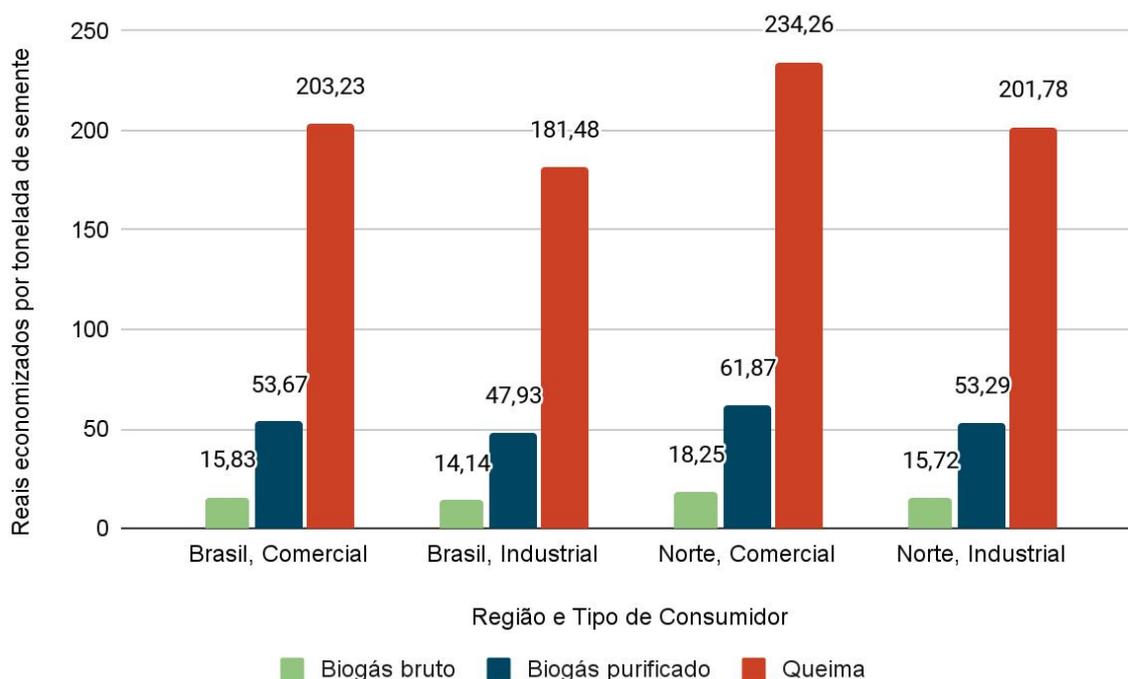
Onde HHV representa o poder calorífico superior, H representa o teor mássico de hidrogênio, W o teor mássico de água e $\text{LHV}_{\text{biomass}}$ o poder calorífico inferior. Com o teor de hidrogênio apontado na análise elementar de Lima (2020) em 6%, e o teor de umidade de 13% dado por Rambo (2015), o poder calorífico real da semente de açaí passa de 1850 MJ para 1680 MJ por quilograma de semente *in natura*.

A uma taxa constante de consumo de energia elétrica, o montante de energia obtido pela queima equivale a uma potência de aproximadamente 467 kWh por tonelada.

Se foram aplicadas as mesmas taxas de utilização da energia elétrica usadas para compor o gráfico da Figura 4.1, obtém-se o gráfico da Figura 4.3, que compara

o valor em créditos obtido pela energia da queima direta da semente com a energia obtida pela queima do biogás resultante da DA.

Figura 4.3 Gráfico comparativo do valor em créditos de energia obtidos pela energia gerada pela queima do biogás da DA e pela queima direta da semente



Fonte: Elaboração própria

Fica claro pelo gráfico que uma turbina a vapor acoplada a uma caldeira onde se queima a semente diretamente, é capaz de gerar mais energia que um sistema de queima do biogás. Um fator que pode explicar essa diferença significativa é que, considerando a eficiência de conversão da DQO em biogás e a eficiência energética do biogás, usadas na equação 1 da seção 3.2.1, tem-se que o poder calorífico do quilograma de DQO é de aproximadamente 4,9 MJ/kg, enquanto que o poder calorífico da semente é de 16,8 MJ/kg. Há também a limitação da quantidade de DQO por semente. Caso a DQO fosse muito maior, seria possível compensar o menor poder calorífico, mas a eficiência do processo de DA não permite isso. Tanto pela quantidade de lipídios, proteínas e carboidratos quanto pela natureza metabólica das arqueas metanogênicas.

4.1.2 Custos de instalação e operação da planta de biogás

Usando o Índice Geral de Preços de Mercado (IGP-M) na Calculadora do Cidadão do Banco Central, no período de Dezembro de 2014 para Junho de 2021, os valores presentes nos trabalhos de Brito et al. (2021), Santos et al. (2015) e Micuanski (2014) foram atualizados em 93,906%, apontando o custo do moinho de facas para pré-tratamento da biomassa como R\$284.144,72, enquanto o custo do reator anaeróbio foi definido como 20% do custo do moinho, como sugerido por Brito et al. (2021). Os custos de operação e manutenção como 5% do valor do investimento (SILVEIRA et al. 2015). O restante dos valores foram adaptados de Santos et al. (2015). Os custos estão reunidos na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 Custos de aquisição e de operação e manutenção de equipamentos envolvidos no processo de DA

Componente	Valor
Moinho de facas [R\$/unidade]	R\$284.144,72
Reator anaeróbio [R\$/unidade]	R\$56.828,94
Queimador [R\$/unidade]	R\$620.499,20
Gasômetro [R\$/m ³]	R\$281,16
Compressor [R\$/(m ³ /h)]	R\$1.559,00
Gasoduto [R\$/m]	R\$778,53
Tratamento [R\$/m ³]	R\$0,03
Motor de combustão interna [R\$/kWh]	R\$3.296,40
Operação e manutenção anual [R\$]	R\$96.738,80

Valores obtidos com relação a 2014 e corrigidos para 2021 com base na calculadora de IGP-M do Banco Central brasileiro

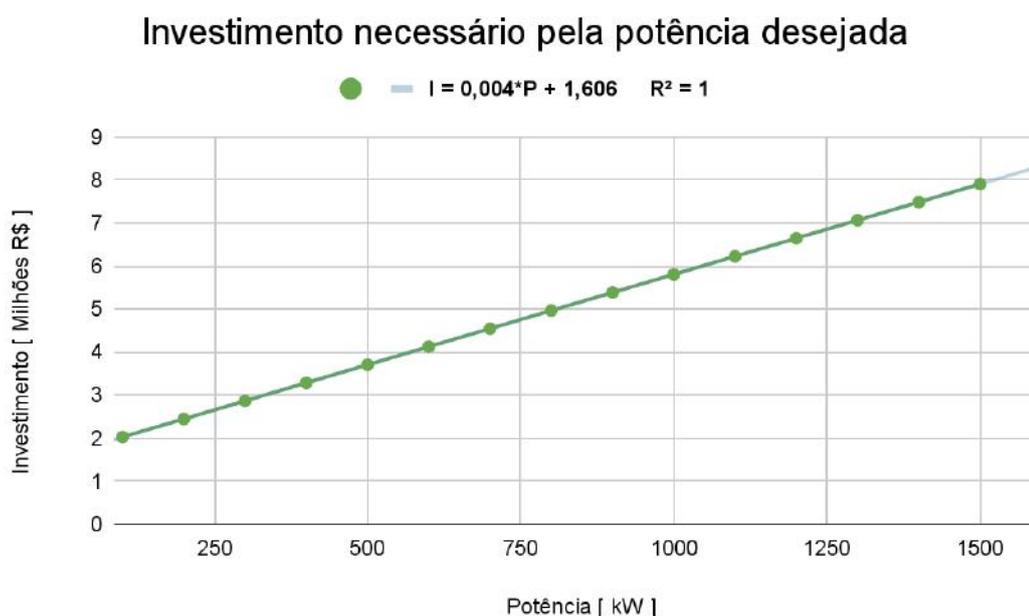
Fonte elaboração própria

Os valores do gasômetro, compressor e tratamento foram apresentados por Santos et al. (2015) em R\$/m³, portanto foram convertidos em R\$/kWh para serem usados na equação da Figura 4.4. Os custos do moinho, reator anaeróbio e queimador foram considerados unitários. A operação e manutenção anual foi multiplicada por 25 anos, período usual de projeto de plantas químicas (CROWLEY, 2018; DURSUN,

2020), e entrou na equação como custo único. O comprimento total de gasodutos foi calculado no trabalho de Santos et al. (2015) em função da área de aterro que cada metro de tubulação é capaz de captar, o que não se aplica a este trabalho. Assim, foi suposto o valor de 500 metros como razoável para a planta hipotética de DA, e o custo respectivo a esse comprimento incluso na equação como custo único. Não se buscou maior precisão na determinação do comprimento devido à pouca influência de seu custo no valor total quando comparado a outros equipamentos, como o moinho e o queimador. O custo de tratamento é bem baixo se comparados aos demais, o que se justifica no trabalho de Santos et al. (2015) pela aplicação na queima, que exige um nível bem menor de pureza se comparada a outras aplicações. Os custos de operação e manutenção anual foram considerados 10% do custo total com equipamentos (MICUANSKI, 2014) e incluem já o gasto com ácido para o pré-tratamento termoquímico.

A Figura 4.4 mostra o resultado do processo, semelhante ao usado por Brito et al. (2021) mas com os valores corrigidos no tempo para a biodigestão em reator anaeróbico da semente de açaí, o que explica as diferenças na equação obtida.

Figura 4.4 Investimento necessário para uma planta de pré tratamento e biodigestão da semente de açaí em função da potência desejada



Fonte: Adaptado de Santos et al. (2015)

O investimento fixo, caracterizado na equação pelo coeficiente linear, foi mais expressivo que em trabalhos semelhantes (SANTOS, 2015; BRITO et al., 2021), o que é razoável ao se considerar que estes estudaram processos de biodigestão em lagoas, que são bem menos intensivos em termos de tecnologia e equipamentos. Por outro lado, o coeficiente angular foi menor que os encontrados no trabalho de Santos (2015), o que pode indicar um melhor potencial de expansão do processo sem aumentar demais o investimento necessário para sua implementação.

Apesar deste potencial, se escolheu não estender o gráfico para valores maiores de potência, para não gerar incoerências práticas com o limite de carga que os equipamentos são capazes de processar por hora. Além disso, uma vez que a relação apresentada é linear, o custo de produção por kW produzido atinge um patamar constante depois de certo valor de potência, como demonstrado por Santos (2015).

Rogez (2010) apresenta que a semente compõe, pelo menos, 81% do fruto, e levantando os dados do IBGE para a Produção da Extração Vegetal e Silvicultura (PEVS), o município de Limoeiro do Ajuru, líder nacional da produção e próximo de Belém do Pará, local onde a planta de DA seria localizada, produziu 28,69 mil toneladas do fruto em 2019. Isso implica em 23,23 mil toneladas de resíduos na forma de semente. Esse volume de material não precisa ser processado de forma contínua, digestores anaeróbios podem tanto ser contínuos quanto semi-contínuos ou batelada (ANGELONIDI e SMITH, 2015). De acordo com Lizasoain et al. (2018), através do uso de capacitores o fornecimento de energia pode ocorrer de forma contínua mesmo que a produção aconteça em batelada. Usando uma potência de 500 kW para um cálculo inicial, levando em consideração um tempo de operação da planta de 12 horas por dia, seis dias por semana, seriam necessárias 6,8 toneladas de semente por hora ou 25,6 mil toneladas por ano para manter a produção de energia elétrica no valor desejado. Mesmo que todo o resíduo da maior região produtora fosse direcionado à planta, ainda assim não seria possível atingir o suprimento de matéria prima necessário. A fim de manter a credibilidade das suposições sobre os custos de transporte, não se considerou trazer resíduos de outras regiões. Assim, o cálculo da potência desejada foi feito para valores mais próximos da realidade. Uma vez que se deseja fazer um balanço econômico com o possível retorno financeiro do processo,

se manteve o gráfico (Figura 4.4) limitado à potência de 1500 kW e se escolheu o valor de 450 kW para os cálculos de custo por kWh produzido.

Para o valor de potência escolhido, operando na frequência de 12 horas, seis dias por semana, 52 semanas por ano, seria possível produzir 1.684,8 MW de energia elétrica em um ano. Estendendo esse cálculo para todo o tempo de vida útil da planta, 25 anos de acordo com Crowley (2018) e Dursun (2020), seriam produzidos aproximadamente 42,12 GW de energia ao custo de um investimento de 3,5 milhões de reais pela Figura 4.4. Dividindo esses dois valores, pode-se dizer que o custo médio de produção de energia elétrica em uma planta de DA da semente de açaí é de aproximadamente 0,083 R\$/kWh. Este valor é bastante condizente com os obtidos por Micuanski (2014), entre 0,157 e 0,175 R\$/kWh, cujos custos foram um pouco maiores pela necessidade de incluir gastos com aquisição de substrato e purificação, mas que comprovaram a viabilidade de vários cenários de reaproveitamento de biomassa vegetal.

Ao comparar os valores das tarifas utilizadas pela Equatorial Energia (de 0,4324 a 0,5020 R\$/kWh), concessionária responsável por atender a região em questão, com o custo de produção por DA (0,0831 R\$/kWh), vê-se que é bem mais vantajoso produzir a energia necessária do que comprá-la da rede nacional.

É válido ressaltar que esse custo de produção considera as condições ideais de operação determinadas por Lima (2020) ao longo de toda a vida útil da planta, e também que praticamente todo o resíduo produzido na região de Limoeiro do Ajuru seria destinado à planta. Isso torna a análise vulnerável a eventuais quedas de produção, que apesar de esparsas, já foram registradas anteriormente (CONAB, 2019) para a produção de açaí.

4.1.3 Mudanças de escala para a Digestão anaeróbia

A fim de garantir a validade do estudo, foram levantados dados sobre aumento de escala envolvendo especificamente processos de digestão anaeróbia. Foi possível perceber um grande número de trabalhos voltados para a previsão do rendimento de biogás do processo ou otimização de parâmetros de escala industrial. No caso do presente trabalho, se buscou evidências que os dados experimentais obtidos por Lima (2020), como rendimento de biogás para dado volume de substrato, podiam ser

diretamente convertidos em escala industrial e aplicados em dados econômicos, sem comprometer a coerência deles com a realidade.

Uma problemática similar é apresentada por Bouallagui (2010), que acompanhou os dados de produção de digestores reais em plena escala durante 26 meses, e então recolheu amostras da alimentação destes digestores para reproduzir o processo em escala de bancada. Os dados demonstraram que o rendimento de metano da DA pode ser reproduzido satisfatoriamente desde que as condições de processo e, principalmente o substrato, sejam o mais próximas possível do sistema em plena escala.

É discutido em estudos de aumento de escala desde muito tempo, como a mudança do volume pode impactar não só na forma mas também na qualidade do material (MOORE, 1959). Isso acontece principalmente pela mudança da relação área superficial/volume e tipo de alimentação utilizada. Entende-se, porém, que para o caso em questão não ocorre essa alteração. Como a carga da DA é a fração líquida do pré-tratamento ácido, sua natureza química e estrutural é a mesma para um mililitro ou vários metros cúbicos no processo de DA, e que o aumento do volume do reator não altera as condições necessárias para a ação dos microrganismos anaeróbios.

Assim, conclui-se que a utilização dos dados de rendimento obtidos por Lima (2020) em escala de bancada, são cabíveis no estudo de plena escala, e que as conclusões apontadas em seções anteriores acerca do retorno financeiro não são prejudicadas pela mudança.

4.2 β -mananases

4.2.1 Receita da produção de β -mananases

O trabalho de Lima (2020) investigou diversas condições de produção da β -mananase. Se verificou experimentalmente que a adição de nitrogênio tem grande influência na produção da enzima. Em 72h de FES, o *P. citrinum* foi capaz de produzir 8,7 e 36,1 U/g de meio sem e com suplementação de uréia, respectivamente. Esse fato se justifica pela necessidade de nitrogênio para o desenvolvimento de microrganismos e sua baixa concentração na semente (RAMBO et al., 2015). Foi observada também a influência de outras fontes de nitrogênio, como nitrato de sódio,

hidrolisado de caseína, glicina, extrato de levedura e peptona. Verificou-se que as fontes heterogêneas e mais complexas resultaram em menor impacto no aumento da produção de enzimas (LIMA, 2020). Isso é vantajoso, pois além das fontes simples terem sido melhores em aumentar a concentração do produto, elas também costumam ser menos custosas para aquisição em grandes quantidades (MOORE, 1959).

Seguindo o planejamento de experimento de Lima (2020), os cálculos pertinentes consideraram o nitrato de sódio como fonte de nitrogênio, e para avaliar o custo-benefício econômico da suplementação do meio, decidiu-se investigar a receita de produção tanto para o meio sem suplementação quanto para o suplementado.

Assim, usando a proporção de 430:1 (C/N) com nitrato de sódio, se obteve um rendimento de 44 ± 6 U/g para 72 horas de experimento. Mais tarde, verificando as melhores condições de extração, se obteve um valor de atividade enzimática de 79 ± 2 U/g para 96 horas de experimento, além de uma proporção ideal de 1:8 em massa de sólidos fermentados para volume de solução extrativa. Outra forma de apresentar é que para cada um grama de semente de açaí seca, se produziu 8 mL de extrato a uma concentração de $10 \pm 0,3$ U/mL.

Considerando uma tonelada de sementes de açaí *in natura*, e estimando o teor de água de acordo com Rambo (2015), tem-se que uma tonelada tem potencial para gerar $68,73 \cdot 10^6$ U ou 6960 litros de extrato a uma concentração de 10000 U/L. Multiplicando o volume de extrato pela concentração, percebe-se que o valor ($69,60 \cdot 10^6$ U) não condiz com o potencial de produção encontrado ($68,73 \cdot 10^6$ U). Essa diferença de aproximadamente 1 milhão de unidades pode se dar pela incerteza dos métodos de quantificação da enzima. A fim de manter uma análise mais rigorosa, se usará o valor de $68,73 \cdot 10^6$ U por tonelada de semente *in natura* para futuras comparações.

Durante a extração também foi analisado o efeito de Tween® 80, um surfactante capaz de diminuir a interação entre os sólidos fermentados e enzimas (MACIEL, 2009; SILVA, 2014), permitindo uma melhor migração destas para a fase líquida e, portanto, maior concentração de atividade enzimática no extrato bruto. Com esse método se obteve uma atividade enzimática de 81 U/g em 72 horas de experimento, um aumento de 62% em relação às mesmas condições sem o Tween® 80. Na análise do perfil de produção das β -mananases, com enriquecimento de

nitrogênio e extração 1:8 com Tween® 80, foi detectado o pico de produção com 144 horas de experimento, atingindo o pico de 143 ± 14 U/g. Para avaliar o custo-benefício da adição de Tween® 80, decidiu-se investigar a receita de produção tanto para a extração com o surfactante quanto sem ele.

A Tabela 4.3 resume as principais condições de processo e seus rendimentos.

Tabela 4.3 Atividade enzimática para diferentes condições de FES

Condição	Suplementação	Atividade (U/g)	Tempo de FES(h)
1	Condição base	8,7	72
2	adição de Uréia	36,1	72
3	adição de Nitrato	44	72
4	adição de Nitrato	79	96
5	adição de Nitrato + Tween 80	81	72
6	adição de Nitrato + Tween 80	143	144

Fonte: Lima (2020)

Buscando valores de referência no mercado para a comercialização de mananases, pode-se encontrar poucas empresas que disponibilizam os preços de venda. Após tentativa de contato com diversas companhias, não foi possível obter dados confiáveis, assim optou-se por usar valores de celulasas e glucosidases como referência, desde que fosse verificado que o método de produção usado foi FES. Dessa forma, foram obtidos dados das empresas listadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Preços de comercialização de enzimas degradadoras de polissacarídeos

Fornecedor	Preço R\$/U
Novozymes Corp - Mananase	0.1950
Megazyme - Mananase	0.3195
Merck - Celulase	0.1842
Techserv - Celulase	0.7672
Média	0.3665

Fonte: Pesquisa de mercado

Com esse dado, foi calculada a atividade total para uma tonelada de sementes de açaí processadas nas condições da Tabela 4.3, e aplicado o valor médio de comercialização das enzimas para a β -mananase (Tabela 4.4).

Para o tempo de processo, foi considerado uma batelada com 20% de tempo morto, totalizando 86,4, 115,2 ou 172,8 horas dependendo da condição utilizada. O tempo de operação anual foi definido como 330 dias. E o volume de substrato alimentado em cada batelada, que está diretamente relacionado à quantidade de enzima produzida, foi definido como 4,4 toneladas com base nos dados da semente de açaí de Yuyama (2002) e dados de equipamento de Castilho (2000). Assim, foi possível definir a produção e lucro anual para cada uma das condições de processo usando a média do preço de mercado, conforme apresentado na Tabela 4.5.

Fica evidente pela comparação das receitas para cada condição, que a suplementação do meio com fonte de nitrogênio e adição do surfactante Tween® 80 na extração da enzima, aumenta consideravelmente a receita final do processo (condições 5 a 7). Em contrapartida, o aumento do tempo de fermentação para 144 horas (na condição 7) não resultou em aumento da receita, sendo o tempo ideal 96 horas ou 115,2 horas considerando o tempo morto (condição 6).

Tabela 4.5 Receita anual para diversas condições de produção de β -mananase

Condição	Atividade (U/g)	Tempo total da batelada(h)	Número de bateladas por ano	Produção anual (U)	Receita anual (bilhões R\$)
1	8.7	86.4	92	3.53E+09	1,29
2	36.1	86.4	92	1.46E+10	5,37
3	44	86.4	92	1.79E+10	6,54
4	79	115.2	69	2.40E+10	8,81
5	81	86.4	92	3.29E+10	12,04
6	143	172.8	46	2.90E+10	10,63

Fonte: Elaboração própria com base nos dados de Lima (2020)

A condição 1 é a mais simples, já que não demanda suplementação nenhuma, mas também gera o menor aproveitamento do potencial do substrato. Dividindo a receita anual pela quantidade de toneladas de semente consumidas por ano para cada condição, temos que a condição 1 gera 1.293.720,95 R\$/ton enquanto a condição 5 se destacou com 12.044.988.140,63 R\$/ton.

É importante considerar, porém, que existe uma limitação de produção anual, que varia dependendo do projeto. Para a literatura obtida, a capacidade é de 100 m³ ao ano, ou 1*10⁹ U. Esse valor é inferior a todos os potenciais de produção anual encontrados. Isso significa que só faz sentido comparar os custos com o potencial de receita, caso ambos estejam limitados pela capacidade da planta. Dadas as condições ideias de extração apresentadas por Lima (2020), os 100 m³ anuais de extrato são produzidos a partir de 14,4 toneladas de sementes. Usando a média de preço da Tabela 4.4, os 100 m³ de extrato produzido anualmente valem R\$ 366.500.000. As equações 4 e 5 mostram, respectivamente, os cálculos para obtenção dos valores de receita anual e consumo de semente anual.

$$R = C * [c] * M \quad (4)$$

$$T = \frac{C}{E*(1-t)} \quad (5)$$

onde:

R = Receita anual de venda da β -mananase (R\$/ano)

C = Capacidade anual da planta de FES (mL/ano)

[c] = concentração do extrato enzimático (U/mL)

M = média de mercado da comercialização de enzimas (R\$/U)

E = rendimento de extrato enzimático por massa de semente seca (mL/g_s)

t = teor de água na semente em massa *in natura* por massa seca (g_{in}/g_s)

A capacidade anual da planta foi apresentada como 100 m³ por ano, ou 10⁸ ml por ano. A concentração do extrato enzimático de β -mananase utilizada foi a do trabalho de Lima (2020), de 10 U/mL. A média de mercado é apresentada na Tabela 4.4. O rendimento de extrato enzimático obtido experimentalmente por Lima (2020), foi de 8 mL por grama de semente seca. E o teor de água usado foi o de Rambo (2015), de 13%, para corrigir a unidade de rendimento do extrato e obter o resultado em tonelada *in natura* por ano.

Dividindo os valores de receita e tonelada, obtemos que a receita real para a capacidade da planta adotada é de R\$ 25.451.389 por tonelada consumida.

4.2.2 Custo de instalação para a produção de β -mananases

Os custos de processos de fermentação podem variar amplamente dependendo do método utilizado. Um método muito utilizado na indústria é a fermentação submersa (FS). O estudo de Lima (2020) utilizou esta técnica para a identificação de possíveis cepas capazes de fermentar a semente do açaí, mas depois comprovou a vantagem da utilização da FES. Como apontado por Castilho et al. (2000), pela FES não ter água aparente e usar o limite de absorção que o substrato permite, o custo é reduzido em relação à FS. Além dos equipamentos serem mais simples, o gasto com água como insumo do processo é bem menor, e o produto é concentrado, facilitando etapas de extração e purificação.

Castilho et al. (2000) realizou um estudo econômico comparando a FS e a FES, e além do levantamento de preço de diversos equipamentos, foi capaz de determinar uma redução de 56% do custo da FS para a mesma produção em FES. Também foi demonstrada a variação de investimento necessária em equipamentos para aumento da produção. Usando a correção de valores da Calculadora do Cidadão disponibilizada pelo Banco Central, os custos levantados por Castilho et al. (2000)

foram atualizados pelo IGP-M em 6,8 vezes. Com isso, a Tabela 4.6 apresenta valores adaptados para os equipamentos e custos para a FES da semente de açaí.

Tabela 4.6 Investimento total para produção de 100 m³ por ano de extrato enzimático concentrado de β -mananase

Custo direto	Valor (R\$)	Custo Indireto	Valor (R\$)
Equipamento compra e entrega	5.625.586,90	Engenharia e supervisão	1.800.187,81
Equipamento instalação	2.193.978,89	Gastos de construção	1.912.699,55
Instrumentação e controle	731.326,30		
Tubulações instaladas	1.743.931,94	Taxa de contrato	1.012.605,64
Elétrica instalada	562.558,69		
Prédios incluindo serviços	1.631.420,20	Contingência	2.025.211,28
Melhoria de terreno	562.558,69		
Infraestrutura dos prédios	3.094.072,80		
Terreno	3.375.352,14		
Custo direto total	19.520.786,54	Custo indireto total	6.750.704,28
Total			26.271.490,82

Fonte: Adaptada de Castilho et al. (2000)

De acordo com os experimentos de Lima (2020), 1 m³ de extrato enzimático equivale a quase 10⁷ U. Uma vez que o investimento acima é para um projeto de 5 anos, seriam gerados no total 500 m³ de extrato a um custo total de investimento de aproximadamente 26,3 milhões de reais. Isso significa um custo de investimento inicial de R\$ 52,25 a cada 10.000 U produzidos.

Para os custos de operação, os preços de mercado dos insumos do processo, nitrato de sódio e Tween 80, foram levantados em diversas empresas. Para o nitrato

de sódio, os valores das empresas ASC, Dinâmica, Êxodo e Quimisul foram usados para compor uma média, chegando a R\$ 32,71 por quilograma. Para o Tween 80, a média foi de R\$ 127,25 por litro, obtida compilando os preços das empresas Dinâmica, Êxodo, Neon e Synth. A quantidade de nitrato de sódio e Tween 80 utilizados nos experimentos de Lima (2020), foi de C:N 430:1 e 0,5% (m/v), respectivamente. Convertendo para um metro cúbico de extrato, temos 278 g de nitrato e 4,7 L de Tween 80. Assim, o custo de investimento inicial e operação passou para R\$ 52,55 a cada 10.000 U produzidos, quando utilizado o nitrato, e para R\$ 53,15 a cada 10.000 U, quando usados ambos os insumos. Considerando o melhor aproveitamento do potencial da biomassa em comparação ao pequeno aumento relativo de custo, o uso de ambos os insumos foi considerado justificável economicamente. Assumiu-se para os cálculos, a quantidade de insumos para a produção de 100 m³ por ano.

Srivastava e Kapoor (2013) apresentaram um estudo de produção e aplicações da β -mananase produzida em FS por *Bacillus sp.*. O custo encontrado foi de R\$ 2,20 para cada 10.000 U, já corrigidos pela inflação e taxa de câmbio atual. Os autores não deixaram claro como o custo foi calculado, mas é possível interpretar que o valor apontado por eles se refere apenas à aquisição e enriquecimento do meio de crescimento das bactérias. Neste caso, o valor seria mais condizente com outros trabalhos encontrados na literatura (MICUANSKI, 2014; CASTILHO, 2000). É importante considerar também que o tempo de vida útil projetado por Castilho (2000) é bem inferior à média de 25 anos citada anteriormente, e caso o investimento fosse distribuído por vinte e cinco anos de produção ao invés de cinco, o custo a cada 10.000 U produzidos seria cinco vezes menor.

4.3 Oligossacarídeos de manana (MOS)

4.3.1 Receita da produção de Oligossacarídeos de manana

A produção dos açúcares de manana foi estudada por meio de pré-tratamento e hidrólise enzimática. Primeiro, otimizando os parâmetros e estudando seu impacto no rendimento final de MOS, e depois definindo o melhor rendimento possível para todos os parâmetros aplicados simultaneamente.

Os parâmetros estudados foram a concentração do extrato enzimático, concentração de cátions, adição de surfactantes, tempo de moagem e temperatura da hidrólise enzimática, além do pré-tratamento de maior efeito no rendimento dos açúcares. As condições definidas e rendimentos encontrados estão na Tabela 4.7.

Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyer de 100 mL, com 20 mL de solução tampão combinada com extrato enzimático, ou seja, para a concentração de sólidos especificadas, foi usado 1 grama de biomassa seca pré-tratada, para gerar 20 mL de um licor com 17 g/L de manose. Extrapolando os dados para uma tonelada de sementes de açaí *in natura*, considerando o teor de umidade dado por Rambo (2015), pode-se dizer que uma tonelada de sementes tem o potencial de gerar 295,8 e 174 kg de manose e MOS, respectivamente.

Tabela 4.7 Condições ideais de pré-tratamento e hidrólise definidas por Lima (2020)

Melhor pré-tratamento	Moinho de bolas
Tempo de moagem	5 horas
Concentração do extrato enzimático	90 U/g
Concentração de cátions	5 mM
Concentração de surfactantes	0 %
Temperatura da hidrólise	40 °C
Concentração de sólidos	5% m/v
Tempo de hidrólise	72h
Rendimento de manose	17 g/L
Rendimento de MOS	10 g/L

Fonte: Lima (2020)

É discutido no trabalho de Lima (2020) que o rendimento está abaixo de outros trabalhos, como o de Monteiro et al. (2019), que obteve 31 g/L de manose para o mesmo substrato, tempo de hidrólise e condições similares. A justificativa mais plausível é que este usou uma enzima comercial contendo, além de β -mananases, β -manosidases capazes de converter os MOS a manose. Assim, caso uma enzima comercial fosse utilizada, ou fosse adicionada β -manosidase ao extrato enzimático, o

rendimento da hidrólise poderia chegar a 27 g/L de manose e o potencial de uma tonelada de sementes chegaria a 469,8 kg de manose.

O valor da manose comercial foi levantado em alguns sites e fornecedores, e compilado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Preços de comercialização de 100g de D-manose

Fornecedor	Manose (100g) [R\$]	MOS (100g) [R\$]
Êxodo Científica	R\$549,39	
Merck	R\$774,00	
ACS	R\$480,10	
Didática SP	R\$466,65	
iAqua		R\$1,68
Nucleus		R\$2,29
YES		R\$2,20
Média	R\$567,54	R\$2,06

Fonte: Pesquisa de mercado

Foi observada uma variação considerável nos preços dependendo da fonte e propósito para o qual a manose é vendida. Quando produzida de forma sintética, por reação química, o preço tende a cair. Em compensação, quando o produto era voltado para uso em microbiologia, os preços encontrados eram bem maiores. Todos os preços usados para compor a tabela foram de produtos vindos de fontes vegetais e para uso geral na indústria.

Considerando a degradação total dos MOS em manose, usando a média dos preços de mercado encontrados, pode-se considerar que a geração de 469,8 kg de manose, a partir de 1 tonelada de sementes, é vendida por um total de 2,67 milhões de reais. Caso não fosse aplicada a β -masosidade, ainda assim seriam gerados R\$ 3.584,40 com os MOS, e 1,68 milhões apenas da manose obtida diretamente pela hidrólise descrita por Lima (2020).

4.3.2 Custo de instalação e insumos para a produção de oligossacarídeos de manana

Uma grande parte dos estudos envolvendo hidrólise são voltados para a produção de biocombustíveis, na qual o açúcar gerado pela quebra dos polímeros vegetais é revertido diretamente para a fermentação. Apesar disso, alguns estudos, como o de Dursun (2020), abordaram a hidrólise enzimática para a produção de bioprodutos mais refinados, como a astaxantina. Neste estudo, duas matérias primas foram abordadas com seus respectivos processos. Uma delas, o farelo de trigo, se aproxima razoavelmente das características da semente de açaí após o pré-tratamento de moagem, além de gerar um produto final na forma de pó, mesma apresentação na qual os exemplos de mercado da seção anterior foram encontrados.

Assim, o processo batelada foi adaptado para o açaí, usando as taxas de atualização da Calculadora do cidadão e taxa de câmbio do dólar comercial no dia 09 de setembro de 2021. Os custos individuais de cada equipamento estão demonstrados na Tabela 4.9, assim como o capital fixo e investido total.

Tabela 4.9 Custo de equipamentos para produção de manose

Equipamento	Custo R\$
Depósito de matéria prima	471,978.00
Moinho de bolas	471,978.00
Tela vibratória	45,382.50
Misturador	12,102.00
Compressor de ar	647,457.00
Filtro de ar	45,382.50
Reator de hidrólise	9,076,500.00
Centrífuga	3,140,469.00
Secador de bandeja	1,131,537.00
Torre de secagem por spray	635,355.00
Total	15,678,141.00

Fonte: Adaptado de Dursun (2020)

Além da correção em tempo e nacionalização, também foi retirada do processo de Dursun (2020) uma etapa de lixiviação anterior à hidrólise, necessária para o pré-

tratamento do farelo de trigo mas dispensável para a semente de açaí. O número de reatores também foi modificado, considerando que a fermentação de Dursun (2020) leva sete dias e necessita de oito reatores, enquanto que o perfil de produção de manose obtido por Lima (2020) mostra que a hidrólise atinge seu pico de concentração de açúcar em 72 horas ou três dias. Novamente, foi considerado um tempo morto da batelada igual a 20% do tempo de reação, determinando a necessidade de 6 reatores para permitir uma produção contínua.

A Tabela 4.10 apresenta os custos diretos e indiretos para a produção de manose.

Tabela 4.10 Investimento total para a instalação da produção de manose

Custo direto	Valor (R\$)	Custo Indireto	Valor (R\$)
Equipamento compra e entrega	15.678.141,00	Engenharia e supervisão	5.017.005,12
Equipamento instalação	6.114.474,99	Gastos de construção	5.330.567,94
Instrumentação e controle	2.038.158,33		
Tubulações instaladas	4.860.223,71	Taxa de contrato	2.822.065,38
Elétrica instalada	1.567.814,10		
Prédios incluindo serviços	4.546.660,89	Contingência	5.644.130,76
Melhoria de terreno	1.567.814,10		
Infraestrutura dos prédios	8.622.977,55		
Terreno	9.406.884,60		
Custo direto total	54.403.149,27	Custo indireto total	18.813.769,20
Total			73.216.918,47

Fonte: Adaptado de Dursun (2020) e Castilho (2000)

Para a composição da Tabela 4.10, se aplicou as mesmas taxas e proporções usadas na determinação do investimento total necessário para a produção das β -mananases, retiradas de Castilho et al. (2000). Por exemplo, a instalação dos equipamentos foi definida como 39% do valor total dos equipamentos, neste caso, igual a 6,1 milhões, a instrumentação e controle como 13%, igual a 2 milhões, e assim por diante.

O processo de Dursun (2020) foi projetado para um tempo de vida útil da planta de 25 anos. O autor também apresenta seu estudo para uma faixa de capacidades de operação diferentes, definindo apenas os limites superior e inferior de produção a partir de um caso hipotético. Uma vez que é apresentada a capacidade de cada batelada do reator, e a concentração do licor produzido nos experimentos de Lima (2020) é conhecida, se combinou esses dados com o tempo de operação anual de 330 dias dado por Dursun (2020) para calcular a capacidade produtiva anual da planta, e assim, o custo de investimento por quilograma de manose produzida.

No tempo anual de operação proposto, são realizadas 91 bateladas por ano num reator de 120 m³. Considerando o volume útil do reator em 80%, são produzidos 8.736 m³ de licor doce anualmente a uma concentração de 17 g/L de manose, ou seja, 148.512 kg do açúcar por ano. Com a média de vida útil de vinte e cinco anos proposta, temos que para o investimento total apontado na Tabela 4.10, o processo proposto custa 19,72 reais por quilograma produzido.

Para determinar a demanda de matéria prima, se usou novamente os dados de hidrólise de Lima (2020). É apresentado na Tabela 4.7 que a concentração de sólidos usada nos experimentos é de 5%, o que implica que nos 96 m³ de volume útil do reator estão imersas 4,8 toneladas da semente moída a cada batelada. Então são necessárias 435,8 toneladas por ano de matéria prima para operar este processo, valor muito inferior às 23,23 mil toneladas do resíduo produzidas só na comunidade de Limoeiro do Ajuru (IBGE, 2019). Neste aspecto pode-se dizer que a produção de manose tem um grande potencial de expansão. Considerando a operação constante ao longo da vida útil da planta, em vinte e cinco anos seriam processadas 10.895 toneladas de material, o que, usando o custo de investimento total da Tabela 4.10, implica em 6.720,30 reais por tonelada de semente tratada.

Quanto aos insumos, como o tampão citrato de sódio e a própria β -mananase produzida no processo anterior, se identificou que o custo de produção da β -

mananase foi de R\$ 52,25 a cada 10.000 U produzidos, ou 0,0052 centavos por U. Nas condições apontadas por Lima (2020), são utilizados 30 U por grama de massa seca de semente. Considerando o teor de água de 13%, são necessárias $26,1 \cdot 10^6$ U para processar uma tonelada de sementes *in natura*, o que gera um custo de R\$ 136.372,50 por tonelada. Para o tampão, foram levantados preços de comercialização da solução pronta para uso nas empresas Dinâmica, Hexis, Neon e Synth, todas apresentando faixas similares de preços. A média dos quatro valores foi de R\$ 70,16 por litro de solução. Usando a concentração de sólidos presente na Tabela 4.7, uma tonelada de substrato demanda 17.400 litros de solução. Considerou-se razoável não multiplicar a média do preço de mercado diretamente por esse valor, uma vez que todas as empresas apontadas possuem opções de compra em larga escala, situação na qual sabe-se que atua a redução de custos por economia de escala (MOORE, 1959; CARRERE et al. 2016). Assim, aplicou-se o fator 0,6 na média de mercado antes de multiplicar pelo volume de solução de citrato de sódio, e obteve-se o custo de R\$ 732.470,00 por tonelada de sementes.

O custo total com insumos para a hidrólise enzimática, combinando os custos da β -mananase e do tampão citrato de sódio, foi pouco mais de R\$ 868.800,00 por tonelada de semente tratada. Combinado com o custo de investimento inicial por tonelada de biomassa processada ao longo da vida da planta, tem-se que o custo total da hidrólise é de R\$ 875.500,00 reais por tonelada.

4.4 Análise comparativa

As três rotas apresentadas para o aproveitamento da semente de açaí possuem diversas particularidades entre si. Muitas vezes seus processos diferem amplamente em termos de condição de alimentação do substrato, tempo de reação, equipamentos utilizados, pré e pós-tratamentos, custos e receitas, entre outros fatores.

A fim de fazer uma comparação mais clara, o foco da análise está nos fatores econômicos, uma vez que estes podem ser traduzidos em valores de capital e dados numéricos. Sob esse aspecto o primeiro fato a destacar é que todos os três processos se mostraram favoráveis a princípio, gerando mais capital do que consomem.

A digestão anaeróbia para produção de biogás é o processo mais simples entre as três rotas abordadas. Menos intensiva em termos de equipamentos e podendo ser operada de forma contínua, a DA apresenta uma flexibilidade bem grande em termos de capital. Por outro lado, é o processo menos lucrativo dos três, gerando a menor quantidade de capital por tonelada de sementes de açaí tratadas. A limitação do poder calorífico da semente e eficiência de conversão de DQO, são os fatores mais limitantes para explorar amplamente a DA como fonte energética. Ainda que se considere que o resíduo sólido da biodigestão pode ser usado como fertilizante, a inconsistência da composição química desse material torna difícil capitalizar sobre ele (COWLEY, 2019). Já existem estudos de melhoramento genético dos microrganismos envolvidos nas etapas da digestão, fato que pode, no futuro, tornar essa rota bem mais atrativa (LEE, 2019). Mesmo com todos esses complicadores, se mantém o fato que o custo de produção de energia por essa rota é bem menor que a compra da energia elétrica direto da rede nacional, fato que ainda precisa ser plenamente confirmado pelo estudo dos indicadores econômicos do processo, como o Valor Presente Líquido e a Taxa Interna de Retorno.

A FES para produção de β -mananases apresenta valores muito acima da DA, tanto em termos de investimento inicial quanto em retorno financeiro, chegando à casa dos milhões de reais. Além de necessitar de mais equipamentos e estes serem relativamente mais complexos que na DA, a natureza de batelada da produção gera um encarecimento, já que esse tipo de processo é mais intensivo em termos de mão de obra e manutenção. A necessidade de enriquecer o meio com fontes de nitrogênio e usar surfactantes na extração também contribui para o aumento dos custos. O mercado para essa enzima também pode ser um fator limitante. Diferente da energia elétrica produzida anteriormente, é possível que o mercado para β -mananases esteja bem mais saturado, especialmente considerando a limitação imposta pela citrinina, abordada na seção 3.3.1. Isso direciona toda a produção para os mercados de detergentes e têxtil.

Por último, tem-se a hidrólise enzimática para produção de manose e MOS. Mais intensiva das três rotas em termos de investimento inicial, as etapas de filtração e o uso de enzimas como insumo contribuem amplamente para encarecer o processo. Apresenta as mesmas limitações de processos em batelada que a FES. Seus pontos positivos são um alto retorno em capital, ampla possibilidade de escalar a produção e

maior facilidade de obter dados de mercado para estudos econômicos mais aprofundados.

A Tabela 4.11 apresenta um resumo das três rotas, com o investimento necessário e o retorno de capital por tonelada de semente de açaí processada. O retorno relativo foi obtido dividindo o retorno de capital pelo custo de investimento e operação.

Tabela 4.11 Comparativo de custos e retorno financeiro por tonelada de semente processada, e retorno financeiro relativo de cada rota.

Rota	Custo de investimento e operação por tonelada de caroço	Retorno financeiro por tonelada de caroço	Retorno relativo
Digestão anaeróbia	R\$6.08	R\$31.64	5.20
Fermentação em estado sólido	R\$191,871.50	R\$25,451,389.20	132.65
Hidrólise enzimática	R\$875,520.30	R\$1,680,000.00	1.92

Fonte: Elaboração própria

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho buscou investigar de forma preliminar as características financeiras das rotas de aproveitamento da semente de açaí, sendo elas a Digestão Anaeróbia, a Fermentação em Estado Sólido e a Hidrólise Enzimática. Cada uma necessitando de diferentes insumos e equipamentos, gerando diferentes produtos e com as próprias características econômicas. Em primeiro lugar, os resultados reforçam a viabilidade dos bioprocessos como via alternativa de gestão de resíduos e economia sustentável. Foi demonstrado que todas as três vias propostas, DA, FES e hidrólise enzimática, tem potencial econômico para serem investigadas mais a fundo.

Dentre as três, se destacou a DA para geração de energia como o processo mais simples de implementar, pela menor necessidade de capital e equipamentos. Estudos de melhoramento genético dos microrganismos metanogênicos, e a constante necessidade de renovação da matriz energética tornam essa via especialmente promissora. A alta necessidade de matéria prima para manter a produção energética, é um ponto a se atentar para futuros estudos de aplicações práticas deste processo.

A FES e a hidrólise enzimática apresentam valores de capital bem acima da DA. Tanto em termos de custo quanto de retorno. Isso significa que sua implementação é bem mais custosa, mas o retorno compensa amplamente essa dificuldade. O fato desses processos serem operados em batelada é em parte responsável pelos altos valores de investimento inicial necessários para sua implementação. É preciso observar ainda uma possível saturação de mercado, especialmente para a β -mananase, uma vez que os dados disponíveis são limitados e os compradores desta enzima não podem incluir indústrias de nutrição ou fármacos até estudos mais aprofundados da citrinina serem feitos.

Algumas ressalvas precisam ser destacadas. O custo por tonelada de semente para cada processo considerou o investimento inicial e o custo operacional, entendido como o gasto com insumos de processo. Portanto os custos com mão de obra, manutenção, impostos, entre outros custos de operação, precisam ser levados em conta para afirmar de forma definitiva a viabilidade das rotas. Principalmente na FES

e hidrólise, uma vez que a produção em batelada gera custos de operação mais intensivos.

Para futuros trabalhos, se sugere:

- Verificar o potencial de plantas de digestão anaeróbia como forma de resolução da problemática do descarte de resíduos do açai.
- Levantar custos de transporte e aquisição de matéria prima.
- Determinar indicadores econômicos, como Valor Presente Líquido, Taxa Interna de Retorno e *Payback*, dos três processos abordados.

REFERÊNCIAS

ABD EL-NASSER, N.H.; MAHDY, E.M.; SHOSHA, W.G. *Enzymatic Hydrolysis of Pectin and Some of Its Agro-industrial Applications*. Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences, vol. 9. **2018**. p. 2384-2391.

AIYUK, S. et al. *Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates - A review*. Bioresource Technology, vol. 97. **2006**. p. 2225-2241.

ANGELONIDI, E.; SMITH, R. S. *A comparison of wet and dry anaerobic digestion processes for the treatment of municipal solid waste and food waste*. Water and Environmental Journal, vol. 29. **2015**. p. 549-557.

ARES-PEÓN, I. A. et al. *Enzymatic hydrolysis of autohydrolyzed barley husks*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 86. **2011**. p. 251-260.

ASRI, O. E.; HAFIDI, I.; AFILAL, M. E. *Comparison of Biogas Purification by Different Substrates and Construction of a Biogas Purification System*. Waste Biomass Valor, vol. 6. **2015**. p. 459-464.

BANCO CENTRAL DO BRASIL, Calculadora do Cidadão, **2021**. Disponível em: <<https://www3.bcb.gov.br/CALCIDADA0/publico/exibirFormCorrecaoValores.do?met hod=exibirFormCorrecaoValores>> Acesso em: 02/09/2021

BARROS, R. R. O. et al. *Association of wet disk milling and ozonolysis as pretreatment for enzymatic saccharification of sugarcane bagasse and straw*. Bioresource Technology, v. 136. **2013**. p. 288-294.

BATTISTA, F.; BOLZONELLA, D. *Some critical aspects of the enzymatic hydrolysis at high dry-matter content: a review*. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, vol. 12. **2018**. p. 711-723.

BHARATHIRAJA, B. et al. *Biogas production – A review on composition, fuel properties, feedstock and principles of anaerobic digestion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 90, p. 570–582, 2018.

BOUALLAGUI, H.; MAROUANI, L.; HAMDY, M. *Performances comparison between laboratory and full-scale anaerobic digesters treating a mixture of primary and waste activated sludge*. Resources, Conservation and Recycling, vol. 55. **2010**. p. 29-33.

BRASIL. Decreto-lei nº12.305, de agosto de 2010. Diário Oficial da União, Presidência da República, Casa Civil, Brasília, DF, 3 ago. **2010**. p. 2.

BRITO, R.C. et al. *Municipal solid waste management and economic feasibility for electricity generation from landfill gas and anaerobic reactors in a Brazilian state*. Environmental Technology & Innovation, vol. 22. **2021**.

CASTILHO, L. R. *Economic analysis of lipase production by *Penicillium restrictum* in solid-state and submerged fermentations*. Biochemical Engineering Journal, v. 4, n.3. **2000**. p. 239-247.

CASTRO, C. D.; DIAS, C. G.; FARIA, J. A. F. *Production and Evaluation of Recycled Polymers from Açai Fibers*. Materials Research, vol. 13, nº 2. **2010**. p. 159-163.

CHEN, D. et al. *ECOLOGICAL AND ECONOMIC FEASIBILITY ANALYSIS OF IRRIGATION ENGINEERING PROJECTS*. Applied Ecology and Environmental Research, vol. 17. **2019**. p. 781-793.

CHERNICHARO, C. A. de L. *Reatores anaeróbios*. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2007. 246p.

COLLINSON, R.I. *ENVIRONMENTAL-IMPACT ASSESSMENT - IN THEORY AND IN PRACTICE*. Water Science and Technology, vol. 13. **1981**. p. 105-&.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, *Série Histórica - Custos - Açai - 2016 a 2021*. **2021**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/custos-de-produção/planilhas-de-custo-de-produção/item/16493-série-histórica-custos-acai-2016-a-2021>> Acesso em: 01/10/2021.

COSTELLO, D. J.; LEE, P.L.; GREENFIELD, P.F. *Cost optimal operation of an industrial two-stage high-rate anaerobic treatment plant*. Bioprocess Engineering, vol. 7. **1991**. p. 53-61.

COWLEY, C.; BRORSEN, B. W. *Anaerobic Digester Production and Cost Functions*. Ecological Economics, vol. 152. **2018**. p. 347-357.

COWLEY, C.; BRORSEN, B. W.; HAMILTON, D.W. *Economic Feasibility of Anaerobic Digestion with Swine Operations*. Agricultural and Applied Economics, vol. 51. **2019**. p. 49-68.

DALPAZ, R. *Avaliação energética do biogás com diferentes percentuais de metano na produção de energia térmica e elétrica*. Dissertação (Mestrado em Sistemas Ambientais Sustentáveis). Universidade do Vale do Taquari. **2019**. p. 65-80.

DEMIRBAS, A. et al. *Estimation of Calorific Values of Fuels from Lignocellulosics*. Energy Sources, vol. 19. **1997**. p. 765-770

DEMIRBAS, A. *Effects of Moisture and Hydrogen Content on the Heating Value of Fuels*. Energy Sources, vol. 29. **2007**. p. 649-655.

DI LASCIO, M. A.; BARRETO, E. J. F. *Energia e Desenvolvimento Sustentável para a Amazônia Rural Brasileira: Eletrificação de Comunidades Isoladas*. Ministério de Minas e Energia. **2009**. 190 p.

DORTA, B. et al. *Water balance in solid-state fermentation without forced aeration*. Enzyme and Microbial Technology, vol. 16. **1994**. p. 562-565.

DURSUN, D.; KOULOURIS, A.; DALGIÇ, A.C. *Process Simulation and Techno Economic Analysis of Astaxanthin Production from Agro-Industrial Wastes*. Waste and Biomass Valorization, vol. 11. **2020**. p. 943-954.

FANTOZZI, F. et al. *Anaerobic Digestion of Spoiled Milk in Batch Reactors: Technical and Economic Feasibility*. Energy Procedia, vol. 81. **2015**. p. 309-318.

FRANCO, A. C. et al. *Advances and challenges on the technologies and applications of biomethane*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. **2021**.

HYSENI, B. AYTEKIN, AO.; NIKEREL, E. *SOLID STATE FERMENTATION FOR ENZYME PRODUCTION FOR FOOD INDUSTRY*. Journal of Microbiology Technology and Food Sciences, vol. 7. **2018**. p. 615-622.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal - PAM**. 2019. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/66/pam_2019_v46_br_informativo.pdf. Acessado em: 25/07/2020

ISMAIL, S. et al. *Techno-economic feasibility of energy-saving self-aerated sponge tower combined with up-flow anaerobic sludge blanket reactor for treatment of hazardous landfill leachate*. Water Process Engineering, vol. 37. **2020**.

JIA, X. Q. et al. *Elimination of the mycotoxin citrinin production in the industrial important strain *Monascus purpureus* SM001*. Metabolic Engineering, vol. 12. **2010**. p. 1-7

JIMENEZ, M.A.L.; MARTINEZ, R.H. *Solid state fermentation (SSF): diversity of applications to valorize waste and biomass*. 3 Biotech, vol. 7. **2017**.

KAJAN, M. *Globalisation of Enzyme Markets and Influences on Local Markets*. 16TH International Scientific Conference Proceedings. **2016**. p. 800-807.

KHAN, A. et al. *Impact of Ball-Milling Pretreatment on Pyrolysis Behavior and Kinetics of Crystalline Cellulose*. Waste and Biomass Valorization, v. 7. **2016**. p. 571-581.

KHANAL, S. K. Environmental factors. In: KHANAL, S. K. (Eds.). *Anaerobic biotechnology for bioenergy production : principles and applications*. First ed. John Wiley & Sons. **2008**. p. 308

KHOOTAMA, A.; PUTRI, D.; HERMANSYAH, H. *Techno-economic analysis of lipase enzyme production from Aspergillus niger using agro-industrial waste by solid state fermentation*. Energy Procedia, v. 153. **2018**. p. 143-148.

KRISTENSEN, DK.; KJELDTSEN, C.; THORSOE, MH. *Enabling Sustainable Agro-Food Futures: Exploring Fault Lines and Synergies Between the Integrated Territorial Paradigm, Rural Eco-Economy and Circular Economy*. Journal of Agricultural & Environmental Ethics, vol. 29. **2016**. p. 749-765.

LEE, Z.; KAI-CHEE, L.; JINGXIN, Z. *Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects*. Bioresource Technology, vol. 5. **2019**. p. 280-296.

LEVINE, I.N. *Physical Chemistry*. 6^o ed. Brasil: LTC, 2012.

LIMA, A. C. P. et al. *β -mannanase production by solid-state fermentation of açai residues (Euterpe oleracea) and characterization of crude enzymatic extract*. In: XXI Simpósio Nacional de Bioprocessos e XII Simpósio de Hidrólise Enzimática de Biomassa. **2019**.

LIMA, A. C. P. *Desenvolvimento de Bioprocessos para Produção de β -mananases, Açúcares e Metano a partir da Biomassa Residual do Processamento de Açai (Euterpe oleracea)*. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. **2020**.

LIU, H. et al. *Mechanochemical deconstruction of lignocellulosic cell wall polymers with ball-milling*. Bioresource Technology, v. 286. **2019**. p. 1-8.

LIZASOAIN, J. et al. *DEMAND DRIVEN BIOGAS PRODUCTION BY DISCONTINUOUS FEEDING STRATEGIES*. Actual Tasks of Agricultural Engineering, vol. 46. **2018**. p. 305-312.

LÜDTKE, M.; NORDBERG, Å.; BARESEL, C. *Experimental power of laboratory-scale results and transferability to full-scale anaerobic digestion*. Water Science & Technology, vol. 76. **2017**. p. 983-991

MAC CARTY, N.; STILL, D.; OGLE, D. *Fuel use and emissions performance of fifty cooking stoves in the laboratory and related benchmarks of performance*. Energy Sustain, vol. 14. **2010**. p. 161–171.

MACIEL, G.M. et al. *Study of some parameters which affect xylanase production: Strain selection, enzyme extraction optimization, and influence of drying conditions*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, vol. 14, n. 6. **2009**. p. 748–755.

MANAN, MA.; WEB, C. *Estimation of growth in solid state fermentation: A review*. Malaysian Journal of Microbiology, vol. 14. **2018**. p. 61-69.

MARQUES, A. L. *Análise da Produção de Biogás de Microalgas: Eficiência e Benefícios Energéticos do Pré-tratamento*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica). Universidade Federal do Rio de Janeiro. **2016**.

MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; PESSOA, J. D. C. *Comportamento Térmico e Caracterização Morfológica das Fibras de Mesocarpo e Carozo do Açaí (Euterpe oleracea Mart.)*. Revista Brasileira de Fruticultura, vol. 31, n° 4. **2009**. p. 1150-1157.

MELO, L.M.; PEREIRA, L.H.R.B. *Estudo da Viabilidade Técnico e Econômica para a Produção de Bioetanol a partir dos Resíduos Gerados no Processamento de Laranja*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. **2020**. p. 22-29.

MICUANSKI, V. C. *Viabilidade Técnica e Econômica da Utilização da Vinhaça para Geração de Energia Elétrica (Estudo de Caso)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. **2014**.

MITCHELL, D. A.; BEROVIC, M.; KRIEGER, N. *Overview of solid-state bioprocessing*. Biotechnology Annual Review, v. 8. **2002**. p. 183–225.

MIYASATO, M.; AJISAKA, K. *Regioselectivity in beta-galactosidase-catalyzed transglycosylation for the enzymatic assembly of D-galctosyl-D-mannose*. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, vol. 68. **2004**. p. 2086-2090.

MONTEIRO, A. F. et al. *High concentration and yield production of mannose from açai (Euterpe oleracea Mart.) seeds via mannanase-catalyzed hydrolysis*. Scientific Reports, v. 9, n. 1. **2019**. p. 1–12.

MOORE, F. T. *Economies of Scale: Some Statistical Evidence*. The Quarterly Journal of Economics, vol. 73, n. 2. **1959**. p. 232-245.

MOREIRA, M. A.; DE SOUSA, A. L. F. *Treatment and analysis of acai residues production: a study from by the optics of ecoefficiency*. *Ambiente Contábil*, vol. 12. **2020**. p. 279-297.

MROZIK, A. *Microorganisms in bioaugmentation of polluted environments*. *Postepy Mikrobiologii*, vol. 55. **2016**. p. 147-156.

NGUYEN, LT. et al. *Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion*. *Industrial Crops and Products*, vol. 161. **2021**.

PÄÄKKÖ, M. et al. *Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels*. *Biomacromolecules*, vol. 8. **2007**. p. 1934-1941.

PANDEY, A. *Solid-state fermentation*. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 13. **2003**. p. 81-84.

POMPEU, D. R.; SILVA E. M.; ROGEZ, H. *Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology*. *Bioresource Technology*, vol. 100. **2009**. p. 6076-6082.

POSZYTEK, K. et al. *The effect of the source of microorganisms on adaptation of hydrolytic consortia dedicated to anaerobic digestion of maize silage*. *Anaerobe*, vol. 46. **2017**. p. 46-55.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. *Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities*. *Talanta*, v. 144. **2015**. p. 696–703.

ROBINSON, T.; SINGH, D.; NIGAM, P. *Solid-state fermentation: a promising microbial technology for secondary metabolite production*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 55, n°3. **2001**. p. 284-289.

ROGEZ, H. *Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação*. Belém: EDUFPA, **2000**. 313 p.

ROGOWSKA, D.; PAJDA, M. *Applications of sustainable biogas*. *Nafta-Gaz*, vol. 10. **2020**. p. 750-756.

SÁNCHEZ, A. S.; TORRES, E. A.; KALID, R. A. *Renewable energy generation for the rural electrification of isolated communities in the Amazon Region*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 49. **2015**. p. 278-290.

SANTOS, I. F. S. et al. *Uso de biogás de aterros sanitários para geração de eletricidade: Um estudo dos custos de implantação*. XI Latin-American Congress Electricity Generation and Transmission. **2015**.

SHISHLOV, I.; MOREL, R.; BELLASEN, V. *Compliance of the Parties to the Kyoto Protocol in the first commitment period*. Climate Policy, vol. 16. **2016**. p. 768-782.

SILVA, J. N. et al. *Impact of extraction parameters on the recovery of lipolytic activity from fermented babassu cake*. PLoS ONE, v. 9, n. 8. **2014**. p. 1–9.

SRIVASTAVA, P. K.; KAPOOR, M. *Cost-effective endo-mannanase from Bacillus sp. CFR1601 and its application in generation of oligosaccharides from guar gum and as detergent additive*. Preparative Biochemistry & Biotechnology, vol. 44. **2014**. p.392-417

TAMPIO, E. et al. *Use of laboratory anaerobic digesters to simulate the increase of treatment rate in full-scale high nitrogen content sewage sludge and co-digestion biogas plants*. Bioresource Technology, vol. 220. **2016**. p. 47-54.

THOMAS, L.; LARROCHE, C.; PANDEY, A. *Current developments in solid-state fermentation*. Biochemical Engineering Journal, v. 81. **2013**. p. 146–161.

TUCHO, G. et al. *Problems with biogas implementation in developing countries from the perspective of labor requirements*. Energies, v. 9, n. 750. **2016**. 16 p.

XAVIER, B. H. *Aspectos Termodinâmicos, Ecológicos e Econômicos de Sistemas de Cogeração com Motores de Combustão Interna Operando com Gás Natural, Biogás e Gás de Síntese*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na Área de Energia). Universidade Estadual Paulista. **2016**.

XAVIER, G. S. et al. *Inhibitory Effect of Catechin-Rich Açaí Seed Extract on LPS-Stimulated RAW 264.7 Cells and Carrageenan-Induced Paw Edema*. FOODS, vol 10, nº5. **2021**.

YUYAMA, L. et al. *Açaí como fonte de ferro : mito ou realidade?*. Acta Amazônica, v. 32, n. 3. **2002**. p. 521-525.

ZHANG, Q. et al. *Monitoring microbial succession and metabolic activity during manual and mechanical solid-state fermentation of Chinese cereal vinegar*. LTW-Food Science and Technology, vol. 133. **2020**.

ZHANG, Y. et al. *Vulnerability assessment of atmospheric environment driven by human impacts*. Science of the Total Environment, vol. 571. **2016**. p. 778-790.

ZHAO, J. S. *Measurement of inhibitory effects of furfural and furfural alcohol using coupled redox mediators*. *Enzyme and Microbial Technology*. **2005**. p. 246-253.

ZHENG, Y. et al. *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 42. **2014**. p. 35-53.

ZHONG, X. et al. *Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw*. *Biomass and Bioenergy*, vol. 31. **2007**. p. 162-167.