

## REFLEXO DE DIFERENTES ROTAS METABÓLICAS NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO NAS EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> DE UMA USINA DE CANA

Palavras-Chave: Avaliação do ciclo de vida, cana-de-açúcar, produção

Autores(as):

Bruno Guimarães Naumes, Faculdade de Engenharia Química – FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Jean Felipe Leal Silva, Faculdade de Engenharia Química – FEQ - UNICAMP

### INTRODUÇÃO

O ácido succínico é um ácido dicarboxílico de grande interesse à indústrias de polímeros, e é produzido por meio da fermentação de açúcares (ZHAO et al., 2016). Sua síntese ocorre por rotas metabólicas que consomem dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e requerem a geração de nicotinamida adenina dinucleotídeo na forma reduzida (NADH), essencial para manter o balanço redox celular. O NADH atua como cofator nas reações de redução envolvidas na formação de ácido succínico, sendo peça-chave no processo bioquímico (VAN HEERDEN; NICOL, 2013). A via reductiva responsável pela síntese de ácido succínico está, portanto, acoplada a uma via oxidativa que gera NADH, utilizando conjuntamente parte do açúcar disponível na fermentação. A análise integrada dessas rotas revela que diferentes rotas metabólicas resultam em rendimentos teóricos de ácido succínico: 0,66 g/g (Figura 1a), 0,49 g/g (Figura 2b) e 1,12 g/g (Figura 3c e d). Esses valores são confirmados por dados experimentais e evidenciam que a escolha da rota depende das características do microrganismo (DAI et al., 2020).

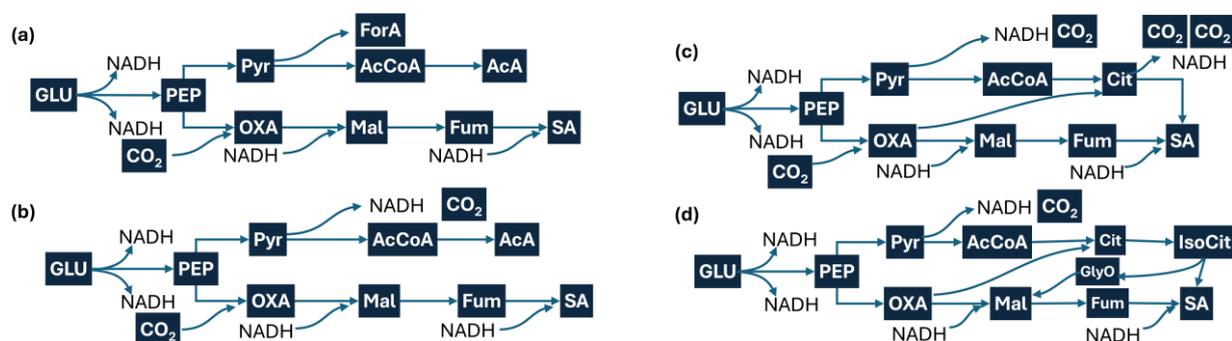


Figura 1. Rotas para a produção de ácido succínico a partir de glicose. GLU: glicose, PEP: fosfoenolpiruvato, Pyr: piruvato, AcCoA: acetilcoenzima A, ForA: ácido fórmico, AcA: ácido acético, OXA: ácido oxálico, Mal: malato, Fum: fumarato, SA: ácido succínico, NADH: nicotinamida adenina dinucleotídeo, Cit: citrato, IsoCit: isocitrato, Glyo: glioxilato.

Um dos aspectos mais importantes dessas rotas está na possibilidade de utilização de CO<sub>2</sub> com fonte de carbono, conforme evidenciado na Figura 1. Por outro lado, o processo fermentativo de produção de etanol, tão consagrado no Brasil, produz CO<sub>2</sub> biogênico (carbono de origem fotossintética) de alta qualidade e concentração. Tendo em vista que o ácido succínico tem potencial aplicação no mercado de polímeros, a sua síntese pode ser vista como uma rota com potencial de captura e utilização de carbono (CCU, do termo em inglês “*carbon captura and utilization*”). A Avaliação do Ciclo de Vida (LCA, do termo em inglês “*life cycle assessment*”) é uma ferramenta metodológica que permite quantificar os impactos ambientais associados a todas as etapas de um processo, desde a extração de matérias-primas até o destino final dos produtos. Essa abordagem possibilita verificar se o uso de insumos renováveis, como compostos químicos de origem biológica, resulta efetivamente na redução das emissões de gases de efeito estufa (GHG, do termo em inglês “*greenhouse gas*”). No contexto de LCA, o processo de produção de ácido succínico associado ao consumo do CO<sub>2</sub> biogênico produzido pela fermentação do etanol pode levar à produção de etanol com menor intensidade de carbono.

Diante deste contexto, o presente projeto tem como objetivo aplicar a LCA à produção de ácido succínico no Brasil, considerando três diferentes cenários de rendimento (Figura 1). A partir do desenvolvimento e modelagem dos três cenários de processo, foram obtidos resultados de balanço de massa e energia. Estes resultados foram então utilizados para a execução de uma LCA, com o objetivo de medir o potencial da associação das duas rotas fermentativas na produção de químicos renováveis com menor intensidade de carbono.

## METODOLOGIA

Na etapa inicial do projeto, foram definidos o processo de produção de ácido succínico integrado a uma usina de cana-de-açúcar com produção de etanol, bem como o balanço de massa e energia da planta, conforme exposto na Figura 2. A modelagem foi baseada em uma usina de grande porte, com capacidade de processamento de 5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, operando por 225 dias. Algumas premissas foram adotadas para a construção do modelo: não há produção de açúcar cristal e o excedente de eletricidade gerada a partir da queima do bagaço é comercializada.

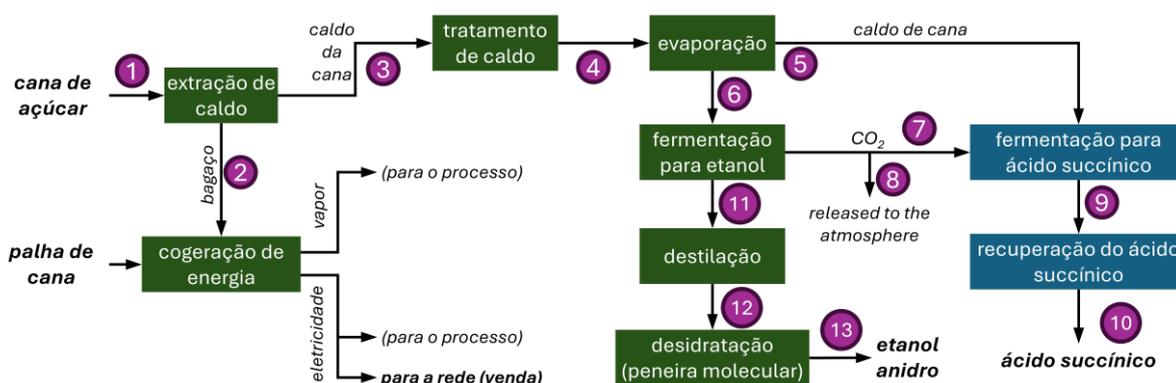


Figura 2. Processo de conversão de cana-de-açúcar a etanol, eletricidade e ácido succínico.

Adicionalmente, a corrente de CO<sub>2</sub> gerado durante a fermentação do caldo de cana para a produção de etanol é aproveitada no processo de síntese de ácido succínico. Conforme representado na Figura 1, a disponibilidade de enzimas específicas em determinadas rotas metabólicas influencia diretamente a demanda de CO<sub>2</sub> durante a fermentação, fator que foi incorporado na elaboração do balanço da planta, permitindo definir a proporção ideal de caldo de cana destinada à produção de etanol ou de ácido succínico.

Os balanços de massa e energia da biorrefinaria foram construídos com base nos rendimentos estimados das rotas metabólicas para a produção de ácido succínico (VAN HEERDEN; NICOL, 2013), nos dados do processo convencional de obtenção de etanol (DIAS et al., 2016) conforme exposto na Tabela 1 e em parâmetros gerais de eficiência energética aplicáveis a biorrefinarias modernas que utilizam biomassa para geração de vapor e eletricidade (LEAL SILVA et al., 2022).

*Tabela 1. Parâmetros do processo usados na modelagem dos diferentes cenários simulados.*

Parâmetro	Valor	Unidade
Rendimento de bagaço	265	kg/t <sub>cana</sub>
Rendimento ATR na moenda	142	kg/t <sub>cana</sub>
Rendimento de etanol a partir de glicose	0,46	kg <sub>etanol</sub> /kg <sub>açúcar</sub>
Recuperação de etanol	0,99	kg/kg
Recuperação de ácido succínico	0,95	kg/kg
Produção de vapor	2,3	kg/kg <sub>bagaço</sub>
Demanda de vapor 2,5 bar	4,61	kg <sub>vapor</sub> /kg <sub>etanol</sub>
Demanda de vapor 6,0 bar	0,76	kg <sub>vapor</sub> /kg <sub>etanol</sub>
Demanda de vapor 2,5 bar	9,58	kg <sub>vapor</sub> /kg <sub>AS</sub>
Rendimento de eletricidade (65 → 6,0 bar)	0,146	kWh/kg <sub>vapor</sub>
Rendimento de eletricidade (65 → 2,5 bar)	0,183	kWh/kg <sub>vapor</sub>
Rendimento de eletricidade (65 → 0,1 bar)	0,289	kWh/kg <sub>vapor</sub>

Para a elaboração dos balanços, foram utilizados os softwares Microsoft Excel e Aspen Plus. Um dos objetivos centrais do estudo é a minimização das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Para isso, empregou-se o recurso Solver do Excel, com o objetivo de otimizar a utilização do CO<sub>2</sub> biogênico produzido na fermentação no etanol através do ajuste da proporção de açúcar destinada a cada rota (etanol e ácido succínico), de forma a atender à estequiometria das reações de fermentação. A avaliação energética da moenda foi realizada com o auxílio do Aspen Plus para o cálculo do rendimento de vapor do processo. Foi considerado que o vapor é gerado a 520 °C e 65 bar na caldeira, sendo assim, os dados de produção de eletricidade se trata da expansão desse vapor até a pressão de processo.

Para o cálculo da pegada de carbono do processo através da metodologia de LCA, foi utilizado o software openLCA associado a base de dados Ecoinvent 3.8. Para representar os resultados dos balanços de massa e energia no software, foram definidas as correntes de entrada (inputs) e saída (outputs) do processo: cana de açúcar (com dados de inventário como média do mercado brasileiro) como input e etanol, ácido succínico, eletricidade e CO<sub>2</sub> biogênico produzido da queima do bagaço como outputs. Para o cálculo do CO<sub>2</sub> produzido da queima do bagaço foi necessário encontrar a fórmula reduzida do bagaço: 43% celulose, 31% hemicelulose e 26% de lignina (MACHADO, Fanny). Com isso, a massa de CO<sub>2</sub> produzida da queima foi de 530000 kg. Após a inserção dos dados do inventário de ciclo de vida, foi feita a avaliação de ciclo de vida usando o método ReCiPe 2016 hierarquista midpoint, conforme sua implementação no software openLCA.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do modelo estão representados na Tabela 2, mostrando os resultados de balanço de massa e energia. Os resultados apontam os valores obtidos quando se otimiza a utilização do CO<sub>2</sub> produzido na fermentação de etanol para ser consumido pelo processo de fermentação de açúcar para ácido succínico. Observa-se que os casos c e d produzem uma quantidade significativamente maior de ácido succínico. A rota metabólica destes casos levar ao maior rendimento possível de ácido succínico por quantidade de açúcar consumido. Devido à maior eficiência na utilização do carbono, este cenário tem o melhor rendimento mássico do processo (soma das vazões mássicas dos dois produtos). Neste aspecto, os casos c e d despontam com uma eficiência mássica 46% maior do que no caso a e 77% do que no caso b.

*Table 2. Resultados dos cenários dos casos a, b e c.*

	Caso a	Caso b	Casos c e d
Produção de etanol (kg/h)	19972	25678	22074
Produção ácido succínico (kg/h)	49463	31477	79520
Electricidade usada no processo (MW)	27,8	27,8	27,8
Eletricidade vendida (MW)	88,9	82,4	76,5

Para efeitos de comparação, a pegada de carbono de uma planta de etanol é 0,6 kg de CO<sub>2</sub>e por kg de etanol produzido (BARROS et al., 2019), equivalente a 22,5 gCO<sub>2</sub>e/MJ. Vale a pena citar que o estudo mencionado fez a análise também no open LCA para uma produção no estado de SP. Dessa forma, a Tabela 3 mostra a pegada de carbono para cada caso e sua redução percentual em relação ao valor padrão. Os resultados demonstram que a associação entre os processos consegue entregar etanol com menor intensidade de carbono (redução de 13,8%), o que pode elevar o valor das receitas do processo através do programa RenovaBio.

Tabela 3. Resultados de avaliação de ciclo de vida dos casos a, b e c, comparando com a referência da literatura de 22,5 gCO<sub>2</sub>e/MJ

	GWP (gCO <sub>2</sub> e/MJ)	Varição
Caso a	19,8	-11,8%
Caso b	20,3	-9,8%
Caso c e d	19,4	-13,8%

## CONCLUSÕES

Este projeto desenvolveu uma avaliação de ciclo de vida para uma usina de produção de ácido succínico associado ao processo de produção de etanol através da fermentação de cana de açúcar. O projeto consistiu em 3 fases: i) definição do processo e dados iniciais, ii) realização dos balanços de massa e de energia com os softwares Microsoft Excel e Aspen Plus, e iii) avaliação de ciclo de vida para estimar a pegada de carbono em relação ao processo convencional. No caso dos cenários c e d, a associação dos processos levou a uma redução de 13,8% nas emissões de gases de efeito estufa do etanol, demonstrando que a integração dos processos tem potencial na área de utilização de carbono.

## BIBLIOGRAFIA

- DAI, Z., GUO, F., ZHANG, S., ZHANG, W., YANG, Q., DONG, W., JIANG, M., MA, J., XIN, F., 2020. **Bio-based succinic acid: an overview of strain development, substrate utilization, and downstream purification**. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 14, 965–985.
- LEAL SILVA, J.F., NAKASU, P.Y.S., COSYA, A.C., MACIEL FILHO, R., RABELO, S.C., 2022. **Techno-economic Analysis of the Production of 2G Ethanol and Technical Lignin via a Protic Ionic Liquid Pretreatment of Sugarcane Bagasse**. *Ind. Crops Prod.* 189, 115788.
- van Heerden, C.D., Nicol, W., 2013. **Continuous and batch cultures of Escherichia coli KJ134 for succinic acid fermentation: Metabolic flux distributions and production characteristics**. *Microb. Cell Fact.* 12, 1–10.
- ZHAO, Y., CAO, W., WANG, Z., ZHANG, B., CHEN, K., OUYANG, P., 2016. **Enhanced succinic acid production from corncob hydrolysate by microbial electrolysis cells**. *Bioresour. Technol.* 202, 152–157.
- BARROS, C. S. et al. **Greenhouse gas emissions assessment of sugarcane ethanol in the State of São Paulo**. *Journal of Cleaner Production*, v. 235, p. 626–636, 2019.
- MACHADO, Fanny. **Sustentabilidade na bioenergia: estudo da produção de etanol e seus coprodutos**. 2020. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2020.