



JORGE EDUARDO INFANTE CUAN

**OTIMIZAÇÃO DE BIORREFINARIAS INTEGRADAS DE
CANA-DE-AÇÚCAR E MICROALGAS UTILIZANDO
PROGRAMAÇÃO LINEAR INTEIRA MISTA**

**LAVRAS – MG
2023**

JORGE EDUARDO INFANTE CUAN

**OTIMIZAÇÃO DE BIORREFINARIAS INTEGRADAS DE CANA-DE-AÇÚCAR E
MICROALGAS UTILIZANDO PROGRAMAÇÃO LINEAR INTEIRA MISTA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Mudanças climáticas, energia e poluição atmosférica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Adriano Viana Ensinas
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo (a) próprio (a) autor (a).

Cuan, Jorge Eduardo Infante.

Otimização de biorrefinarias integradas de cana-de-açúcar e
microalgas utilizando programação linear inteira mista / Jorge
Eduardo Infante Cuan. - 2023.

106 p.

Orientador (a): Adriano Viana Ensinas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Otimização. 2. Microalgas. 3. Bioenergia. I. Ensinas,
Adriano Viana. II. Título.

JORGE EDUARDO INFANTE CUAN

**OTIMIZAÇÃO DE BIORREFINARIAS INTEGRADAS DE CANA-DE-AÇÚCAR E
MICROALGAS UTILIZANDO PROGRAMAÇÃO LINEAR INTEIRA MISTA**

**OPTIMIZATION OF INTEGRATED SUGARCANE AND MICROALGAE
BIOREFINERIES USING MIXED INTEGER LINEAR PROGRAMMING**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Mudanças climáticas, energia e poluição atmosférica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 24 de agosto de 2023.
Dr. Dimas Jose Rua Orozco UFLA
Dr. Reynaldo Palacios Bereche UFABC

Prof. Dr. Adriano Viana Ensinas
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradecer a Deus por ter me guiado e protegido ao longo desses anos para concluir esta dissertação.

O meu orientador professor Dr. Adriano Viana Ensinas, pela grande oportunidade, por persistir nessa orientação, pela compreensão e confiança ao longo desse trabalho, e principalmente o aprendizado.

A Victor Fernandes Garcia pelo auxílio e pela ajuda na construção do modelo.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de fazer o mestrado.

A todo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEAMB da UFLA.

A todas as demais pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para que o presente trabalho fosse concluído.

RESUMO

Com o crescimento desenfreado da demanda energética, o uso de combustíveis fósseis tornou-se um problema mundial. Por isso, é cada vez maior a busca por fontes menos nocivas ao meio ambiente sendo a biomassa, com a produção de biocombustíveis, uma alternativa promissora para evitar o aquecimento global. A biomassa é considerada uma matéria-prima neutra em carbono e sua conversão eficiente representa uma opção interessante para produzir energia e produtos químicos de valor agregado. O processo de conversão e/ou melhoramento da biomassa se dá por meio da implantação de biorrefinarias; essas instalações representam o ponto de partida para a promoção de modelos de bioeconomia. Portanto, o objetivo deste estudo é desenvolver um modelo de programação linear inteira mista (MILP) baseado em uma biorrefinaria integrada aplicada na Colômbia para a cadeia de suprimentos, usando informações de múltiplas rotas de conversão para selecionar a combinação ótima de processos levando em consideração aspectos econômicos e ambientais. Foram considerados seis tipos de biorrefinarias com potencial para produzir bioetanol, eletricidade, pellets de bagaço, SNG, diesel verde, gasolina verde, bioquerosene de aviação e biocarvão. Quatro tecnologias de conversão de microalgas cultivadas em vinhaça foram analisadas: biodigestão, gaseificação com água supercrítica, liquefação hidrotérmica e carbonização hidrotérmica. O modelo MILP foi resolvido no software Lingo usando uma biblioteca de bancos de dados de modelos de processo. Os resultados mostram que as microalgas são uma estratégia promissora para o tratamento da vinhaça e que as microalgas são mais eficientes energeticamente do que a cana-de-açúcar em termos de uso da terra. A produção de biocombustíveis e eletricidade usando a cana-de-açúcar como matéria-prima provou ser uma alternativa promissora para a produção de energia do ponto de vista econômico e ambiental. O principal desafio para o projeto de biorrefinarias integradas é selecionar a melhor combinação de processos e operações tendo em conta aspectos econômicos, sendo a localização e o sistema logístico os mais impactantes em termos ambientais.

Palavras-chave: MILP. Microalgas. Otimização Linear. Bioenergia. Planejamento Energético.

ABSTRACT

As the energy demand continues to grow, the use of fossil fuels has become a global problem. For this reason, the search for sources that are less harmful to the environment is increasing, and biomass, with the production of biofuels, is a promising alternative for preventing global warming. Biomass is considered a carbon-neutral feedstock and its efficient conversion represents an interesting option for the production of energy and value-added chemicals. The process of converting and/or upgrading biomass takes place through the implementation of biorefineries; these facilities represent the starting point for the promotion of bioeconomy models. Therefore, the aim of this study is to develop a mixed integer linear programming (MILP) model based on an integrated biorefinery applied in Colombia for the supply chain, using information from multiple conversion routes to select the optimal combination of processes taking into account economic and environmental aspects. Six types of biorefineries with the potential to produce bioethanol, electricity, bagasse pellets, SNG, green diesel, green gasoline, jet fuel and biochar were considered. Four technologies for the conversion of microalgae grown on vinasse were analysed: biodigestion, supercritical water gasification, hydrothermal liquefaction and hydrothermal carbonisation. The MILP model was solved in Lingo software using a database library of process models. The results show that microalgae are a promising strategy for treating vinasse and that microalgae are more energy efficient than sugarcane in terms of land use. The production of biofuels and electricity using sugarcane as a feedstock has proven to be a promising alternative for energy production from an economic and environmental point of view. The main challenge for the project of integrated biorefineries is to select the best combination of processes and operations taking into account economic aspects, with the location and logistics system being the most impactful in environmental terms.

Keywords: MILP. Microalgae. Linear Optimisation. Bioenergy. Energy Planning.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos biocombustíveis	18
Quadro 2 - Produtos e derivados da cana-de-açúcar.....	19
Quadro 3 - Comparação de sistemas abertos e fechados de cultivo de microalgas em larga escala.....	25
Quadro 4 - Vantagens e desvantagens de diferentes técnicas de colheita de microalgas.	29
Quadro 5 - Aplicações comerciais das microalgas	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma com as principais fontes de biomassa, classificação e principais produtos empregados.	16
Figura 2 - Área plantada de cana-de-açúcar na Colômbia	19
Figura 3 - Sistema aberto	24
Figura 4 - Sistema fechado	26
Figura 5 - Rotas de conversão	35
Figura 6 - Reação de transesterificação	36
Figura 7 - Esquema das etapas da biodigestão anaeróbia	37
Figura 8 - Diagrama do processo para a pirólise	38
Figura 9 - Processo de liquefação hidrotérmica	39
Figura 10 - Processo de gaseificação de água supercrítica	40
Figura 11 - Metodologia genérica para o projeto de biorrefinarias.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição bioquímica de algumas microalgas.	22
Tabela 2 - Tipos de pirólise e condições de operação	38

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Biomassa	16
2.2 Biocombustíveis	17
2.3 Cana de açúcar.....	18
2.3.1 Bagaço.....	20
2.3.2 Vinhaça	20
2.4 Microalgas	21
2.4.1 Sistemas de cultivo de microalgas	23
2.4.2 Fatores de crescimento das microalgas.....	26
2.4.3 Cultivos de microalgas em vinhaça	27
2.5 Colheita de microalgas.....	29
2.5.1 Sedimentação.....	30
2.5.2 Floculação	30
2.5.3 Filtração	30
2.5.4 Centrifugação	31
2.5.5 Flotação.....	31
2.6 Secagem	31
2.7 Aplicações das microalgas	32
2.8 Produtos potenciais a partir de biomassa de microalgas.....	32
2.8.1 Biodiesel.....	32
2.8.2 Biogas	33
2.8.3 Biocarvão	33
2.8.4 Biohidrogênio	33
2.8.5 Pigmentos.....	34
2.8.6 Proteínas.....	34
2.8.7 Carboidratos	34
2.9 Tecnologias de conversão	35
2.9.1 Transesterificação	35
2.9.2 Digestão anaeróbica.....	36
2.9.3 Pirólise	37
2.9.4 Liquefação hidrotérmica	38
2.9.5 Carbonização hidrotérmica	40

2.9.6	Gaseificação	40
2.10	Biorrefinaria	41
2.10.1	Programação matemática e otimização de biorrefinaria	42
2.10.2	Estudos de caso.....	45
3	CONCLUSÃO.....	47
	REFERÊNCIAS	48
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO	60
1	Introduction	61
2	Superstructure methodology and system definition	64
2.1	Distillery.....	64
2.2	Vinasse biodigestion	65
2.3	Microalgae cultivation system.....	65
2.4	Harvesting and dehydration.....	65
2.4.1	Decantation.....	65
2.4.2	Flocculation.....	66
2.4.3	Centrifugation.....	66
2.5	Anaerobic digestion (7.5% microalgae biomass)	66
2.6	Hydrothermal liquefaction	66
2.7	Hydrothermal carbonisation	66
2.8	Supercritical water gasification	68
2.9	Hydrogen production	68
2.10	Dry torrefaction and pelletisation	69
2.11	Biogas upgrading	69
2.12	Other units	69
2.12.1	Combined heat and power - CHP	69
2.12.2	Boiler.....	69
2.12.3	Bagasse Power and Biogas Power	70
2.12.4	Solar plant	70
3	Model structure and formulation	70
4	Case study	70
5	Results and analysis	72
5.1	Results of the evaluated configurations	73
5.1.1	Configuration 1.....	73
5.1.2	Configuration 2.....	73
5.1.3	Configuration 3.....	73

5.1.4	Configuration 4.....	74
5.1.5	Configuration 5.....	75
5.1.6	Configuration 6.....	76
5.2	Economic analysis	77
5.3	Emissions	79
5.4	Supply Chain Design	80
5.5	Sensitivity analysis	80
6	Conclusions	82
	References	83
	APPENDICES	89

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis renováveis se tornou uma questão importante devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e às mudanças climáticas (CULABA et al., 2020). As fontes de energia típicas (petróleo, carvão e gás natural) têm causado danos ambientais por meio de suas emissões de gases como: dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono (FARIED et al., 2017). Portanto, a busca de fontes alternativas de energia representa uma necessidade para atender à demanda energética futura de forma ambientalmente correta (BHATIA et al., 2021). Devido ao seu potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, os biocombustíveis são considerados uma alternativa para a produção de energia sustentável (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al., 2018).

Os biocombustíveis podem ser classificados em primeira, segunda e terceira geração (DE BOER et al., 2012). Os biocombustíveis de primeira geração derivados de culturas terrestres, como cana-de-açúcar, milho e colza, não são suficientes para atender à demanda de energia devido ao baixo balanço energético, à alta demanda de água e aos altos requisitos de nutrientes, bem como à competição de terras aráveis com culturas alimentares (CULABA ET al., 2020). Os biocombustíveis de segunda geração podem ser uma alternativa porque usam resíduos agrícolas e matérias-primas, como madeira e gramíneas, para sua produção, embora estejam sujeitos a debate devido ao balanço de carbono e à disponibilidade de matérias-primas (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al., 2018). Os biocombustíveis produzidos a partir de algas são biocombustíveis de terceira geração que podem ser produtivos e sustentáveis (GUPTA et al., 2017).

As microalgas são um recurso renovável e sustentável para a produção de biocombustíveis e produtos químicos devido à sua alta taxa de conversão, facilidade de uso e adaptabilidade ambiental (HE et al., 2020). Embora as microalgas tenham sido utilizadas por muitas décadas para fins industriais, o uso de biomassa de microalgas chamou recentemente a atenção para a produção de energia (SKORUPSKAITE; MAKAREVICIENE; LEVISAUSKAS, 2015). As microalgas fazem parte das fontes de biomassa e são consideradas microrganismos com enorme potencial (CEYLAN; KAZAN, 2015). Esses organismos compõem um princípio alternativo de biomassa muito promissor para atender às necessidades do mercado de produtos e podem ser buscados para uma biorrefinaria lucrativa (PSYCHA; KOKOSSIS, 2016). Os processos para a produção de biocombustíveis usando

microalgas consistem nas seguintes etapas: cultivo, colheita, extração e conversão (KHOO et al., 2011; MARTINEZ-GUERRA e GNANESWAR et al., 2016).

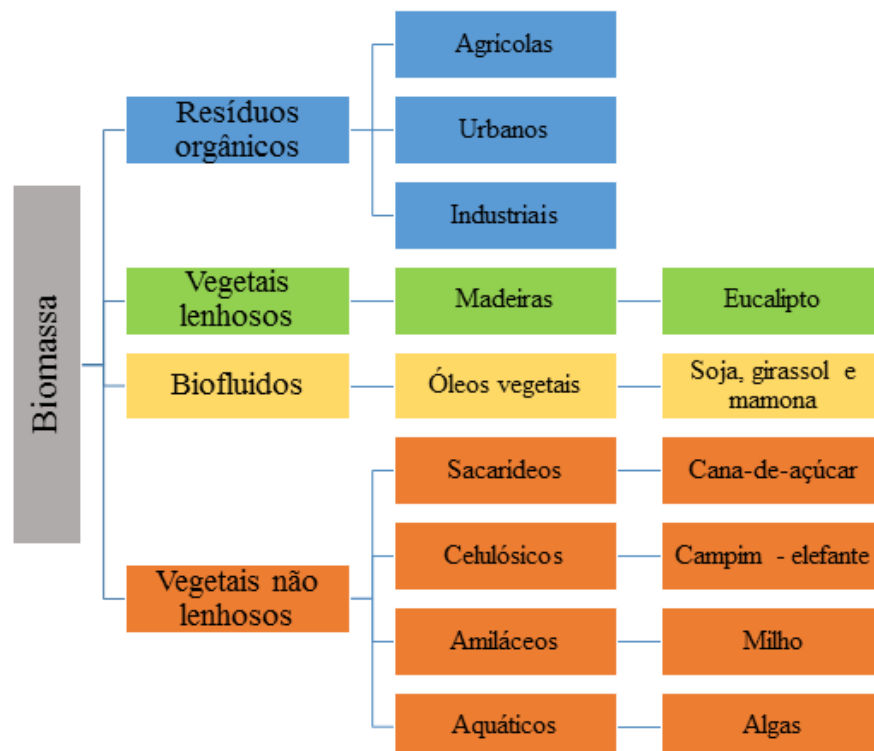
O conceito de biorrefinaria usando biomassa de microalgas não é novo e tem sido discutido nos últimos anos. Esse conceito representa a transformação da biomassa de microalgas por meio de diferentes processos para a produção de biocombustíveis e produtos de valor agregado (KHOO et al., 2011). O principal desafio ao projetar uma biorrefinaria integrada é selecionar a melhor combinação de processos e operações unitárias entre uma infinidade de alternativas (GUPTA et al., 2016). Por esse motivo, a formulação de modelos de programação matemática para o projeto e a otimização de processos de biorrefinaria para a produção de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado é essencial. Uma ferramenta de otimização pode ser importante para a tomada de decisões para a produção de vários produtos em uma região, levando em conta termos econômicos, energéticos e ambientais. Nesse sentido, este trabalho aplicou um modelo de programação linear inteira mista com base em uma biorrefinaria integrada, usando informações sobre várias rotas para selecionar a combinação ideal de operações de processo. O objetivo é estudar as condições operacionais de uma cadeia de suprimentos para a produção de biocombustíveis e eletricidade a partir de uma biorrefinaria integrada de cana-de-açúcar e microalgas, analisando o modelo dos pontos de vista econômico e ambiental e o impacto do valor do crédito de carbono na configuração final ideal.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa

Biomassa é um termo utilizado para se referir à matéria proveniente de seres vivos incluindo plantas, animais e microrganismos. De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica, o termo biomassa refere-se a qualquer recurso renovável constituído principalmente por substâncias de origem orgânica (vegetal ou animal) (ANEEL, 2009). A biomassa pode ser classificada quanto à sua origem em natural (é produzida a partir da natureza sem intervenção humana), residual (é um subproduto ou resíduo da atividade pecuária, agrícola e/ou industrial) ou de culturas energéticas (destinada à produção de biocombustíveis). Por isso, é fundamental implementar uma metodologia, método ou modelo para escolher as melhores rotas e os melhores produtos em uma biorrefinaria (ARISTIZÁBAL; CARDONA, 2018). A Figura 1 mostra um fluxograma com as principais fontes de biomassa, classificação e principais produtos empregados.

Figura 1- Fluxograma com as principais fontes de biomassa, classificação e principais produtos empregados.



Fonte: Adapto pelo autor de VIEIRA et al. (2014).

2.2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis, devido a sua menor emissão de gases de efeito estufa e outras emissões nocivas, podem melhorar a sustentabilidade e ajudar na transição energética (SINGH et al., 2014). Os biocombustíveis devem ser sustentáveis e para isso devem oferecer várias oportunidades como neutralidade de carbono, segurança energética e crescimento econômico (DICKSON; LIU, 2021).

O termo biocombustível está ligado a combustíveis líquidos ou gasosos que são produzidos a partir de fontes de biomassa (REZA TALAGHAT; MOKHTARI; SAADAT, 2020). Dependendo da matéria-prima utilizada, os biocombustíveis são classificados em três gerações (MATHIMANI et al., 2019). Os biocombustíveis de primeira geração são principalmente baseados em cultivos de oleaginosas e alimentarias, no entanto, este tipo de biocombustível colidiu com a segurança alimentar global devido a sua demanda por terras aráveis (REHMAN; ANAL, 2019). Para superar o problema da segurança alimentar, os biocombustíveis de segunda geração são baseados em fontes não alimentares, porém, os biocombustíveis de segunda geração requerem equipamentos sofisticados, área excedente para cultivo e alto investimento para instalações de grande escala e, portanto, não substituem totalmente os combustíveis fósseis, pois os volumes produzidos não atendem à alta demanda mundial de energia (MATHIMANI et al., 2019).

Os biocombustíveis de terceira geração (organismos aquáticos como microalgas, cianobactérias, algas marinhas, diatomáceas) são um recurso energético neutro em carbono, não têm impacto direto na segurança alimentar global, podem ser produzidos durante todo o ano e são tecnicamente viáveis (PINEDO et al., 2016). O Quadro 1 mostra um resumo da classificação dos biocombustíveis, que detalha os produtos obtidos em cada geração de biocombustíveis.

Quadro 1 - Classificação dos biocombustíveis

	Primeira geração	Segunda geração	Terceira geração
Substrato	Sementes, grãos ou açúcares.	Biomassa lignocelulósica	Micro/macroalgas, bactérias ou fungos.
Produtos	Bioetanol ou butanol por fermentação do amido (trigo, milho, batata) ou (açúcares (cana-de-açúcar, beterraba sacarina). Biodiesel por transesterificação de óleos vegetais (colza, soja, girassol, palma, coco, óleo de cozinha usado, gordura animal, etc.).	Bioetanol ou butanol por hidrólise enzimática. Metanol, mistura de álcool, éter dimetílico e diesel verde por processos termoquímicos. Biometano por digestão anaeróbica.	Biodiesel por transesterificação de óleos microbianos (microalgas, bactérias, fungos). Bioetanol de macroalgas. Biohidrogênio a partir de algas verdes.

Fonte: Adaptado pelo autor de (MOSHOOOD; NAWANIR; MAHMUD, 2021)

2.3 Cana de açúcar

A cana-de-açúcar é cultivada em praticamente todas as regiões tropicais e subtropicais do planeta e representa um dos principais produtos agrícolas e matéria-prima relevante para a agroindústria. Na Colômbia, o setor agroindustrial canavieiro está localizado no vale geográfico do rio Cauca, que abrange 5 departamentos: Valle del Cauca, Cauca, Risaralda, Caldas e Quindío, como pode ser visto na Figura 2. Graças ao clima privilegiado da região, e ao contrário do que ocorre no resto do mundo (com exceção do Havaí e norte do Peru), a cana pode ser plantada e colhida durante todos os meses do ano. A cana-de-açúcar é composta basicamente de água e carboidratos. Os carboidratos estão presentes tanto na forma insolúvel em água (fibra) quanto na forma solúvel (sacarose, glicose, frutose). Os teores de cinzas, lipídios (extrato etéreo) e proteínas são praticamente desprezíveis (PROCAÑA, 2022). Dentre os principais dados da cana-de-açúcar na Colômbia, destacam-se: período vegetativo entre 13 e 15 meses, produção média por hectare de 120 toneladas e rendimento médio de sacarose de 11,6%.

Figura 2 - Área plantada de cana-de-açúcar na Colômbia



Fonte: PROCANA (2022)

A cana-de-açúcar é a planta com a maior produção de biomassa por unidade de área de superfície, produzindo até 70 toneladas de matéria seca por hectare semeado no vale geográfico do Rio Cauca. Dessa produção, 30% são representados pelos resíduos da colheita, ou seja, a ponta da cana e a folhagem, que, quando devolvidos ao solo por meio de processos de decomposição biológica, favorecem a melhoria de suas condições físicas, químicas e biológicas. (CENICANA, 2018). O Quadro 1 apresenta os principais produtos e derivados da cana-de-açúcar. Em 2022, 23 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram produzidas na Colômbia; 2 milhões de toneladas de açúcar; 347 milhões de litros de bioetanol de cana e em 2020 do bagaço de cana-de-açúcar na Colômbia foram produzidos 1.615 GWh de energia gerada (59% consumo próprio e 41% vai para o sistema elétrico nacional de interligação - SIN) (ASOCANA, 2023).

Quadro 2 - Produtos e derivados da cana-de-açúcar

Alimentação humana e animal	Álcoois	Sucroquímicos-farmacêuticos	Outros
Açúcar	Combustível (etanol)	Ácido glicólico	Electricidade
Mel	Antisséptico	Citrato de Cálcio	Papel
Melaço		Citrato de sódio	Bioplásticos
Doces		Ácido cítrico	Fertilizantes orgânicos
Vinagre			Xilitol

Fonte: Do autor (2023).

2.3.1 Bagaço

O processo de moagem produz um subproduto fibroso, o bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo lignocelulósico rico em polissacarídeos (açúcares complexos), como hemicelulose e celulose. Ele é considerado um dos maiores resíduos agrícolas do mundo (PANDEY et al., 2000; HERNANDEZ-SALAS et al., 2009). A geração global de bagaço de cana-de-açúcar é estimada em ~ 600 milhões de toneladas até 2024, que servirão como matéria-prima para bioenergia, biocombustíveis e outros produtos (MARTINEZ-HERNANDEZ et al., 2018).

Em termos de seus principais constituintes, o bagaço tem cerca de 40 a 45% de celulose, 30 a 35% de hemicelulose e 20 a 30% de lignina (BRIENZO et al., 2016). No entanto, a composição do bagaço de cana-de-açúcar pode ser afetada pela maturidade da cana, pelo método de colheita, pelo tipo de solo e pela eficiência do equipamento utilizado no processo de extração (BEZERRA e RAGAUSKAS, 2016).

Muitos estudos foram realizados para analisar o potencial do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia. De acordo com Santos et al. (2016), o uso do bagaço de cana-de-açúcar é uma alternativa de uso econômico, pois possui alto teor energético. O principal uso do bagaço de cana-de-açúcar é na geração de energia térmica e elétrica, por meio de sua combustão em caldeiras de usinas (FERNANDES et al., 2017). A eletricidade gerada é utilizada para o funcionamento da usina e o excedente é vendido para as empresas regionais de distribuição de eletricidade (MAGALHÃES et al., 2019). O bagaço também pode ser usado como matéria-prima na produção de etanol de segunda geração, ração animal, produção de papel, produção de pellets, produção de proteína celular, enzimas e aditivos alimentares (MENON e RAO, 2012; MARTINEZ-HERNANDEZ et al., 2018).

2.3.2 Vinhaça

Um dos principais subprodutos obtidos do processo de produção do bioetanol é a vinhaça. Considera-se que para cada litro de etanol produzido são gerados em torno de 12 a 15 litros de vinhaça (BETANNI et al., 2019). Este subproduto líquido apresenta uma cor escura com valores de pH entre 3,5 - 5 (ARIZA et al., 2019), com um alto teor orgânico (DQO) que oscila entre 200 - 300 mg DQO/L (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). Sua composição depende de fatores como época de colheita, práticas agrícolas, matéria prima de fermentação (por exemplo, caldo de cana ou melaço de cana) (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Muitos processos têm sido promovidos no sentido de encontrar alternativas para este efluente tais como fertirrigação, produção de energia por biodigestão, reciclagem em processos de fermentação e meio de cultura de microalgas (BETANNI et al., 2019).

A vinhaça, quando utilizada como fertirrigação nas lavouras de cana-de-açúcar, estimula a atividade microbiana no solo e proporciona economia de fertilizantes e água nas lavouras de cana-de-açúcar (CANDIDO; LOMBARDI, 2018). O tratamento anaeróbico da vinhaça é considerado um tratamento alternativo porque permite reduzir o seu potencial poluidor e também permite a produção de biogás onde a matéria orgânica se degrada num ambiente privado de oxigênio (NAKASHIMA; DE OLIVEIRA, 2020).

A biodigestão anaeróbica pode ser considerada a principal alternativa para o gerenciamento da vinhaça nas biorrefinarias de cana-de-açúcar. Em comparação com a fertirrigação, essa alternativa permite a redução da carga de poluentes orgânicos da vinhaça e é um potencial para a recuperação de bioenergia por meio da produção de biogás (SZYMANSKI; BALBINOT; NAGEL, 2010). A biodigestão anaeróbica da vinhaça resulta na formação de dois produtos: biogás e vinhaça biodigerida. A vinhaça biodigerida pode ser usada como fertilizante, embora tenha uma carga orgânica reduzida, ela mantém suas propriedades originais como fertilizante (MARAFON et al., 2020).

2.4 Microalgas

Durante várias décadas as microalgas têm sido usadas como fonte de alimento para humanos e animais, mas nos últimos anos elas se tornaram mais importantes em programas de pesquisa (KUMAR; BUDDOLLA, 2018). A biotecnologia das microalgas, apesar de seu crescimento e diversificação, ainda é limitada (BALAJI PRASATH et al., 2021).

As microalgas são plantas aquáticas microscópicas (procariotas e eucariotas) que podem ser cultivadas em regime de luz e carbono, têm a capacidade de sintetizar e armazenar metabolitos como pigmentos, vitaminas, enzimas, carboidratos, lipídios e proteínas (RIZWAN; LEE; GANI, 2015). As concentrações destes metabólitos dependem do tipo de espécie utilizada (BANERJEE; RAY; DAS, 2021). Existem mais de 50.000 espécies de microalgas na terra que podem prosperar em um ambiente diverso (ASLAM et al., 2019). A Tabela 1 apresenta diferentes proporções da composição bioquímica de algumas espécies de microalgas.

As microalgas podem crescer em águas residuais municipais e industriais, água marinha, água doce, água salgada e/ou vinhaça. Elas também têm a capacidade de sequestrar dióxido de carbono dos gases de combustão de uma usina (FASAHATI; WU; MARAVELIAS, 2019). O crescimento das microalgas depende de fatores abióticos e bióticos

como temperatura, fonte de luz, fonte de carbono, pH, fornecimento de nutrientes, sistema de cultivo e composição média (MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2014). As condições de crescimento afetam a composição da biomassa das microalgas (ASLAM et al., 2019).

Em comparação com as matérias-primas tradicionais, as microalgas são consideradas valiosas para a produção de combustíveis de terceira geração devido a sua alta eficiência fotossintética, nenhum conflito com as terras agrícolas, crescimento extremamente rápido (com um tempo típico de duplicação de menos de 24 horas) e também captura quantidades maciças de dióxido de carbono residual através da fotossíntese que pode contribuir para a restauração do balanço de carbono na atmosfera (RIZWAN; LEE; GANI, 2015; ZHANG et al., 2018, CUEVAS-CASTILLO et al., 2020).

O processo de obtenção de biocombustíveis a partir de microalgas consiste em várias etapas como: cultivo de microalgas, colheita, secagem (opcional dependendo do biocombustível a ser produzido e do método de extração de óleo) e processamento da biomassa (GERARDO et al., 2015). O processo de colheita representa uma etapa chave onde a biomassa cultivada é separada e concentrada a um nível desejado (RYU et al., 2022).

Tabela 1 - Composição bioquímica de algumas microalgas.

Espécies de microalgas	Proteína (%)	Carboidratos (%)	Lipídios (%)
<i>Anabaena cylindrica</i>	43-56	25-30	4-7
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	58	10	39
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	12-17	14-22
<i>Dunaliella bioculata</i>	49	4	8
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	9
<i>Euglena gracilis</i>	39-61	14-20	14-18
<i>Isochrysis galbana</i>	30-45	7-25	21-38
<i>Nannochloropsis oculata</i>	63	15	11
<i>Nannochloropsis sp.</i>	42-50	28-30	12-16
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	33	24	10
<i>Porphyridium cruentum</i>	28-39	40-57	9-14
<i>Prymnesium parvum</i>	28-45	25-33	22-39
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	8-18	21-52	16-40
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50-56	10-17	12-14
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	47	-	1,9

Espécies de microalgas	Proteína (%)	Carboidratos (%)	Lipídios (%)
<i>Skeletonema costatum</i>	37	21	7
<i>Spirulina máxima</i>	60-71	13-16	6-7
<i>Spirulina platensis</i>	46-65	8-20	4-9
<i>Tetraselmis maculata</i>	52	15	3
<i>Tetraselmis suecica</i>	39	8	7
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	29	17	10

Fonte: Adaptado pelo autor de (AZMAH et al., 2016; SPOLAORE et al., 2006; ZABED et al., 2020)

2.4.1 Sistemas de cultivo de microalgas

O cultivo de microalgas pode aplicar várias tarefas: fixação de dióxido de carbono, tratamento de águas residuais, geração de O₂ e produção de biomassa (UMDU et al., 2018). O cultivo de microalgas em águas residuais e vinhaça oferece dois benefícios principais: primeiro remove nitrogênio e fósforo residual e, segundo, economizaria a dose de nutrientes necessária para o cultivo de microalgas, o que ajudaria a reduzir os custos incorridos no cultivo (SINGH et al., 2014). As microalgas são cultivadas sob condições autotróficas, heterotróficas ou mixotróficas. O sistema autotrófico é o mais comum para escala comercial e geralmente são fotoautotróficos, ou seja, as microalgas geram energia química através da fotossíntese usando a luz como fonte de energia e o dióxido de carbono dissolvido como fonte de carbono inorgânico (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020). No cultivo heterotrófico, as microalgas são suplementadas com substratos de carbono orgânico e fontes de energia. Um caso particular de cultivo é o mixotrófico onde as microalgas podem crescer autotroficamente ou heterotroficamente dependendo de fontes de carbono orgânico e da disponibilidade de luz (MORENO-GARCIA et al., 2017).

As microalgas podem ser cultivadas utilizando um sistema de cultivo aberto ou sistema de cultivo fechado (SINGH et al., 2014). O tipo de sistema utilizado para o cultivo de microalgas é determinado pelo uso de biomassa e pelas condições ambientais do local de produção (MORENO-GARCIA et al., 2017).

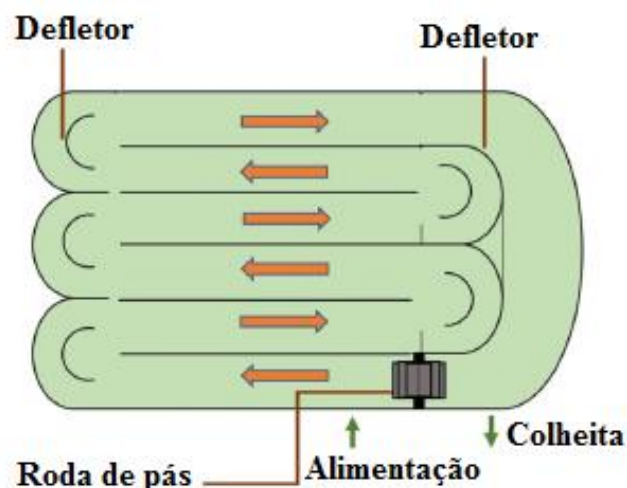
2.4.1.1 Sistema aberto

Estes são baseados no cultivo de microalgas em sistemas abertos como tanques, lagoas, lagoas e “raceways”. É o principal método para o cultivo em massa de microalgas (MATHIMANI et al., 2019). Os sistemas abertos têm geralmente entre 0,3 e 0,6 m de profundidade devido às limitações de penetração da luz, o que restringe a produtividade da

biomassa por área (SEYED HOSSEINI; SHANG; SCOTT, 2018) e entre 0,8 e 1 m de largura, diferentes tipos de projetos de lagoas abertas são usados, mas os sistemas mais comumente usados incluem sistemas inclinados, lagoas circulares e lagoas com canais, como é mostrado em na Figura 3. As produtividades de biomassa relatadas na literatura de várias espécies de microalgas em sistema de cultivo aberto variam de 10 - 70 g/m d (BRENNAN; OWENDE, 2010). Os sistemas de cultivo a céu aberto são de baixo custo em termos de capital e custos operacionais e, utilizam menores requisitos energéticos (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020). As principais limitações do sistema de cultivo aberto são a baixa taxa de fixação de dióxido de carbono ambiental, dependência da luz solar, flutuação de temperatura e baixa produtividade da biomassa devido à evapotranspiração (PATEL et al., 2021).

Outra limitação importante é que este tipo de cultivo é propenso à contaminação por outras espécies de microalgas e, portanto, requer controle de pH, salinidade e temperatura (BHATIA et al., 2021; BRENNAN; OWENDE, 2010). Devido a esta última limitação, os sistemas de cultivo aberto devem utilizar espécies de microalgas que sejam tolerantes a ambientes extremos. *Dunaliella salina* é uma das principais espécies de microalgas tolerantes, pois tem a capacidade de tolerar uma salinidade que varia de 3 - 31% NaCl e temperaturas que variam de 0° a mais de 38°C (LIANG et al., 2015). O Quadro 3 mostra uma comparação entre o sistema aberto e o sistema fechado para várias condições de cultivo e parâmetros de crescimento.

Figura 3 - Sistema aberto



Fonte: Adaptado pelo autor de (ALIYU; LEE; HARVEY, 2021)

Quadro 3 - Comparação de sistemas abertos e fechados de cultivo de microalgas em larga escala

Parâmetros	Sistema aberto	Sistema fechado
Controle de contaminação	Difícil	Fácil
Risco de contaminação	Alto	Baixo
Controle da temperatura	Difícil	Temperatura mais uniforme
Controle do processo	Difícil	Fácil
Controle de espécies	Difícil	Fácil
Aumento de escala	Difícil	Difícil
Investimento	Baixo	Alto
Custos de operação	Baixo	Alto
Evaporação do médio de crescimento	Alto	Baixo
Produtividade	Baixa	3-5 vezes mais produtiva
Área requerida	Alto	Baixo
Perdas de CO ₂	Alto	Baixo
Relação área/volume	Baixo	Alto
Eficiência de utilização da luz	Pobre	Excelente

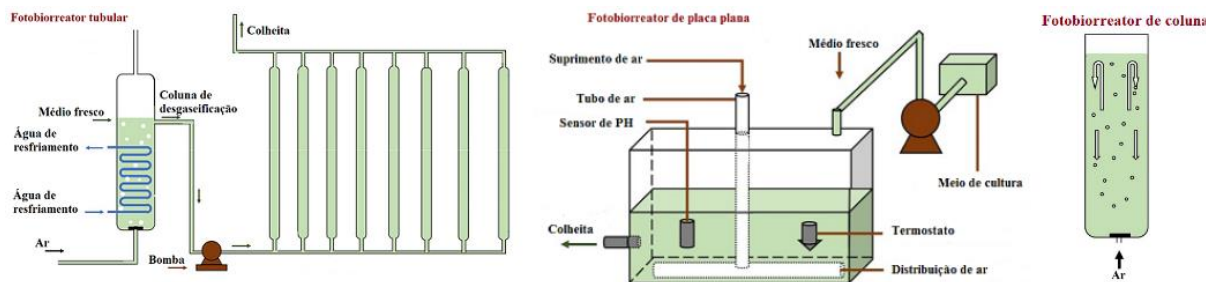
Fonte: Adaptado pelo autor de (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010)

2.4.1.2 Sistema fechado

Estes são chamados de sistemas fechados de cultivo porque são realizados em fotobioreatores, um sistema controlado e monitorado para o cultivo de microalgas. As microalgas são monitoradas quanto ao excesso de temperatura e iluminação (MATHIMANI et al., 2019). Os fotobioreatores (PBR) têm um custo elevado (exigindo 10 vezes o investimento de capital em comparação com lagoas abertas), devido às altas exigências de energia (utilizando fontes artificiais como diodos emissores de luz e/ou fibras ópticas) para o crescimento e o alto custo dos materiais para construir o sistema (LIANG et al., 2015), mas este tipo de cultivo oferece maior rendimento e produtividade de microalgas, pois a luz, a entrada de nutrientes, a entrada de nitrogênio e a temperatura são melhor controladas (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020; HABIBI; ASADI; SADJADI, 2018). Outra limitação desta tecnologia é que ela ainda está em desenvolvimento (PATEL et al., 2021). A Figura 4, mostra os diferentes tipos de fotobioreatores utilizados para o cultivo de microalgas: fotobiorreatores tubulares, de placa plana e de coluna (MORENO-GARCIA et al., 2017). Os PBRs tubulares são feitos de tubos lineares de vidro ou plástico, os PBRs de placa plana são

construídos usando recipientes retangulares de material transparente, que têm uma alta relação entre superfície e volume, e os PBRs de coluna são fáceis de construir e permitem a exposição máxima à luz, além de proporcionarem uma boa mistura, o que torna a cultura gerenciável (FAZAL et al., 2017).

Figura 4 - Sistema fechado



Fonte: Adaptado pelo autor de (ALIYU; LEE; HARVEY, 2021)

2.4.2 Fatores de crescimento das microalgas

O crescimento, a produtividade e a composição bioquímica das células em uma cultura de microalgas estão relacionados às condições de cultivo e a diferentes fatores que afetam diretamente o processo fotossintético (ANDERSEN, 2005; MORAIS; COSTA, 2008; TREDICI, 2010). Entre os principais fatores estão temperatura, luz, pH, nutrientes, aeração e fatores biológicos que variam de acordo com a espécie de microalga (MIAO e WU, 2004, ANDERSEN, 2005; KUMAR et al., 2010, RIZWAN et al., 2018).

2.4.2.1 Temperatura

A temperatura é um fator que tem grande influência no crescimento das microalgas, ela afeta a velocidade de algumas reações químicas como fotossíntese e respiração celular. A temperatura afeta diretamente o conteúdo de proteínas, carboidratos e lipídios produzidos pelas microalgas. A temperatura ideal para o cultivo de microalgas varia de acordo com a espécie (GONÇALVES; PIRES; SIMÕES, 2017). As temperaturas ideais de crescimento geralmente variam entre 20 °C e 30 °C (KUMAR; SINGH, 2019). A manutenção de uma temperatura constante em um experimento ou em processos operacionais ajuda na estabilidade e reprodutibilidade da cultura (MENEGAZZO; FONSECA, 2019).

2.4.2.2 Luz

É um fator importante porque as microalgas são organismos fotossintéticos. A suplementação correta de luz é necessária para o crescimento adequado (BARSANTI e GUALTIERI, 2006). A quantidade de energia luminosa, em cultivo laboratorial de microalgas pode ser um fator limitante na produção de biomassa e crescimento celular porque a alta

incidência luminosa causa a fotoinibição, que reduz o crescimento celular em função da exposição excessiva da luz (TORRES-FRANCO et al., 2021).

2.4.2.3 pH

As microalgas podem ser cultivadas entre pH 4 (ácido) e pH 11 (alcalino) (JANKOWSKA; SAHU; OLESKOWICZPOPIEL, 2017). Na maioria das espécies, o cultivo ocorre entre uma faixa de pH de 7,0 a 9,0 (GONÇALVES; PIRES; SIMÕES, 2017). O pH pode interferir diretamente no metabolismo das microalgas, na cinética de crescimento, na atividade enzimática, na composição química das microalgas e na disponibilidade de metais e nutrientes (ZHAN; RONG; WANG, 2017).

2.4.2.4 Aeração

Em um sistema de cultivo de microalgas, a aeração é um processo importante para homogeneizar o meio de cultivo com as microalgas. Ela ajuda no controle de temperatura, transferência de gases e incidência luminosa (CARTAS, 2018).

2.4.2.5 Nutrientes

Os diferentes nutrientes são necessários em concentrações muito variadas. Dependendo da quantidade necessária para os processos metabólicos, eles são classificados em duas categorias principais: macronutrientes (C, H, N, P, S, K, Mg, Si, Fe) e micronutrientes (Mn, Cu, Zn, Mo, V, B, B, Co, Ca, Na, Se, Ni) (LOURENÇO, 2006). Os macronutrientes são aqueles nutrientes necessários para as biomoléculas (SALAMA et al., 2017). O principal papel dos micronutrientes é participar da estrutura e da atividade de várias enzimas, que estão envolvidas em diferentes vias metabólicas das algas (LOURENÇO, 2006).

2.4.3 Cultivos de microalgas em vinhaça

Estudos recentes avaliaram a viabilidade do cultivo de microalgas em efluentes, incluindo a vinhaça. Marqués et al. (2013), avaliaram o crescimento da *Chlorella Sp.* em diferentes meios de cultura. Os resultados mostraram que a produtividade da biomassa cultivada em vinhaça tratada anaerobicamente foi de 70 mg/L dia, sendo que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente era de 300 mg/L. Além disso, a biomassa tinha uma composição de 63%, 14% e 23,68% de proteínas, carboidratos e lipídios, respectivamente.

Serejo et al. (2021), estudaram a produtividade e o teor de lipídios em uma cultura mista composta principalmente de *Chlorella Vulgaris* usando vinhaça digerida anaerobicamente como meio de cultura. Os resultados mostraram que a produtividade das microalgas ao usar vinhaça digerida anaerobicamente diluída com 98% (v/v) de água destilada foi de 79 mg/L dia, o teor de lipídios foi de aproximadamente 10% e, para esses

resultados, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi de 2.700 mg/L. Olguín et al. (2015), avaliaram o cultivo de *N. oleoabundans* usando efluente de vinhaça anaerobicamente biodigerida para uma faixa de 2 a 8% (v/v) com adição diária de bicarbonato de sódio (1 g/L). A demanda química de oxigênio (DQO) no efluente com 6% (v/v) de vinhaça foi de 476,64 mg/L, a produtividade máxima de *N. oleoabundans* foi de 73 mg/L dia e o teor de lipídios foi de 17,7%.

Dos Santos et al. (2016), propuseram um processo de dois estágios (12:12 h) para a produção de *Spirulina maxima*. Esse processo consistiu em uma cultura autotrófica durante a fase de luz do fotoperíodo, seguida por uma cultura heterotrófica (3% v/v de vinhaça). A produtividade da biomassa foi de 70 mg/L dia a 87 mg/L dia e a composição bioquímica das microalgas foi a seguinte: 7,2 a 8,7 % p/p de carboidratos, 6,1 a 7,6 % p/p de lipídios e 74,3 a 77,3 % p/p de proteínas.

Vargas; Farenzena; Trierweiler (2014), usaram um planejamento fatorial para otimizar os parâmetros do processo (temperatura (20-35 °C), intensidade de luz (2.400-10.000 lx) e concentração de vinhaça (0-50 % v/v)) para o crescimento de microalgas do gênero *Scenedesmus*, usando vinhaça de cana-de-açúcar como meio de cultura alternativo. A maior produtividade de biomassa foi de 70 mg/L dia com 10% de vinhaça adicionada ao meio modificado de Guillard.

Calixto et al. (2016), avaliaram o cultivo de espécies de microalgas (*Chlorella sp.* e *Chlamydomonas sp.*) em resíduos de cana-de-açúcar e vinhaça para determinar a produção de biomassa e a composição bioquímica das espécies de microalgas. A produtividade de biomassa das microalgas *Chlorella sp.* e *Chlamydomonas sp.* foi de 40,3 e 53,3 mg/L dia, respectivamente. A composição bioquímica da microalga *Chlorella sp.* foi a seguinte: Proteína: ~45%, carboidratos: ~30% e lipídios: ~7%. A demanda química de oxigênio para a cultura de microalgas foi de 260 mg O₂/L.

Quintero et al. (2019), avaliaram o efeito da concentração de vinhaça na produção de *Chlorella vulgaris*. Os resultados mostraram que, para uma concentração de 7,5% (v/v) de vinhaça, a produtividade da biomassa foi de 50 mg/L dia. Engin et al., (2018), avaliaram a cultura de *Micractinium Sp.* sob condição mixotrófica usando diferentes concentrações de vinhaça para calcular a produtividade da biomassa e o teor de lipídios. Os resultados mostraram que, nos experimentos realizados em frascos de 500 ml e com uma concentração de 2% de vinhaça (v/v), a produtividade da biomassa foi de 90,0 ± 10,0 mg/L dia, e com um frasco de 2 L e uma concentração de 2% de vinhaça, a produtividade foi de 110 ± 27,0 mg/L dia. Com 2% (v/v) de vinhaça, o teor de lipídios foi de 5,94 ± 0,62%.

2.5 Colheita de microalgas

Neste processo, o objetivo é separar a biomassa dos meios de cultivo e remover o máximo possível de água da biomassa para facilitar o processamento posterior (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020). O consumo de água é considerado um grande inconveniente, representando de 10 a 20% dos custos totais da produção de algas. Um alto custo de colheita contribui entre 20 - 30% dos custos totais e isto está relacionado às despesas de cultivo (LEITE; DOS SANTOS; DANIEL, 2020; RYU et al., 2022). As etapas envolvidas no processo de colheita das microalgas podem incluir: floculação, sedimentação, flutuação, centrifugação e filtração (YU et al., 2015). A escolha das etapas mais apropriados depende do conteúdo de água, danos celulares, produtos finais desejados, tipo de microalgas e características de deformação (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020; GERARDO et al., 2015). O Quadro 4 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos métodos mais comumente utilizados na colheita de microalgas.

Quadro 4 - Vantagens e desvantagens de diferentes técnicas de colheita de microalgas.

Técnicas	Vantagens	Desvantagens
Sedimentação	Fácil de operar. Baixo custo e técnica eficiente.	Possibilidade de deterioração da biomassa. Baixa concentração de bolo de algas.
Floculação	Técnica eficiente e fácil. Menos necessidades energéticas. Fácil de escalar. Aplicado a uma ampla gama de espécies.	Os floclulantes podem ser caros e tóxicos para a biomassa de microalgas. Altamente dependente de pH. A reciclagem do meio de cultivo é limitada.
Filtração	Alta eficiência. Não são necessários produtos químicos. Baixo consumo de energia.	Não adequado para microalgas pequenas Entupimento da membrana.
Centrifugação	Método rápido. Alta eficiência. Adequado para quase todas as espécies de microalgas.	Alto consumo de energia. Altos custos de operação e manutenção. Risco de destruição celular

	Preferido para uso em pequena escala e em laboratório.	
Flotação	Tempos curtos de operação. Baixos requisitos de espaço. Viabilidade para aplicações em larga escala. Método de baixo custo.	Geralmente requer o uso de floculantes químicos. Alto consumo de energia.

Fonte: Adaptado pelo autor de (BARROS et al., 2015)

2.5.1 Sedimentação

A sedimentação é uma das formas mais simples de colher microalgas, esta técnica envolve a separação de células de algas suspensas que têm uma densidade celular maior do que a água por sedimentação gravitacional (GERARDO et al., 2015). Os custos operacionais e de capital são baixos, e uma concentração de saída de sólidos secos entre 1 - 3% pode ser alcançada usando menos de 0,1 kWh m⁻³ usando esta técnica. Com esta técnica a integridade da estrutura das microalgas é garantida devido à ausência de altas pressões ou fluxos turbulentos, portanto a célula coletada pode ser utilizada para uma ampla gama de produtos finais (GERARDO et al., 2015). A sedimentação é utilizada como o primeiro método quando combinada com outros métodos para otimizar o consumo total de energia do processo (FAZAL et al., 2017).

2.5.2 Flocculação

Floculação é a agregação de partículas em suspensão com o objetivo de formar partículas maiores (flocos), que podem ser separadas naturalmente por flutuação ou sedimentação (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013). Wang et al. (2019), compararam a colheita da microalga *Scenedesmus obliquus* por centrifugação e floculação, em termos econômicos os autores sugerem a floculação como método de colheita, embora a centrifugação tenha mostrado um maior rendimento de bio-óleo. Schlesinger et al., (2012), relataram que a combinação de floculação e sedimentação seguida de centrifugação poderia melhorar a recuperação da biomassa e minimizar os custos da colheita.

2.5.3 Filtração

Neste método, a biomassa das microalgas passa por filtros que retêm as algas e permitem a passagem da água através do filtro, o processo é realizado continuamente até que os filtros contenham uma pasta espessa de algas (PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013). A

técnica de filtração geralmente tem uma menor demanda de energia comparada com os outros processos de colheita (CHAMKALANI et al., 2020).

2.5.4 Centrifugação

O uso de centrífugas para a colheita de algas é generalizado, a centrifugação é um processo eficiente, mas este processo envolve um alto custo operacional (SINGH et al., 2014). A eficiência de recuperação deste método (80% a 90% em 2-3 minutos de operação) o torna um dos métodos preferidos para a colheita de biomassa de algas, mas seu alto consumo de energia o torna economicamente inviável (FAZAL et al., 2017; PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013).

2.5.5 Flotação

Este método de colheita é utilizado de forma limitada. No processo de flutuação, a aeração é mantida para gerar bolhas de gás para fornecer a força de elevação necessária para o transporte e separação de partículas (BHATIA et al., 2021). O método de flotação foi considerado mais eficiente do que a sedimentação na colheita de microalgas (PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013). As principais vantagens são a rápida separação das partículas em suspensão e a pequena quantidade de espaço ocupado (LIANG et al., 2015).

2.6 Secagem

Após a colheita, a biomassa é seca por diferentes métodos, tais como secagem em estufa, secagem solar e liofilização. A biomassa tem 55 - 90% de umidade após o processo de colheita e o conteúdo de umidade final pode ser reduzido a 4% em uma base seca. A seleção do método de secagem depende das características do produto final e do teor de umidade final desejado (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020).

O secador solar é a técnica de menor custo, além apresenta baixa demanda de energia, mas é a mais demorada devido às condições ambientais (SINGH et al., 2014). A liofilização consiste na secagem de um produto previamente congelado, conseguindo-se a sublimação do gelo sob vácuo e é utilizada principalmente na indústria alimentícia e nesta técnica a biomassa é preservada sem degradação. A liofilização consome 22 kWh por kg de biomassa, sendo o processo energeticamente mais caro, isso se deve à baixa pressão e temperatura exigidas neste processo (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020).

A secagem da biomassa e a extração de óleo podem ser responsáveis por 80% do consumo total de energia. Portanto, para a produção de biocombustíveis a partir de microalgas, um método de secagem de baixa energia é desejável para reduzir os custos operacionais e preservar a qualidade dos co-produtos de maior valor (YU et al., 2015).

2.7 Aplicações das microalgas

As microalgas têm uma estrutura de composição química bastante diversificada e com grande potencial para usos em biotecnologia como pode ser visto no Quadro 5. Basicamente, compõem-se de proteínas, carboidratos e lipídios (FRANCO et al., 2013). A aplicação biotecnológica das microalgas é um campo de pesquisa e aplicação em expansão. Entre os produtos de alto valor comercial encontram-se a própria biomassa, como alimento ou suplemento alimentar, bem como extração de compostos da biomassa para serem utilizados pelas indústrias de cosméticos, alimentícia, farmacêutica, agrícola e de químicos (MATA et al., 2010).

Quadro 5 - Aplicações comerciais das microalgas

Área	Aplicação
Alimentos	Suplemento proteico/fortificação de dietas de adultos e crianças desnutridas
Alimentação animal	Suplemento de proteínas e vitaminas para peixes, aves e frutos do mar
Terapias	Produção de pigmentos para tratamento de câncer. Produção de antibióticos.
Pigmentos	Produção de pigmentos para indústria alimentícia e reagentes analíticos.
Química fina	Polissacarídeos para gomas. Glicerol para alimentos, cosméticos.
Combustíveis	Extração de lipídeos para produção de biocombustíveis.
Hormônios	Auxinas, giberilinas.
Outros	Condicionador de solo. Tratamento de efluentes.

Fonte: Adoptado pelo autor (Becker, 1994)

2.8 Produtos potenciais a partir de biomassa de microalgas

2.8.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível alternativo que pode reduzir os efeitos negativos das emissões de gases de efeito estufa. Osaki; Batalha, (2008), definem o biodiesel como um combustível renovável, cuja constituição é baseada em uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos obtidos pela transesterificação de qualquer triglicerídeo com álcool de cadeia curta, metanol ou etanol. Este biocombustível pode ser produzido a partir de óleos comestíveis (palma, canola, milho, colza, girassol, soja) e/ou óleos não comestíveis (gorduras animais, óleo de cozinha usado) e microalgas (RAHIMI; SHAFIEI, 2019). O biodiesel é um

dos principais biocombustíveis líquidos que podem ser obtidos de biomassa de microalgas (BANERJEE; RAY; DAS, 2021). Tradicionalmente, o biodiesel é produzido através da transesterificação de óleos. Nas reações de transesterificação, os triglicerídeos reagem com um álcool na presença de um catalisador. O biodiesel é produzido como principal produto e o glicerol como subproduto (REZA TALAGHAT; MOKHTARI; SAADAT, 2020). As propriedades físicas do biodiesel são semelhantes às do diesel, portanto ele representa uma boa alternativa ao diesel combustível (REZA TALAGHAT; MOKHTARI; SAADAT, 2020).

2.8.2 Biogás

O biogás é composto principalmente de metano (CH_4) (35-65%) e dióxido de carbono (CO_2) (15-50%). Ele também tem níveis menores de outros contaminantes, como sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, água, oxigênio, amônia e siloxanos. A concentração de cada composto varia de acordo com a fonte do gás e sua composição (STARR, 2012). Existem diversas aplicações energéticas para o biogás, cuja implementação depende do teor de combustível do biogás processado. Dependendo da categoria alcançada após o pré-tratamento, o biogás pode ser utilizado como fonte de energia para diversas aplicações: produção de calor e energia, eletricidade, combustíveis para veículos e injeção na rede de gás natural (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; FUESS; ZAIAT, 2018). O biogás também pode ser convertido em outros combustíveis e/ou produtos químicos de maior valor, como o metanol, por meio de vias termoquímicas ou biológicas (VASCO-CORREA et al., 2017).

2.8.3 Biocarvão

O biocarvão (fase sólida) é o principal produto resultante da Carbonização hidrotérmica (HTC). Esse produto pode ser utilizado para diversas aplicações, dependendo de suas características físicas e químicas. O biocarvão pode ser usado como combustível sólido (DE SIQUEIRA et al., 2021) e devido a seu alto valor de pH, o teor de nitrogênio enriquecido e diferentes compostos orgânicos, o biocarvão pode ser usado como emenda - condicionador do solo para melhorar a fertilidade e também pode ser usado para tratamento de águas residuais (DAS et al., 2021).

2.8.4 Biohidrogênio

O biohidrogênio é considerado um dos biocombustíveis mais limpos porque não há emissão de dióxido de carbono para a atmosfera durante a combustão e porque a água é o único subproduto. O biohidrogênio tem o potencial de substituir recursos energéticos fósseis devido a seu alto poder calorífico (141,65 MJ/kg) (BHATIA et al., 2021). O biohidrogênio de

microalgas pode ser produzido por mecanismos como fotofermentação, fotólise direta e indireta e fermentação escura (UMMALYMA; SAHOO; PANDEY, 2019).

2.8.5 Pigmentos

O aspecto colorido das algas deriva de seus pigmentos (estes absorvem a luz visível e iniciam reações de fotossíntese), os principais pigmentos contidos nas algas são clorofilas, carotenóides e phycobiliproteínas (YEN et al., 2013). Os pigmentos têm sido aplicados como precursores de vitaminas em alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, biomateriais, corantes e aditivos alimentares (CHEW et al., 2017). Os carotenóides são pigmentos amarelos, vermelhos ou alaranjados encontrados na maioria dos organismos fotossintéticos (YEN et al., 2013). Os carotenóides de algas mais comuns são: astaxantina, licopeno, zeaxantina e β -caroteno (FERREIRA; GOUVEIA, 2020). As clorofilas são pigmentos lipossolúveis com baixa polaridade, os principais tipos de clorofilas presentes nas microalgas são: a, b e c. As clorofilas são encontradas na faixa de 0,5 - 1% do peso seco (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020). O método tradicional de extração da clorofila requer várias etapas de extração com solventes orgânicos (CHEW et al., 2017). As Phycobiliproteínas são os principais pigmentos acessórios fotossintéticos em cianobactérias e algas vermelhas, são utilizadas como corantes naturais, antioxidantes, anti-inflamatórios e antialérgicos (FERREIRA; GOUVEIA, 2020). Os processos de centrifugação, secagem, homogeneização e liofilização são continuamente utilizados para extrair as phycobiliproteínas das microalgas (TIWARI et al., 2019).

2.8.6 Proteínas

As proteínas compreendem entre 50 - 70% da composição das microalgas (seu valor representa uma oportunidade em um conceito de biorrefinaria), é um dos produtos importantes das biorrefinarias de microalgas e pode ser utilizado para a nutrição humana ou animal (CHEW et al., 2017). A maioria das espécies de microalgas contém proteínas que não podem ser biologicamente digeridas devido a suas paredes celulares duras, mas seus peptídeos e aminoácidos constituintes são valiosos para fins agrícolas, sanitários e alimentícios. O processo de hidrólise química é o principal método para obter proteínas a partir de microalgas (CUEVAS-CASTILLO et al., 2020).

2.8.7 Carboidratos

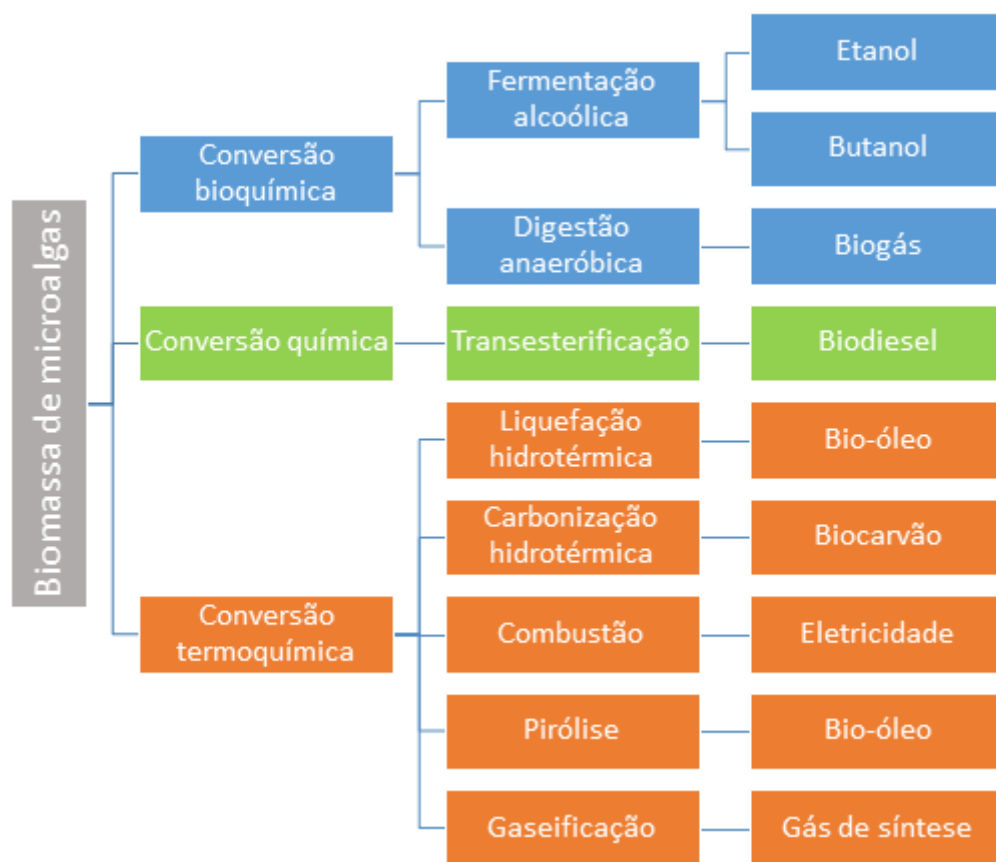
Os carboidratos são o principal componente que pode contribuir com mais da metade do peso seco completo da biomassa. Eles são também uma das mais importantes fontes de

nutrientes biológicos e energia. Os carboidratos de microalgas são principalmente celulose, glicose, amido e vários tipos de polissacarídeos (BHATTACHARYA; GOSWAMI, 2020).

2.9 Tecnologias de conversão

As microalgas podem ser convertidas em biocombustíveis avançados por meio de processos de conversão bioquímicos, químicos e termoquímicos (LIU et al., 2019). A Figura 5 mostra um esquema das técnicas de conversão de biomassa de microalgas em biocombustível.

Figura 5 - Rotas de conversão



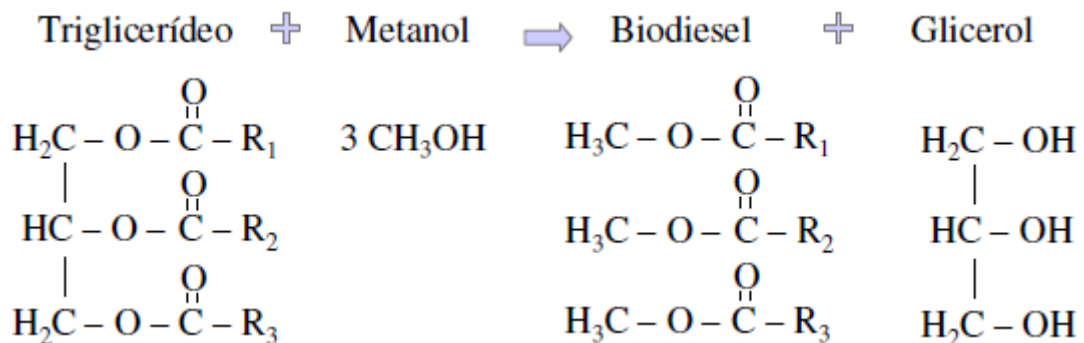
Fonte: Adoptado pelo autor (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019)

2.9.1 Transesterificação

A transesterificação é o processo de conversão mais utilizado para a produção de biodiesel (GAUTAM et al., 2021), e é a melhor opção, pois os ésteres etílicos de ácidos graxos produzidos durante o processo têm características semelhantes às do diesel (DEMIRBAS, 2009). O processo de transesterificação ocorre por uma troca do grupo alcoólico de um composto éster por outro álcool, onde as reações são catalisadas por um ácido e uma base, resultando em biodiesel (ITOH et al., 1994). O biodiesel é o éster monoalquílico

de ácidos graxos de cadeia longa, geralmente derivado da transesterificação de lipídios. As microalgas são consideradas como matéria-prima para a produção de biodiesel, pois podem acumular resíduos lipídicos durante seu crescimento (KARPAGAM et al., 2021). A eficiência no processo de transesterificação é influenciada por diversas variáveis: tempo de reação, tipo de catalisador, umidade, relação álcool/óleo molar, velocidade de agitação, temperatura e a parede celular das microalgas (SALAM et al., 2016). Alguns exemplos de catalisadores utilizados no processo de transesterificação são 1) catalisador enzimático incluindo lipases, 2) catalisador ácido (ácido clorídrico, sulfúrico e sulfônico) e 3) catalisador alcalino (hidróxido de sódio e potássio) (PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013).

Figura 6 - Reação de transesterificação

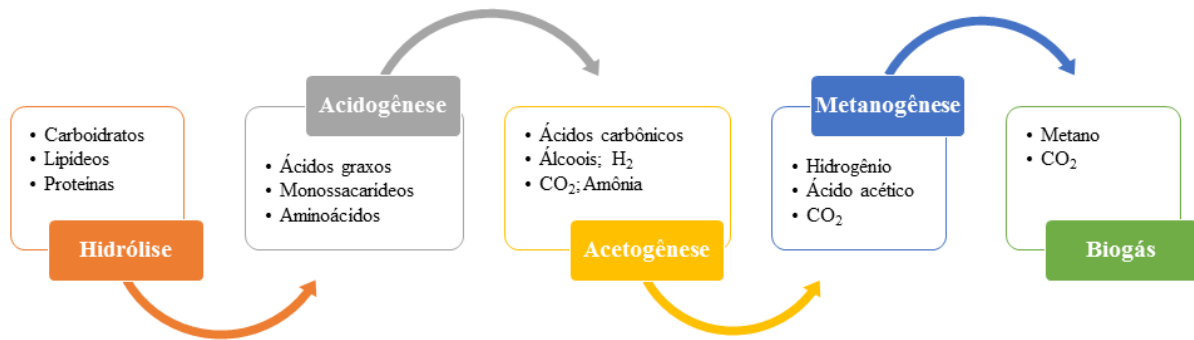


Fonte: Do autor (2023).

2.9.2 Digestão anaeróbica

A digestão anaeróbica (DA) é o processo de conversão de matéria orgânica em biogás, principalmente metano e dióxido de carbono, na ausência de oxigênio (MARKOU et al., 20121). Como pode ser visto na Figura 6, basicamente, a AD passa por quatro etapas sequenciais: (1) hidrólise, (2) acidogênese, (3) acetogênese e (4) metanogênese. A hidrólise, é o processo comum aplicado no pré-tratamento de águas residuais. Os lipídios do substrato orgânico das células de microalgas são degradados em monômeros simples (açúcares solúveis e aminoácidos, respectivamente). Na acidogênese, as bactérias acidogênicas produzem ácidos graxos voláteis (AGVs), dióxido de carbono e hidrogênio. Na terceira etapa as bactérias acetogênicas convertem ácidos graxos voláteis em acetato, hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). A metanogênese é a última etapa da AD, que converte substratos de acetato para produzir metano (60%-70%) e dióxido de carbono (30%-40%) (CHOO et al., 2020).

Figura 7 - Esquema das etapas da biodigestão anaeróbia



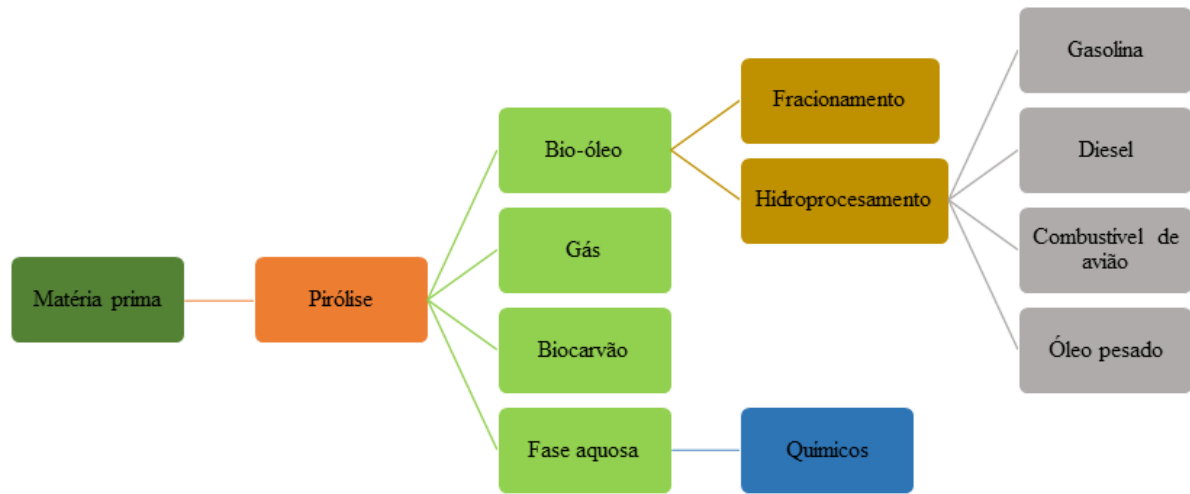
Fonte: Adoptado pelo autor (CHEN et al., 2016)

O processo de AD é condicionado por vários fatores, que são: carga orgânica, tempo de retenção, temperatura, nível de pH, qualidade do substrato (característica da parede celular e pré-tratamento do substrato) e presença de inibidores de metanogênese (JANKOWSKA; SAHU; OLESKOWICZPOPIEL, 2017). No processo de digestão anaeróbica, a desidratação das microalgas e a extração de lipídios não são necessárias, o que implica em economia de custos e energia (COLLET et al., 2011; VENTURA et al., 2013). Graças à digestão anaeróbica, os resíduos orgânicos podem ser tratados e o biogás produzido pode ser utilizado para diferentes fins, tais como aquecimento, biometano, eletricidade, cozinha e combustível para veículos (PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013; RAJENDRAN; MURTHY, 2019).

2.9.3 Pirólise

A pirólise é uma das tecnologias para a conversão da biomassa em produtos como o bio-óleo, uma fração sólida rica em carbono e matéria orgânica, e gás de síntese, dependendo das condições (temperatura e tempo de reação) nas quais o processo é realizado (MUÑOZ et al., 2015). Esta tecnologia é realizada na ausência de oxigênio (CEYLAN; KAZAN, 2015), em uma faixa de temperatura de 400-600°C e pressão atmosférica (MATHIMANI et al., 2019). Durante o processo, biomoléculas na biomassa quebram e despolimerizam devido ao aquecimento contínuo (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019).

Figura 8 - Diagrama do processo para a pirólise



Fonte. Adaptado pelo autor de (YANG et al., 2019)

Dependendo da temperatura do reator e do tempo de residência, a pirólise pode ser classificada em flash, pirólise rápida e lenta, conforme mostrado na Tabela 2 (CHAMKALANI et al., 2020).

Tabela 2 - Tipos de pirólise e condições de operação

Pirólise	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo de residência (s)
Lenta	400	0,1 – 1	> 10
Rápida	580 – 1000	10 – 200	0,5 – 10
Flash	700 – 1000	>1000	< 0,5

Fonte: Adoptado pelo autor (SUGANYA et al., 2016)

Duas outras categorias de pirólise são a pirólise catalítica e a pirólise de microondas. A pirólise catalítica utiliza catalisadores para aumentar a qualidade do bio-óleo ou alterar sua composição, este processo é feito a fim de atender várias demandas ou utilizar o bio-óleo como biocombustível (SANKARAN et al., 2018). A pirólise por microondas é realizada com aquecimento assistido por microondas, este aquecimento cria uniformidade no aquecimento interno da biomassa e a radiação eletromagnética que passa pela biomassa gera a energia térmica para o processo (DAS et al., 2021).

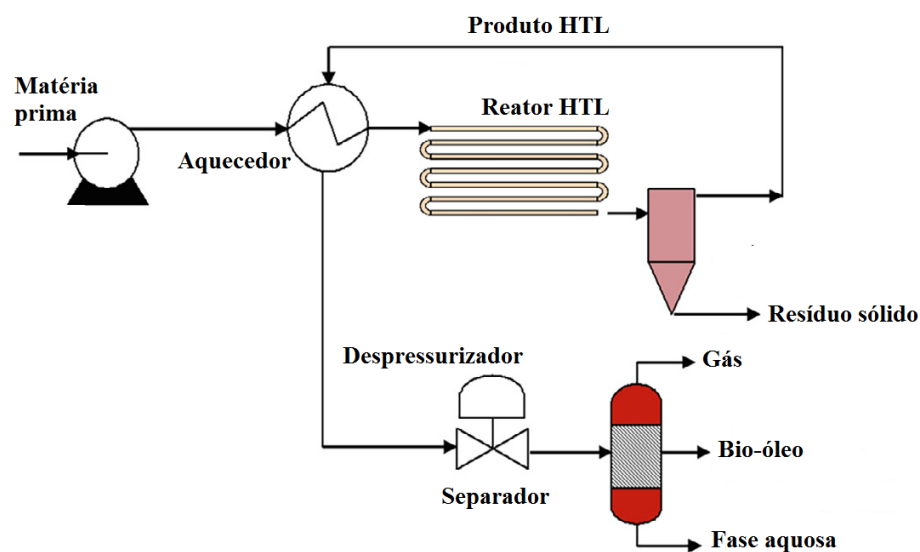
2.9.4 Liquefação hidrotérmica

O processo de liquefação hidrotérmica (HLT) é realizado em baixa temperatura, normalmente entre 250 e 350 °C e alta pressão na faixa de 5 a 20 MPa, representa o método

mais apropriado para a conversão de biomassa de microalgas em combustíveis líquidos, pois o processo não requer biomassa seca e a biomassa pode conter até 90% de umidade (DEMIRBAS, 2010; SANKARAN et al., 2018). Os principais fatores que influenciam a conversão ideal são a composição da biomassa, a temperatura da reação, o tempo de retenção e a carga de matéria-prima (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019).

Em geral, quatro fases são formadas durante a HTL: resíduo sólido (biocarvão), bio-óleo (compostos orgânicos insolúveis em água), fase aquosa com alto teor de carbono orgânico e gás leve (principalmente CO_2 com teores menores de CH_4 , CO e H_2) (LIU, 2019). O bio-óleo produzido por esta técnica requer hidrotreatamento antes de ser misturado com o óleo bruto, ou seja, não pode ser usado diretamente como combustível para o transporte (CHAUDRY; BAHRI; MOHEIMANI, 2015). Uma vantagem do processo de liquefação é que a fase aquosa contendo nutrientes pode ser reciclada e usada no cultivo de microalgas (HE et al., 2020), além disso, pode ser tratada por gaseificação hidrotérmica para recuperação de nutrientes e geração de biogás (JENA et al., 2011).

Figura 9 - Processo de liquefação hidrotérmica



Fonte: Adaptado pelo autor (RANGANATHAN; SAVITHRI, 2019)

A principal desvantagem deste processo é seu extenso custo de operação e equipamento, portanto é necessário conhecer a viabilidade econômica e a escalabilidade do processo (BRENNAN e OWENDE, 2010).

2.9.5 Carbonização hidrotérmica

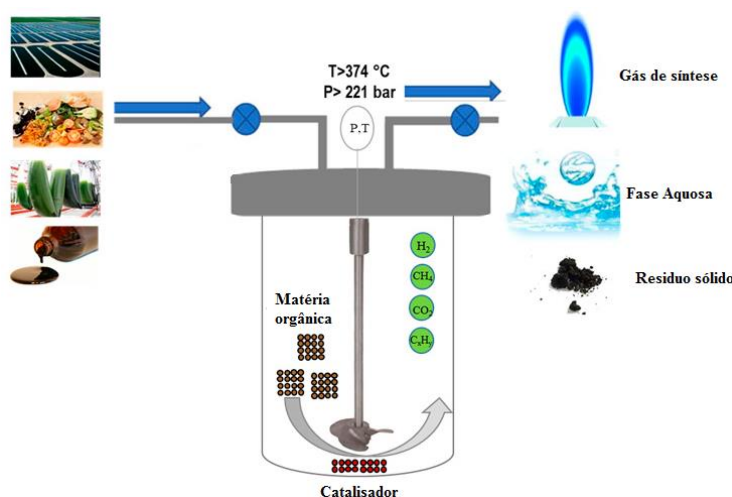
A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo de conversão capaz de transformar a biomassa úmida em um material sólido enriquecido com carbono por meio da descarboxilação (é uma reação química na qual um grupo carboxila é removido de um composto na forma de dióxido de carbono) e da desidratação da biomassa para aumentar seu conteúdo total de carbono em uma faixa de temperatura de 150 °C a 230 °C e pressões de 2 MPa a 4 MPa (MORALES-CONTRERAS et al., 2022). É uma das tecnologias mais promissoras, pois é um processo neutro em termos de CO₂, sem necessidade de secagem, que pode processar uma variedade de biomassa e de natureza exotérmica (LIU et al., 2019; ARUN et al., 2020).

Após o processo HTC, uma fase sólida e uma fase aquosa são obtidas. O produto sólido chamado biocarvão obtido através deste processo contém nutrientes e minerais, de modo que pode ser utilizado como fertilizante para a agricultura, meio de armazenamento de energia, combustível sólido, purificação e filtração de água (MATHIMANI et al., 2019; MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019). A fase aquosa (AP) é o subproduto do processo HTC e envolve altos teores de nitrogênio e carbono orgânico, além de componentes nocivos, como metais pesados (TARHAN et al., 2021).

2.9.6 Gaseificação

É um processo em que a produção de gás de síntese é realizada em dois métodos diferentes (1) gaseificação convencional e (2) gaseificação com água supercrítica (SCWG) (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019).

Figura 10 - Processo de gaseificação de água supercrítica



Fonte: Adaptado pelo autor (DEMEY et al., 2023)

A gaseificação convencional é realizada em uma faixa de temperatura de 800 a 1000 °C e em uma faixa de pressão de 1 a 10 bar usando biomassa seca ou quase seca de microalgas. Enquanto a SCGW é uma tecnologia de conversão termoquímica que aplica as vantagens das propriedades da água supercrítica (pressão e temperatura acima de 22,1 MPa e 374 °C, respectivamente) para decompor a matéria-prima de biomassa em gás de síntese contendo hidrogênio, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e vapor de água (TOOR et al, 2011), esse gás de síntese tem aplicações potenciais para ser usado em motores a gás, turbinas a gás e produzir metanol e éter dimetílico (DME) por meio do processo Fischer-Tropsch (RAHEEM et al., 2018). A gaseificação de produtos secundários (alcanos, carvão e cinzas) também tem um potencial significativo sob a abordagem de biorrefinaria (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019).

2.10 Biorrefinaria

O conceito de biorrefinaria tem sido investigado nos últimos anos a fim de fazer uma escolha para mudar de uma economia fóssil para uma bioeconomia e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (BRESSANIN et al., 2021).

Uma biorrefinaria é uma rede de instalações onde processos e unidades de conversão de biomassa são integrados para produzir biocombustíveis, energia e produtos valiosos a partir da biomassa (MONCADA et al., 2016). Os produtos dos sistemas de biorrefinaria podem ser agrupados em duas categorias: produtos materiais e produtos energéticos (GRILLO et al., 2014). Os principais produtos energéticos são: biocombustíveis gasosos (biogás, syngas, hidrogênio, biometano), biocombustíveis sólidos (pellets, lignina e carvão vegetal), biocombustíveis líquidos (bioetanol, biodiesel, biobutanol, bio-óleo). Os principais produtos químicos e materiais são: produtos químicos (produtos químicos finos, componentes básicos, produtos químicos a granel), ácidos orgânicos (succínico, lático e outros), polímeros e resinas, biomateriais (painéis à base de madeira, polpa, papel, celulose), alimentos e fertilizantes.

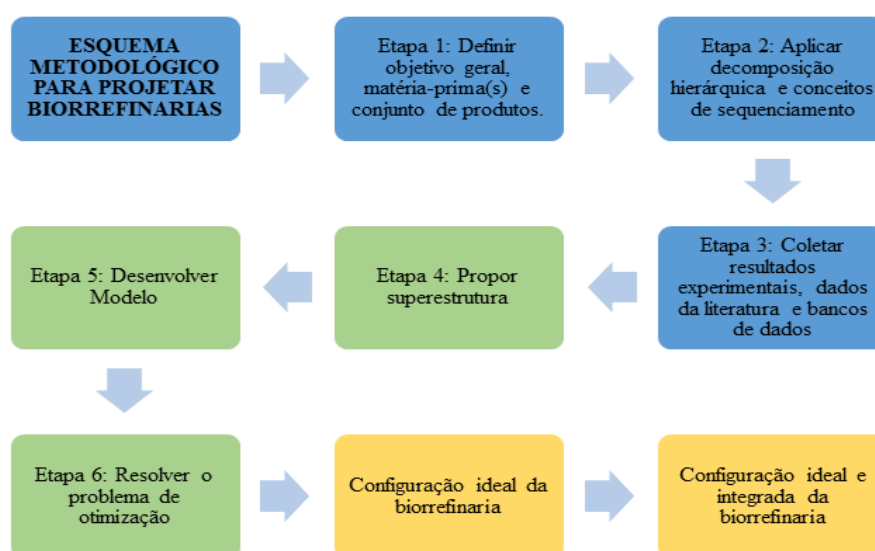
Ao produzir múltiplos produtos, as biorrefinarias podem maximizar o valor da matéria-prima da biomassa e evitar perda de recursos e impactos ambientais (FERREIRA; GOUVEIA, 2020). Um modelo de biorrefinaria é necessário diante do consumo de energia e da globalização, portanto, tal modelo deve ser sustentável e econômico para abordar a segurança energética e a mudança climática (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019).

As biorrefinarias representam um protótipo de uma tecnologia nova e inovadora para a valorização de múltiplos produtos de uma única matéria-prima de biomassa (THOMASSEN;

VAN DAEL; VAN PASSEL, 2018). Culturas como arroz, cana-de-açúcar, café, entre outras, têm potencial para gerar quantidades significativas de resíduos agroindustriais que podem ser o recurso renovável para obtenção de bioprodutos e bioenergia (ARISTIZÁBAL; CARDONA; MARTÍN, 2019). As microalgas como matéria prima, são adequadas para ser insumos de biorrefinarias devido à sua capacidade de produzir vários produtos além de combustíveis, mas seu principal inconveniente na produção de biocombustíveis utilizando microalgas é o alto custo de processamento, portanto, a biorrefinaria de microalgas representa uma oportunidade atraente para gerar receita produzindo vários produtos valiosos (SIVARAMAKRISHNAN; INCHAROENSAKDI, 2021).

Três abordagens diferentes são usadas para o projeto e a análise da biorrefinaria: projeto conceitual, otimização e o método de estágio inicial. Na abordagem de otimização, uma série de modelos é considerada para gerar uma superestrutura de rotas e produtos a serem produzidos pela transformação da biomassa. Essa abordagem permite que a configuração ideal seja selecionada pela avaliação de diferentes funções objetivo de otimização (ARISTIZÁBAL; CARDONA; MARTÍN, 2019). A Figura 6 mostra a explicação detalhada do projeto das biorrefinarias.

Figura 11 - Metodologia genérica para o projeto de biorrefinarias.



Fonte: Adoptado pelo autor (ARISTIZÁBAL MARULANDA; CARDONA; MARTÍN, 2019)

2.10.1 Programação matemática e otimização de biorrefinaria

Devido aos desafios atuais das mudanças climáticas, é necessário desenvolver metodologias e ferramentas que gerem uma cadeia de suprimentos ótima para uma biorrefinaria onde sejam incluídos aspectos de sustentabilidade, economia e o contexto

territorial do projeto (ESPINOZA et al., 2019). Para melhorar a economia de um processo de biorrefinaria, recomenda-se combinar a produção de energia com a produção de produtos de valor agregado (KHOO et al., 2019).

A programação matemática baseada em superestrutura representa uma abordagem de otimização baseada em um diagrama de fluxo ótimo e sua condição operacional baseada em uma função objetivo definida (RHEE et al., 2021). Um problema de otimização visa determinar os valores das variáveis de decisão que minimizam ou maximizam a função objetivo, garantindo que o modelo funcione dentro dos limites impostos pelas restrições (GROSSMANN; CABALLERO; YEOMANS, 2000).

Para que um processo seja sustentável e energeticamente eficiente, os resíduos oriundos de um sistema de produção de bioenergia devem ser reduzidos, reciclados e reaproveitados (MISHRA; ROY; MOHANTY, 2019). Fazer quaisquer melhorias nos processos envolvidos em uma biorrefinaria depende de uma compreensão completa das operações existentes, portanto, antes de considerar a adição de novos processos e fluxos de produtos, é útil primeiro otimizar as tecnologias de pré-tratamento, conversão e purificação de produtos existentes de biomassa (HOLM-NIELSEN; EHIMEN, 2014). A implementação de biorrefinarias deve ser apoiada por logística, infraestrutura existente, cadeias de suprimentos de matéria-prima e questões socioeconômicas (SOLARTE-TORO et al., 2022). As diferentes combinações de rotas de biorrefinaria, desde a matéria-prima até os produtos, podem ser organizadas de acordo com os diferentes tipos de matéria-prima, tecnologias de conversão e produtos obtidos. A seleção da rota mais adequada depende de vários aspectos: políticos, econômicos, sociais e ambientais (GRILLO et al., 2014).

As rotas de otimização podem melhorar a eficiência e o desempenho geral do produto em processos de conversão e pré-tratamento de biorrefinarias existentes. A integração de sistemas de biorrefinaria com fontes de energia renovável tem a capacidade de melhorar o balanço energético e de dióxido de carbono da produção de biocombustíveis e produtos químicos (SUBHADRA, 2010). A recuperação simultânea de componentes como lipídios, carboidratos e proteínas pode ser integrada para a valorização completa da biomassa (SANKARAN et al., 2018). Na abordagem de otimização, uma série de modelos são considerados para gerar uma superestrutura de rotas e produtos a serem produzidos pela transformação da biomassa. Essa abordagem permite a seleção da configuração ótima avaliando diferentes funções objetivo de otimização (ARISTIZÁBAL; CARDONA; MARTÍN, 2019).

A otimização pode auxiliar o bioprocessamento na avaliação da rentabilidade das rotas de transformação e portfólios de produtos. O principal objetivo econômico é a rentabilidade. E isso tem sido buscado reduzindo custos e aumentando receitas (ESPINOZA et al., 2017). A otimização é desenvolvida para maximizar o rendimento ou o potencial econômico dependente de limitações como modelos de processo, distribuição de espécies e fluxos no que diz respeito à tecnologias de conversão e dados tecnoeconômicos.

Os modelos de programação linear inteira mista (MILP) são uma estrutura de otimização predominante, pois esse tipo de programação apresenta um método fácil de resolver problemas grandes e complexos (KANTOR et al., 2020). A representação matemática de um modelo de programação linear inteira mista é dada pelas Equações (1), (2), (3):

$$\max cx + hy \quad (1)$$

$$Ax + Gy \leq b \quad (2)$$

$$x \in R^+, y \in Z^+ \quad (3)$$

Onde: c é um vetor de linha n -dimensional, h é um vetor de linha p -dimensional, A é uma matriz $m \times n$, x é um vetor de coluna n -dimensional, G é uma matriz $m \times p$, y é um vetor de coluna p -dimensional, b é um vetor de coluna m -dimensional.

Esta representação matemática tem as seguintes características (NEMHAUSER; WOLSEY, 1999)

- As limitações do problema são representadas por equações lineares e desigualdades;
- Ela tem como função objetivo uma equação linear que deve ser minimizada ou maximizada;
- Ela usa variáveis de decisão inteiras, contínuas e/ou binárias;
- Cada variável tem um domínio de valores que pode ou não ser limitado.

Na representação matemática, a Equação 3 define os valores possíveis que as variáveis de decisão podem assumir. Este conjunto de valores possíveis é chamado de domínio da variável de decisão.

As constantes c , h , A , G e b são chamadas de parâmetros. Os valores destas constantes são obtidos a partir de informações do problema real.

As variáveis x e y do modelo de programação linear inteira mista são chamadas variáveis de decisão, cujos valores devem estar dentro do respectivo domínio definido no problema.

A função $cx + hy$ é chamada de função objetivo, e é através desta função que é possível otimizar o problema. A função objetivo é o que se deseja minimizar ou maximizar no problema em questão.

As inequações Ax e $Gy \leq$ representam as restrições do problema, e é a partir dessas equações ou inequações que as variáveis de decisão abordam todas as características do problema. Elas são usadas para delimitar o problema de modo que o problema tenha uma solução.

2.10.2 Estudos de caso

Muitos autores aplicaram a metodologia de otimização ao projeto de biorrefinarias, por exemplo:

Giarola; Zamboni; Bezzo (2011), apresentaram um modelo de programação linear inteira mista (MILP) para otimizar o desempenho ambiental e financeiro da oferta de bioetanol. O objetivo dos autores foi determinar a configuração do sistema que maximiza a rentabilidade financeira enquanto minimiza as emissões de GEE.

No mesmo ano, Kim et al., (2011), maximizaram a rentabilidade de uma rede de cadeia de suprimentos de biomassa ao projetar o modelo MILP sob condições incertas. A técnica de simulação de Monte Carlo também foi utilizada em seu estudo para realizar a análise de sensibilidade do modelo.

Duarte; Sarache; Costa (2014), propuseram um modelo de otimização usando uma formulação MILP para o projeto e configuração de processos da cadeia de suprimentos para localizar plantas de bioetanol de segunda geração em vários departamentos da Colômbia e usando resíduo de café como matéria-prima.

Cucek et al., (2014) elaboraram um modelo geral de programação linear inteira mista (MILP) de múltiplos períodos para a síntese de redes de abastecimento de biorrefinarias em nível continental. Os resultados mostram que as algas são matérias-primas particularmente promissoras para a produção de biocombustíveis capazes de substituir economicamente mais de 10% dos combustíveis fósseis para transporte na União Europeia.

Santibáñez-Aguilar et al. (2014), propuseram um MILP multiobjetivo e multiperíodo para projetar e planejar biorrefinarias sustentáveis de primeira e segunda geração considerando critérios econômicos, ambientais e sociais.

Duarte; Sarache; Costa (2016), desenvolveram um modelo de programação matemática para a cadeia produtiva de biocombustíveis na Colômbia a partir do resíduo do café como matéria-prima. Nesse modelo, questões ambientais e econômicas são investigadas.

Ng et al., (2018), apresentaram uma estrutura integrada para dimensionar cadeias de abastecimento de biocombustíveis, considerando a disponibilidade de matéria prima e aspectos relacionados ao seu transporte. Eles integraram um modelo (MILP) com um método de Sistemas de Informação Geográfica (GIS) para determinar o número, a capacidade e a localização ideais das instalações, assim como os perfis de produção, inventário e distribuição de todas as cadeias de abastecimento.

Bairamzadeh, Saidi-Mehrabad, Pishvaei (2018), desenvolveram um modelo de programação linear inteira mista (MILP) para orientar a tomada de decisão sobre aspectos de uma cadeia de abastecimento de bioetanol lignocelulósico, que está sujeita a diferentes alternativas de incerteza.

Saadati; Hosseini-zhadel, (2019), propuseram um modelo de programação linear inteira mista multiobjetivo para localizar as instalações centrais na rede da cadeia de abastecimento de bioetanol baseado em bagaço de beterraba e cana-de-açúcar. A metodologia determina o número de locais, a capacidade das instalações e o modo de transporte. Os resultados mostram que apenas 67% da demanda de bioetanol é atendida devido à falta de matéria-prima.

Arabi; Yaghoubi; Tajik (2019), propuseram um modelo MILP de múltiplos períodos que minimiza os custos totais para projetar uma rede de cadeia de suprimentos para biobutanol de algas; além disso, eles aplicaram um método de programação difusa para lidar com a quantidade de incertezas de colheita e secagem de algas.

Macowski et al., (2020), formularam um problema de otimização de bi-objetivo com uma formulação MILP para otimizar a cadeia de suprimentos (SC) brasileira de açúcar e bioetanol, usando a cana-de-açúcar como matéria-prima para encontrar soluções, equilibrar ganhos econômicos e dano ambiental. Os resultados mostraram que as configurações obtidas variam em função do cenário avaliado e que as tecnologias designadas são condizentes com maior rentabilidade ou desempenho ecológico.

Zerafati, (2021), desenvolveu um modelo matemático determinístico de programação linear inteira mista (MILP) para um período de cinco anos com base em critérios de impacto econômico e ambiental. O modelo proposto é avaliado por meio de um estudo de caso no Irã com o objetivo de maximizar o lucro e minimizar o consumo de combustível fóssil ao longo da cadeia de suprimentos. Os resultados mostraram os locais para o cultivo de microalgas, a tecnologia necessária e o modo de transporte em cada etapa da cadeia de suprimentos.

Machin; Mele (2022), propuseram um modelo de programação linear inteira mista (MILP) baseado na Argentina que busca minimizar o custo total de uma rede de instâncias de processamento, transporte e armazenamento onde estão incluídos diferentes bioprodutos e tecnologias de conversão. Os resultados são a configuração ótima da cadeia de suprimentos para diferentes valores de demanda e as tecnologias que operam na biorrefinaria.

3 CONCLUSÃO

As tendências globais se concentram no uso da bioenergia devido aos benefícios ambientais, portanto, associar o cultivo de microalgas ao tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar se apresenta como uma alternativa interessante para o desenvolvimento tecnológico e comercial, pois dois objetivos podem ser alcançados em um único bioprocessamento: o tratamento e a valorização dessa água residual e a produção de biomassa de microalgas para a produção de bioenergia, biocombustíveis e produtos de valor agregado.

As microalgas podem ser cultivadas em várias condições de cultivo e, para obter uma produção economicamente viável de microalgas para a produção de biocombustível, é importante explorar o potencial dos produtos da biomassa de microalgas por meio de uma infraestrutura de biorrefinaria. O conceito de biorrefinaria maximiza o valor dos produtos do sistema e, portanto, aumenta a lucratividade.

A localização das biorrefinarias é uma decisão estratégica de alto impacto e de importância vital em vista da crescente demanda por biocombustíveis. A incorporação de modelos matemáticos e a integração de processos permitem o projeto de cadeias de suprimentos para a tomada de decisões em que os aspectos econômicos e ambientais são levados em consideração.

REFERÊNCIAS

- ALIYU, A.; LEE, J.G.M.; HARVEY A.P. Microalgae for biofuels via thermochemical conversion processes: A review of cultivation, harvesting and drying processes, and the associated opportunities for integrated production. **Bioresource Technology Reports**, v. 14, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100676>.
- ANDERSEN, R.A. Algal Culturing Techniques. Elsevier Academic Press, 2005.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: www.aneel.gov.br.
- ARABI, M., YAGHOUBI, S., TAJIK, J. A mathematical model for microalgae-based biobutanol supply chain network design under harvesting and drying uncertainties. **Energy**, v. 179, p. 1004–1016, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.219>
- ARIZA, Dayanis et al. Evaluación de producción de biogás y reducción de carga orgánica de vinazas mediante digestión anaerobia. **Revista Colombiana de Biotecnología**, v.21, n.2, p.118 – 130, 2019. DOI: 10.15446/rev.colomb.biote.v21n2.79555.
- ARISTIZÁBAL-MARULANDA, Valentina; CARDONA, Carlos. Methods for designing and assessing biorefineries: **Review, Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 2018. DOI: 10.1002/bbb.
- ARISTIZÁBAL-MARULANDA, Valentina; CARDONA, Carlos; MARTÍN, Mariano. An integral methodological approach for biorefineries design: Study case of Colombian coffee cut-stems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 126, p. 35 -53, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.03.038>
- ARUN, Jayaseelan et al. Sustainable and eco-friendly approach for phosphorus recovery from wastewater by hydrothermally carbonized microalgae: Study on spent bio-char as fertilizer. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101567>.
- ASLAM, Ambreen et al. Biorefinery of microalgae for nonfuel products. **Microalgae Cultivation for Biofuels Production**, p. 197–209, 2019.
- ASOCAÑA. Sector Agroindustrial De La Caña. Disponível em: <https://www.asocana.org/publico/info.aspx?Cid=215#:~:text=El%20sector%20agroindustrial%20de%20la,Caldas%2C%20Quind%2C%20Do%20y%20Meta>). Acesso em: 6 jul. 2023.
- AZMAH, Siti et al. A review on third generation bioethanol feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 756–769, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.064>.
- BAIRAMZADEH, S.; SAIDI-MEHRABAD, M.; PISHVAEE, M. S. Modelling different types of uncertainty in biofuel supply network design and planning: A robust optimization approach. **Renewable Energy**, v. 116, p. 500–517, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.020>.
- BALAJI PRASATH, Barathan et al. Modeling and optimization of the effect of abiotic stressors on the productivity of the biomass, chlorophyll and lutein in microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 5, p. 100163, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100163>.

- BANERJEE, Sanjukta; RAY, Ayusmita; DAS, Debabrata. Optimization of *Chlamydomonas reinhardtii* cultivation with simultaneous CO₂ sequestration and biofuels production in a biorefinery framework. **Science of the Total Environment**, v. 762, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143080>.
- BARROS Ana et al. Harvesting techniques applied to microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1489 – 1500, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.037>.
- BARSANTI, L.; GUALTIERI, P. Algae – Anatomy, biochemistry, and biotechnology. Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2006.
- BECKER, E. W. Microalgae: Biotechnology and Microbiology. Cambridge University Press, p. 293, 1994.
- BEZERRA, T.L; RAGAUSKAS, A.J. A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, 2016. <https://doi.org/10.1002/bbb.1662>.
- BHATIA, Shashi Kant et al. Wastewater based microalgal biorefinery for bioenergy production: Progress and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 751, p. 141599, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141599>.
- BHATTACHARYA, Munna; GOSWAMI, Saswata. Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101580>.
- BETTANI, S.R. et al. Sugarcane Vinasse and Microalgal Biomass in the Production of Pectin Particles as an Alternative Soil Fertilizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 322 – 330, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.041>.
- BRENNAN, Liam; OWENDE, Philip. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557–577, 2010.
- BRESSANIN, Jéssica Marcon et al. Multiobjective optimization of economic and environmental performance of Fischer-Tropsch biofuels production integrated to sugarcane biorefineries. **Industrial Crops and Products**, v. 170, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113810>.
- BRIENZO, M.; CARVALHO, A. F. A.; DE FIGUEIREDO, F. C.; DE OLIVA NETO, P. Sugarcane bagasse hemicellulose properties, extraction technologies and xylooligosaccharides production. In: RILEY, G. L. (Ed.). Food waste: practices, management and challenges. New York: **Nova Science Publishers**, 2016. Chap. 8, p. 155-188.
- CALIXTO, C. D. et al. Biochemical compositions and fatty acid profiles in four species of microalgae cultivated on household sewage and agro-industrial residues. **Bioresource Technology**, v.221, p.438–446, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.066>.
- CANDIDO, Camila; LOMBARDI Ana Teresa. The physiology of *Chlorella vulgaris* grown in conventional and biodigested treated vinasses. **Algal Research**, v. 30, p. 79 – 85, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.01.005>.
- CARTAS, L. C. Isolamento e cultivo de microalgas em resíduo líquido do processamento da mandioca: manípueira. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia: Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia), Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2018.

CENICAÑA. Los dulces beneficios de la caña. Disponível em: <https://procana.org/site/wp-content/uploads/2022/07/Articulo-Los-dulces-beneficios-de-la-cana.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2023.

CEYLAN, Selim; KAZAN, Dilek. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 1–5, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.081>.

CHAMKALANI, A et al. A critical review on life cycle analysis of algae biodiesel: current challenges and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110143>.

CHAUDRY, Sofia; BAHRI Parisa; MOHEIMANI Navid R. Pathways of processing of wet microalgae for liquid fuel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1240–1250, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.005>.

CHEN C. et al. Challenges in biogas production from anaerobic membrane Bioreactors. **Renewable Energy**, p. 1 – 15, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.095>

CHEW, Kit Wayne et al. Microalgae biorefinery: High value products perspectives. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 53–62, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.006>.

CHOO, Min-Yee. Chapter 10 - Conversion of Microalgae Biomass to Biofuels, **Microalgae Cultivation for Biofuels Production**, Academic Press, p. 149 – 161, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00010-2>.

COLLET, Pierre et al. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 207–214, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.154>.

ČUČEK, L. et al. Multi-period synthesis of optimally integrated biomass and bioenergy supply network. **Computers and Chemical Engineering**, v. 66, p. 57 – 70, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.02.020>.

CUEVAS-CASTILLO, Gabriela A et al. Advances on the processing of microalgal biomass for energy-driven biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 125, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109606>.

DAS, Pritam; CHANDRAMOHAN, V. P.; MATHIMANI, Thangavel; PUGAZHENDHI, Arivalagan. A comprehensive review on the factors affecting thermochemical conversion efficiency of algal biomass to energy. **Science of the Total Environment**, v. 766, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144213>.

DE SIQUEIRA, Jackeline et al. Hydrothermal carbonization of microalgae biomass produced in agro-industrial effluent: Products, characterization and applications. **Science of the Total Environment**, v. 768, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144480>.

DEMEY Hary et al. Hydrogen Production by Catalytic Supercritical Water Gasification of Black Liquor-Based Wastewater. **Energies**, v. 16, p. 3343, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16083343>

DEMIRBAS, A. Use of Algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 2738 – 2749, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.010>.

- DICKSON, Rofice; LIU, J. Jay. A strategy for advanced biofuel production and emission utilization from macroalgal biorefinery using superstructure optimization. **Energy**, v. 221, 2021. DOI: 10.1016/j.energy.2021.119883.
- DOS SANTOS, Raquel Rezende et al. Cultivation of *Spirulina maxima* in medium supplemented with sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 38 - 48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.077>.
- DUARTE, Alexandra; SARACHE, William; COSTA Yasel. A facility-location model for biofuel plants: Applications in the Colombian context. **Energy**, v. 72, p. 476 -483, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.069>.
- DUARTE, Alexandra; SARACHE, William; COSTA, Yasel. Biofuel supply chain design from Coffee Cut Stem under environmental analysis. **Energy**, v. 100, p. 321 – 331, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.076>.
- ENGIN, I.K. et al. Evaluation of heterotrophic and mixotrophic cultivation of novel *Micractinium* sp. ME05 on vinasse and its scale up for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.251, p.128–134, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.023>.
- ESPAÑA-GAMBOA, E. et al. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v.29, n.12, p.1235 – 1250, 2011. DOI: 10.1177/0734242X10387313.
- ESPINOZA, A.T et al. Key challenges and requirements for sustainable and industrialized biorefinery supply chain design and management: A bibliographic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 350-359, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.084>
- FASAHATI, Peyman; WU, Wenzhao; MARAVELIAS, Christos T. Process synthesis and economic analysis of cyanobacteria biorefineries: A superstructure-based approach. **Applied Energy**, v. 253, n. July, p. 113625, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113625>.
- FAZAL, Tahir et al. Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3107–3126, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.029>.
- FERNANDES, E. et al. Sugar and ethanol production process from sugarcane. In: MURPHY R. Sugarcane: production systems, uses and economic importance. Nova Iorque: **Nova Science Publishers**, p. 193-216, 2017.
- FERREIRA, Alice; GOUVEIA, Luisa. Microalgal biorefineries. Elsevier Inc., 2020. ISBN: 9780128185360. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818536-0.00028-2>.
- FRANCO, A. L. C. et al. Biodiesel de microalgas: avanços e desafios. **Química Nova**, v.36, p.437-448, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300015>.
- FUESS, L.T., ZAIAT, M., 2018. Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogas applications. **Process Safety and Environmental Protection**, v.115, p. 27-37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.007>.
- GAUTAM, Aparna. Dry route process and wet route process for algal biodiesel production: A review of techno-economical aspects. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 174, p. 365 – 385, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.018>.

- GERARDO, Michael L. et al. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. **Algal Research**, v. 11, p. 248–262, 2015. ISSN: 22119264. DOI: 10.1016/j.algal.2015.06.019.
- GIAROLA, S.; ZAMBONI, A.; BEZZO, F. Spatially explicit multi-objective optimisation for design and planning of hybrid first and second generation biorefineries. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, p. 1782–1797, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.020>
- GONÇALVES, Ana; PIRES, José; SIMÕES, Manuel. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. **Algal Research**, v. 24, p. 403 – 415, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.008>.
- GROSSMANN, Ignacio E.; CABALLERO, Jose Antonio; YEOMANS, Hector. Mathematical Programming Approaches to the Synthesis of Chemical Process Systems. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 407–426, 2000.
- HABIBI, Farhad; ASADI, Ehsan; SADJADI, Seyed Jafar. A location-inventory-routing optimization model for cost effective design of microalgae biofuel distribution system: A case study in Iran. **Energy Strategy Reviews**, v. 22, p. 82–93, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2018.08.006>.
- HE, Zhixia et al. Synergistic effect of hydrothermal Co-liquefaction of *Spirulina platensis* and Lignin: Optimization of operating parameters by response surface methodology. **Energy**, v. 201, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117550>.
- HERNÁNDEZ-SALAS, J. M.; VILLA-RAMÍREZ, M. S.; VELOZ-RENDÓ, N. J. S.; RIVERA-HERNÁNDEZ, K. N.; GONZÁLEZ-CÉSAR, R. A.; PLASCENCIA-ESPINOSA, M. A.; TREJO-ESTRADA, S. R. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1238-1245, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.062>.
- HOLM-NIELSEN, J.B; EHIMEN, E.A. Chapter 4 - Biorefinery plant design, engineering and process optimisation. Keith Waldron, *Advances in Biorefineries*, Woodhead Publishing, p. 89 -111, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.1.89>.
- JANKOWSKA, E.; SAHU, A. K.; OLESKOWICZPOPIEL, P. Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 692 – 709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.045>.
- JENA, Umakanta; DAS, K. C.; KASTNER, J. R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6221–6229, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.057>.
- KANTOR, Ivan; ROBINEAU, Jean Loup; BÜTÜN, Hür; MARÉCHAL, François. A Mixed-Integer Linear Programming Formulation for Optimizing Multi-Scale Material and Energy Integration. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, n. April, 2020. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00049.
- KARPAGAMA, R.; JAWAHARRAJ, K.; GNANAMC, R. Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade approach for sustainable bioenergy. **Science of the Total Environment**, v. 766, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144236.

- KHOO, Choon Gek et al. Algae biorefinery: Review on a broad spectrum of downstream processes and products. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121964, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121964>.
- KIM, J. et al. Design of biomass processing network for biofuel production using an MILP model. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 853 – 871, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.11.008>.
- KUMAR, A.; ERGAS, S.; YUAN, X.; SAHU, A.; ZHANG, Q.; DEWULF, J.; MALCATA, F. X.; LANGENHOVE, H. V. Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. **Trends in Biotechnology**. v. 28, p. 371-380, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.04.004>.
- KUMAR, Myla Sunil; BUDDOLLA, Viswanath. Future prospects of biodiesel production by microalgae: A short review. Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816328-3.00012-X>.
- KUMAR, D.; SINGH, B. Algal biorefinery: An integrated approach for sustainable biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 131, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105398>.
- LEITE, Luan de Souza; DOS SANTOS, Priscila Ribeiro; DANIEL, Luiz Antonio. Microalgae harvesting from wastewater by pH modulation and flotation: Assessing and optimizing operational parameters. **Journal of Environmental Management**, v. 254, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109825>.
- LIU Huihui et al. Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content. **Fuel**, v. 249, p. 441 – 448, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.004>.
- LOURENÇO S. O. Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações. Editora Rima, São Carlos, SP, p. 588, 2006.
- MACHIN, Lucas Maximiliano; MELE, Fernando. Optimal Design of Sugar-Cane-Based Biorefinery Networks in Argentina. **ACS Sustainable Chemical Engineering**, v. 10, n. 24, p. 7916–7928, 2022. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00921>.
- MACOWSKI, D. H. et al. Multi-Objective Optimization of the Brazilian Industrial Sugarcane Scenario: A Profitable and Ecological Approach. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 22, p. 591– 611, 2020. DOI: 10.1007/s10098-019-01802-0.
- MAGALHÃES JR, A. I.; DE CARVALHO, J. C.; DE MELO PEREIRA, G. V.; KARP, S. G.; CÂMARA, M. C.; MEDINA, J. D. C.; SOCCOL, C. R. Lignocellulosic biomass from agro-industrial residues in South America: current developments and perspectives. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 6, p. 1505-1519, 2019. <https://doi.org/10.1002/bbb.2048>
- MARAFON A. D. et al. Chapter 10 - Use of sugarcane vinasse to biogas, bioenergy, and biofertilizer production. Sugarcane Biorefinery, Technology and Perspectives, Academic Press, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00010-X>.
- MARKOU, Giorgios. Methane production through anaerobic digestion of residual microalgal biomass after the extraction of valuable compounds. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 419 – 426, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00703-3>.

- MARQUES, S. S. I. et al. Growth of *Chlorella vulgaris* on Sugarcane Vinasse: The Effect of Anaerobic Digestion Pretreatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.171, n.8, p.1933–1943, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0481-y>.
- MARTINEZ-HERNANDEZ, E.; AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; SADHUKHAN, J.; ANELL, J. A. Sugarcane bagasse valorization strategies for bioethanol and energy production. **Sugarcane: Technology and Research**, Intech, p.71-86, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.72237
- MATA Teresa M.; MARTINS António A.; CAETANO Nidia. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217 – 232, 2010 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>.
- MATHIMANI, Thangavel et al. Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1053–1064, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.096.
- MENEGAZZO, M. L.; FONSECA, G. G. Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 87 -107, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.064>.
- MENON, V; RAO, Mala. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522 – 550, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>.
- MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. **Journal of Biotechnology**, v.110, p.85-93, 2004. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.01.013.
- MISHRA Sanjeev; ROYA Madonna; MOHANTYA Kaustubha. Microalgal bioenergy production under zero-waste biorefinery approach: Recent advances and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122008>.
- MONCADA, Jonathan; TAMAYO, Johnny A.; CARDONA, Carlos A. Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery. **Chemical Engineering Science**, v. 118, p. 126–140, 2014. DOI: 10.1016/j.ces.2014.07.035.
- MONCADA, Jonathan; ARISTIZÁBAL, Valentina; CARDONA, Carlos A. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 122–134, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.06.009>.
- MORAES, Bruna; ZAIAT Marcelo; BONOMI Antonio. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.44, p.888 – 903, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>.
- MORAIS, M.G.; COSTA, J.A.V. Bioprocessos para remoção de dióxido de carbono e óxido de nitrogênio por microalgas visando a utilização de gases gerados durante a combustão do carvão. **Química Nova**. v.31 n.5 p. 1038-1042, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500017>.
- MORALES-CONTRERAS, Blanca E. et al. Hydrothermal systems to obtain high value-added compounds from macroalgae for bioeconomy and biorefineries. **Bioresource Technology**, v. 343, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126017>

- MORENO-GARCIA, L.; ADJALLÉ, K.; BARNABÉ, S.; RAGHAVAN, G. S. V. Microalgae biomass production for a biorefinery system: Recent advances and the way towards sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 493–506, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.024.
- MOSHOOD, Taofeeq D.; NAWANIR, Gusman; MAHMUD, Fatimah. Microalgae biofuels production: A systematic review on socioeconomic prospects of microalgae biofuels and policy implications. **Environmental Challenges**, v. 5, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100207>.
- MUÑOZ, Robinson et al. Preliminary biorefinery process proposal for protein and biofuels recovery from microalgae. **Fuel**, v. 150, p. 425–433, 2015. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.004.
- NAKASHIMA, R.N.; OLIVERIRA, S. Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives: Concentration, anaerobic digestion and fertirrigation. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1969 – 1978, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.124>.
- NEMHAUSER, George L.; WOLSEY, Laurence A. Integer and Combinatorial Optimization. **The Journal of the Operational Research Society**, v. 41, n. 2, p. 784, 1999. ISSN: 01605682. DOI: 10.2307/2583737.
- NG, R. T. et al. Integrated framework for designing spatially explicit biofuel supply chains. **Applied Energy**, v. 216, p. 116-131, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.077>.
- OLGUÍN, E. et al. Anaerobic digestates from vinasse promote growth and lipid enrichment in *Neochloris oleoabundans* cultures. **Journal of Applied Phycology**, v. 27, p. 1813–1822, 2015. DOI 10.1007/s10811-015-0540-6.
- OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio. XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia. Rio Branco, 2008.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 74, n. 1, p. 69-80, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00142-X)
- PATEL, Anil Kumar et al. Mixotrophic biorefinery: A promising algal platform for sustainable biofuels and high value coproducts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, 2021. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111669.
- PINEDO, J. et al. Microalgae biorefinery alternatives and hazard evaluation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 117–125, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.10.039.
- PRAGYA, Namita; PANDEY, Krishan K.; SAHOO, P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 159–171, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.034>.
- PROCAÑA. Agroindustria de la caña de azúcar. Disponível em: <https://procana.org/site/wp-content/uploads/2022/03/2022-03-08-Presentacion-del-sector.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2023.
- QUINTERO-DALLOS, V. et al. Vinasse as a Sustainable Medium for the Production of *Chlorella vulgaris* UTEX 1803. **Water**, v.11, n.8, p.14, 2019. <https://doi.org/10.3390/w11081526>.

- RAHIMI, Vajiheh; SHAFIEI, Marzieh. Techno-economic assessment of a biorefinery based on low-impact energy crops: A step towards commercial production of biodiesel, biogas, and heat. **Energy Conversion and Management**, v. 183, p. 698–707, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.020>.
- RAHEEM Abdul et al. Catalytic gasification of algal biomass for hydrogen-rich gas production: Parametric optimization via central composite design. **Energy Conversion and Management**, v. 158, p. 135 – 145, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.041>.
- RANGANATHAN Panneerselvam; SAVITHRIB Sivaraman. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 256–265, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.087>.
- RAJENDRAN, Karthik; MURTHY, Ganti S. Techno-economic and life cycle assessments of anaerobic digestion – A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101207>.
- REZA TALAGHAT, Mohammad; MOKHTARI, Shahin; SAADAT, Mohammad. Modeling and optimization of biodiesel production from microalgae in a batch reactor. **Fuel**, v. 280, 2020. ISSN: 00162361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118578>.
- REHMAN, Zia Ur; ANAL, Anil Kumar. Enhanced lipid and starch productivity of microalga (*Chlorococum* sp. TISTR 8583) with nitrogen limitation following effective pretreatments for biofuel production. **Biotechnology Reports**, v. 21, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00298>.
- RHEE, Gahee; LIM, Juin Yau; HWANGBO, Soonho; YOO, Chang Kyoo. Evaluation of an integrated microalgae-based biorefinery process and energy-recovery system from livestock manure using a superstructure model. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125325>.
- RIZWAN M.; LEE J.; GANI R. Optimal processing pathway for the production of biodiesel from microalgal biomass: A superstructure based approach. **Computers and Chemical Engineering**, v.58, p. 305–314, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.08.002>.
- RIZWAN, Muhammad; LEE, Jay H.; GANI, Rafiqul. Optimal processing pathway for the production of biodiesel from microalgal biomass: A superstructure based approach. **Computers and Chemical Engineering**, v. 58, p. 305–314, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.08.002>.
- RYU, Hoyoung; CHO, Hoon; PARK, Eunhye; HAN, Jong In. Modeling of forward osmosis for microalgae harvesting. **Journal of Membrane Science**, v. 642, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119910>.
- SAADATI, Mahdi; HOSSEININEZHAD Seyed Javad. Designing a hub location model in a bagasse-based bioethanol supply chain network in Iran (case study: Iran sugar industry). **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 238 – 256. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.013>.
- SALAMA, E. S. et al. Recent progress in microalgal biomass production coupled with wastewater treatment for biofuel generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1189-1211, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.091>.

SANKARAN, Revathy; SHOW, Pau L.; NAGARAJAN, Dillirani; CHANG, Jo Shu. Exploitation and biorefinery of microalgae. Elsevier B.V., 2018. ISBN: 9780444639929. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00019-7>.

SANTIBAÑEZ-AGUILAR J.E et al. Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives. **Journal of cleaner production**, v. 65, p. 270-294, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.004>.

SANTOS, L. A. et al. Potencial energético da biomassa de cana-de-açúcar em uma usina sucroenergética. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 14, n. 2, p. 1101-1108, 2016. <http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v14i2.3027>.

SCHLESINGER, Ami et al. Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 5, p. 1023–1030, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.011>.

SEREJO Mayara et al. Chlorella vulgaris growth on anaerobically digested sugarcane vinasse: influence of turbidity. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, 2021. DOI 10.1590/0001-3765202120190084.

SEYED HOSSEINI, Nekoo; SHANG, Helen; SCOTT, John Ashley. Optimization of microalgae-sourced lipids production for biodiesel in a top-lit gas-lift bioreactor using response surface methodology. **Energy**, v. 146, p. 47–56, 2018. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2017.08.085.

SINGH, Bhaskar; GULDHE, Abhishek; RAWAT, Ismail; BUX, Faizal. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 216–245, 2014. ISSN: 13640321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.067>.

SIVARAMAKRISHNAN, Ramachandran; INCHAROENSAKDI, Aran. Higher efficiency of microalgal biorefinery is achieved with integrated than one-way method. **Fuel**, v. 300, p. 120988, 2021. ISSN: 00162361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120988>.

SOLARTE-TORO Juan Camilo et al. Review of the impact of socio-economic conditions on the development and implementation of biorefineries. **Fuel**, v. 328, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125169>.

STARR, Katherine et al. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. **Waste Management**, v. 32, p. 991–999, 2012. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.016.

SUGANYA T. et al. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 909-941, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.11.026

SZYMANSKI, M. S. E.; BALBINOT, R.; NAGEL, W. Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. **Seminário: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 4, p. 901-912. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2010v31n4p901>.

TARHAN Seray Zora et al. Cultivation of green microalgae by recovering aqueous nutrients in hydrothermal carbonization process water of biomass wastes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101783>.

TIWARI, Onkar Nath et al. Strategies for improved production of phycobiliproteins (PBPs) by *Oscillatoria* sp. BTA170 and evaluation of its thermodynamic and kinetic stability. **Biochemical Engineering Journal**, v. 145, p. 153–161, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.02.016>.

THOMASSEN, Gwenny; VAN DAEL, Miet; VAN PASSEL, Steven. The potential of microalgae biorefineries in Belgium and India: An environmental techno-economic assessment. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 271–280, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.037>.

TOOR, S.S., ROSENDAHL, L., RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. **Energy** v. 36, p. 2328–2342, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>.

TORRES-FRANCO, A. et al. Current advances in microalgae-based treatment of high-strength wastewaters: challenges and opportunities to enhance wastewater treatment performance. **Reviews in Environmental Science and BioTechnology**, v. 20, p. 209–235, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09556-8>.

TREDICI, M. R. Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution. **Future Science**, v. 1, n. 1, p. 143 – 162, 2010.

<https://doi.org/10.4155/bfs.09.10>.

UMDU, Emin Selahattin et al. Optimization of microalgae panel bioreactor thermal transmission property for building façade applications. **Energy and Buildings**, v. 175, p. 113–120, 2018.

UMMALYMA, Sabeela Beevi; SAHOO, Dinabandhu; PANDEY, Ashok. Microalgal biorefineries for industrial products. **Microalgae Cultivation for Biofuels Production**, p. 187–195, 2019.

VANDAMME, Dries; FOUBERT, Imogen; MUYLAERT, Koenraad. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 233–239, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.12.005>.

VARGAS, Nelzy; FARENZENA, Marcelo; TRIERWEILER, Jorge. Growth of *Microalgae Scenedesmus* sp in Ethanol Vinasse. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 57, n.5, p. 630-635, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-8913201401791>.

VASCO – CORREA Juliana et al. Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, Environmental and techno-economic implications, and government policies. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1015–1026, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.004>.

VENTURA, Jey R. S. et al. Life cycle analyses of CO₂, energy, and cost for four different routes of microalgal bioenergy conversion. **Bioresource Technology**, v. 137, p. 302–310, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.104>.

VIEIRA G. E. G. et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 167–178, 2014. <http://old.liberato.com.br/index.php/revista/article/view/319>.

WANG, Shuang et al. Microalgae harvest influences the energy recovery: A case study on chemical flocculation of *Scenedesmus obliquus* for biodiesel and crude bio-oil production. **Bioresource Technology**, v. 286, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121371>.

WOJCIECHOWSKI, J.; STRAUBE, A.; CAVALCANTE, K. P.; MIRANDA, F. E. Isolamento e cultivo de microalgas. **Technical report**, n. September 2013, p. 85, 2013.

YANG Changyan et al. Pyrolysis of microalgae: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v.186, p. 53 -72, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.012>

YEN, Hong Wei et al. Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 166–174, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.099>.

YU, Nan; DIEU, Linus Tao Jie; HARVEY, Simon; LEE, Dong Yup. Optimization of process configuration and strain selection for microalgae-based biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 25–34, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.101>.

ZERAFATI Mohammad Ehsan et al. A Multi-objective MILP Model Proposed to Optimize a Supply Chain Network for Microalgae-based Biofuels and Co-products: A Case Study in Iran. **Research Square**, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-733880/v1>

ZHAN, J.; RONG, J.; WANG, Q. Mixotrophic cultivation, a preferable microalgae cultivation mode for biomass/bioenergy production, and bioremediation, advances and prospect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8505–8517, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.021>.

ZHANG, Yi et al. Optimization of enzymatic hydrolysis for effective lipid extraction from microalgae *Scenedesmus* sp. **Renewable Energy**, v. 125, p. 1049–1057, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2018.01.078.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

DESIGN OF SUGARCANE-MICROALGAE BIOREFINERIES USING A SUPERSTRUCTURE PROCESS MODELLING AND SUPPLY CHAIN OPTIMISATION STRATEGY: A CASE STUDY IN COLOMBIA

Jorge Eduardo Infante Cuan^a, Victor Fernandes Garcia^b, Adriano Viana Ensinas^a

^aFederal University of Lavras, Brazil

^bFederal University of ABC, Santo André, Brazil

Abstract

The search for renewable fuels has become an important issue due to the depletion of fossil fuels and climate change. Because of their potential to reduce greenhouse gas emissions, biofuels are considered an alternative for sustainable energy production. Several studies have developed supply chain models for biorefinery plants to produce biofuels from a variety of feedstocks. This paper develops a Mixed Integer Linear Programming (MILP) model for the design and configuration of the supply chain to support strategic decision making from its economic function. The model is applied to the supply chain for the production of biofuels and electricity in Colombia, using the potential of sugarcane as a feedstock. Six types of biorefineries were considered with the potential to produce bioethanol, electricity, bagasse pellets, SNG, green diesel, green gasoline, jet fuel and biochar. Four technologies of conversion of microalgae cultivated in vinasse were analysed, being biodigestion, supercritical water gasification, hydrothermal liquefaction and hydrothermal carbonisation. The MILP model was solved in LINGO software using a database library of process models. The results obtained by the model make it possible to identify the optimal design of service flows between Colombian regions with sugarcane production potential and cities with demand for biofuels and electricity. The use of sugarcane vinasse as a growth medium for microalgae production represents an alternative for the production of biofuels and value-added products, and microalgae represent a promising strategy for the treatment and valorisation of these effluents. Numerical results show that microalgae are more energy efficient than sugar cane in terms of land use. The demand for gasoline in Colombia can be met by bioethanol production from 10 biorefineries located in 5 regions studied. In addition, it is reported that the amount of diesel and jet fuel from microalgae can represent 9 and 16% of the national demand, respectively. Regarding the production of pellets, the results show that pelletised bagasse can be an alternative to replace more than 20% of the demand for coal used in thermoelectric power plants, significantly reducing emissions in this sector. Avoided emissions represent between 14.2 and 17.7% of the target proposed by the Colombian government, and transport emissions represent between 23 and 28% of the emissions generated by the model. Finally, the sensitivity analysis shows that transport costs influence the location of microalgae biorefineries, the distribution of services and the amount of services produced.

Keywords: linear optimisation, bioenergy, bioethanol, electricity, bagasse pellets, biofuels.

1 Introduction

The biorefinery concept has been studied as it represents a prototype of a new and innovative technology for the valorisation of multiple products from one or more feedstocks [1] and can also choose to move from a fossil economy to a bioeconomy and reduce greenhouse gas emissions [2].

A biorefinery is a network of facilities where biomass conversion processes and unit operations are integrated. By producing multiple products, biorefineries can maximise the value of biomass feedstocks and reduce significantly resource losses and environmental impacts [3]. The different inputs of a system and the final products can be linked to other industries. Currently, thermochemical, biological, biochemical and chemical processes have been integrated for biomass valorisation to obtain bioenergy and value-added products such as biogas, electricity, biodiesel, bioethanol and fertilisers. The integration of these products into biorefineries allows for higher profitability [4-5]. Despite these promising characteristics, microalgae-based biorefineries present a significant challenge. The main challenge in designing a biorefinery is to select as many combinations of units/processes and operations as possible to generate a variety of alternatives [6]. The complexity of designing a biorefinery model with several processes requires tools such as optimisation modelling to ensure different benefits: minimising environmental impact, reducing resource consumption, minimising waste and maximising profits [7]. Methodologies such as mathematical programming models are crucial for the optimal design of such complex systems [8].

The analysis of sugarcane biorefineries has been the subject of several studies [9-12]. Sugarcane is grown in practically every tropical and subtropical region on the planet and is one of the main agricultural products and a key raw material for the agro-industry. The main products and by-products of sugarcane are: sugar, molasses, paper, electricity, bagasse and ethanol. Sugarcane bagasse is a lignocellulosic residue rich in polysaccharides and is considered one of the largest agricultural residues in the world [13 – 14]. This raw material can be used for the production of bioenergy, biofuels and other products [15].

One of the main by-products of the ethanol production process is vinasse. It is estimated that for every litre of ethanol produced, approximately 12 to 15 litres of vinasse are generated [16]. This liquid by-product is dark in colour with pH values between 3.5 and 5 [17], with a high chemical and biochemical oxygen demands (COD and BOD, 30,000 and 15,000 mg/L O₂, respectively) [18].

Microalgae are aquatic microorganisms that grow by photosynthesis, converting nutrients (carbon dioxide, water, etc.) into energy. They are considered a promising feedstock for biofuel production due to their fast growth rate, high lipid production, ability to fix greenhouse gases, and ability to be cultivated on non-arable land [19 – 22].

The cultivation of microalgae from vinasse can remove nutrients and convert them into microalgae biomass through the sequestration of carbon dioxide in the process of photosynthesis. Vinasse is a waste product from the distillation of the ethanol produced in the fermentation process. Between 12 and 14 litres of vinasse are produced for every litre of ethanol [23]. This residue is a liquid effluent with average nitrogen, phosphorus and potassium contents of 0.55 - 4.2 g/L, 0.13 - 3.03 g/L and 2 - 17.5 g/L, respectively, with high chemical and biochemical oxygen demand (COD: 60 – 134 g/L, BOD: 16-96 g/L), low pH and high turbidity [24]. This form of cultivation has been studied in recent years and the results have been favourable. Marqués et al. [25] evaluated the growth of *Chlorella Sp.* in different culture media. The results showed that the productivity of the biomass grown in anaerobically treated sugarcane vinasse was 70 mg/L day, whereas the COD in the effluent was 300 mg/L. Vargas et al. [26] used a factorial design to optimise the process parameters: (temperature (20-35 °C), light intensity (2,400-10,000 lx) and vinasse concentration (0-50% v/v) for the growth of *Scenedesmus* microalgae using sugarcane vinasse as an alternative culture medium. The highest biomass productivity was 70 mg/L day with 10% vinasse added to the Guillard-modified medium. In another study, Dos Santos et al. [27] proposed a two-stage (12:12 h) process for producing *Spirulina maxima*. This process consisted of an autotrophic culture during the light phase of the photoperiod, followed by a heterotrophic culture (3% v/v vinasse). Biomass productivity ranged from 70 to 87 mg/L day. Serejo et al. [28] studied the productivity in a mixed culture consisting mainly of *Chlorella vulgaris* using anaerobically digested vinasse as a culture medium. The results showed that the productivity of the microalgae when using anaerobically digested vinasse diluted with 98% (v/v) distilled water was 79 mg/L day.

Microalgae present economic limitations in the study of biofuel production due to their processing cost. Therefore, when implementing a biofuel production process, it is important to valorise the maximum amount of waste generated in order to maximise algal biomass and incorporate integrated process methods through biorefineries [29].

Superstructure-based modelling and optimisation uses mathematical programming to indicate the optimal configuration for a defined objective function. Optimisation models

include not only an objective function to be optimized, but also a set of constraints, variables, and parameters [21]. Many superstructure-based optimisation studies have developed linear or mixed-integer nonlinear programming (MILP or MINLP) to simulate feedstock, biofuel, and/or co-product flows.

Rizwan et al. [30] proposed a mixed-integer linear programming (MILP) model to determine the optimal route for biodiesel production from microalgae. In another study, Gupta et al. [31] developed a MILP model to determine the optimal processing route for the production of biodiesel and value-added co-products to minimise the net annualised life cycle cost (ALCC) of the biorefinery. Subsequently, Solis et al. [29] formulated a multi-objective optimisation model that simultaneously optimises cost and environmental impact; this biorefinery model used microalgae as feedstock and also adopted the principle of resource recovery and recirculation.

Many concerns arise when implementing a biofuel supply chain: inventory management, plant location, environmental impact, transportation, biomass selection and profit maximisation. Many studies have investigated the network design of biofuel supply chains. The literature shows supply chains with multiple periods, the production of different biofuels and the use of different feedstocks. Most of these studies consider economic, environmental and social aspects. Giarola et al. [32] presented a MILP model to optimise the environmental and financial performance of bioethanol supply. The authors' objective was to determine the system configuration that maximises financial profitability while minimising greenhouse gas emissions. Santibáñez-Aguilar et al. [33] proposed a multi-objective and multi-period MILP to design and plan sustainable first- and second-generation biorefineries considering economic, environmental and social criteria. Kim et al. [34] formulated a mixed-integer linear programming (MILP) model to design an optimal network of transport with the objective of maximising profits by considering different costs. Duarte et al. [35] proposed an optimisation model using a MILP formulation for the design and configuration of supply chain processes to locate second-generation bioethanol plants in different departments of Colombia, using coffee stalks as raw material.

In this paper, it is proposed to apply a mixed-integer linear programming model based on an integrated biorefinery, using information on multiple routes to select the optimal combination of process decisions. From the literature reviewed, this is the first MILP article to carry out an integrated biorefinery of sugarcane and microalgae for the production of bioproducts using different routes. The objective is to study the operating conditions of a

supply chain for the production of biofuels and electricity from sugarcane-microalgae integrated biorefinery, analysing the model from economic and environmental points of view and the impact of the carbon credit value on the optimal final configuration.

2 Superstructure methodology and system definition

Superstructure-based optimisation is a complex set of design options where different process routes are used for decision-making depending on the objectives to be met. The objective of this study is to develop an optimisation model for the production of biofuels from an integrated biorefinery using sugarcane as feedstock.

Fig. 1 shows the different steps and stages involved in the superstructure developed in this study. At each stage, the best alternative has to be selected based on economic and environmental criteria. All these options are described below.

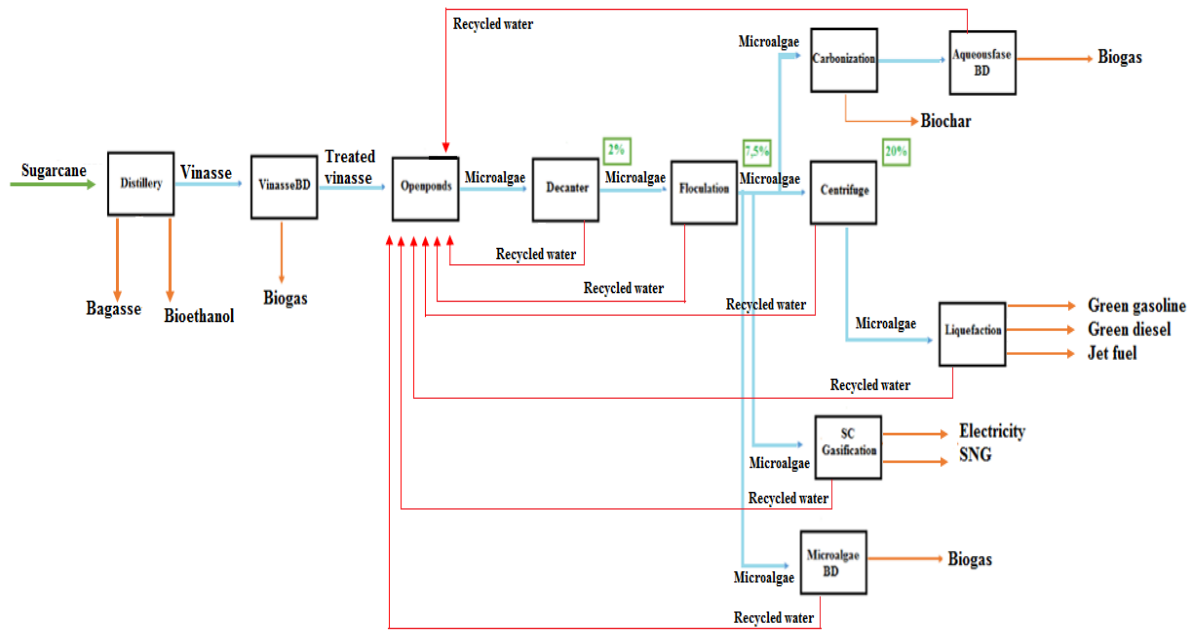


Fig. 1. Sugarcane-microalgae biorefinery process flow.

2.1 Distillery

The integrated biorefinery superstructure starts with an autonomous bioethanol distillery. In this process, resource consumption and production ratios were calculated based on a distillery model of first generation bioethanol production without cogeneration system published by Pina et al. [36]. Table 1 summarises the main parameters used in all biorefinery units.

2.2 Vinasse biodigestion

The vinasse produced in the distillation process can be used for fertigation and/or anaerobic vinasse biodigestion to produce biogas and treat the vinasse, which can then be used as a culture medium for microalgae cultivation. For this unit the main parameters are: typical COD value for vinasse = 33.25 kg/m³ [37]; efficiency in UASB reactor = 62.5% [37 - 38]; percentage of CH₄ in biogas = 60%; biogas production factor by the mass of COD removed = 0.234 m³/kg (in terms of CH₄) [38].

2.3 Microalgae cultivation system

Microalgae can be cultivated in an open or closed culture system [39]. The type of system used for microalgae cultivation is determined by the biomass utilisation and environmental conditions of the production site [40]. In this study, open pond cultivation was chosen due to lower energy consumption and capital costs compared to closed photobioreactors [41 – 43]. Biodigested vinasse and waste process water from the distillery were used as a medium for the production of microalgal biomass. A vinasse concentration of 5% by volume was used as a reference. The system was assumed to be a high-rate algae pond (HRAP) with a constant concentration of 0.56 g/L during the harvesting periods and a hydraulic retention time of 8 days, corresponding to a biomass productivity of 70 mg/L-day (dry ash-free algae basis) [25]. The amount of water lost by evaporation is influenced by various factors such as climate, temperature and humidity. Due to the location of the system in Colombia, Guieysse et al. [44] reported that in tropical climates, water loss is approximately 0.476 m³/m²-year.

2.4 Harvesting and dehydration

After algal growth, the culture suspensions are highly diluted. The harvesting and dewatering step can be performed by different technologies such as flocculation, filtration, sedimentation, filtration, decantation, flotation and centrifugation [22]. The collection and dewatering of the biomass in this study is carried out in 3 steps: decantation, flocculation and centrifugation.

2.4.1 Decantation

At a concentration of 0.56 g/L, the biomass produced in the ponds was collected and dewatered to reduce the unwanted water content. Excess water was removed by a decanting system which increased the algae concentration from 0.56 g/L to 20 g/L. In this model a concentration value of 20 g/L was assumed [57]. The efficiency of this unit is 95%. The decanter was assumed to operate for 4 hours.

2.4.2 Flocculation

After sedimentation, chemical flocculation is used to increase the algae concentration to 7.5% wt. In a flocculation tank, 0.15 g/L aluminium sulphate is added [47]. Biomass recovery at this stage is 98% and energy consumption is 0.15 kWh/m³ feed [48]. Flocculation is assumed to take 4 hours.

2.4.3 Centrifugation.

The biomass suspension after flocculation is concentrated by centrifugation at 200 g/L. The cell recovery efficiency is 99% [48].

2.5 Anaerobic digestion (7.5% microalgae biomass)

Data for this process were calculated based on the study by [49]. This process does not take into account electrical energy consumption or heat requirements.

2.6 Hydrothermal liquefaction

After the centrifugation process, the microalgal biomass with 20% solids is subjected to a hydrothermal liquefaction process for the production of renewable diesel, jet fuel and gasoline. The hydrothermal liquefaction process has been modelled regarding to the works of Zhu et al. [50] and Snowden-Swan et al. [51].

2.7 Hydrothermal carbonisation

The hydrothermal carbonisation process produces a solid phase (biochar) and an aqueous phase. The biochar can be used as solid biofuel, soil amendment and/or wastewater remediation [58]. In this study, after the flocculation process, the biomass is subjected to a hydrothermal carbonisation process to produce biochar with a microalgae biomass concentration of 75 g/L. The carbonisation process was modelled according to Heilmann et al. [52] (203 °C and residence time of 2 hours). Oxalic acid (2.3% by weight of dry biomass) is used in this process. The resulting biochar has a mass yield of 39% based on dried microalgae and a calorific value of 31.58 MJ/kg. Resource and/or energy recovery from the aqueous phase produced during the hydrothermal carbonisation process of microalgal biomass is required; the aqueous phase produced during the carbonisation process has 0.01819 t carbon/m³ of aqueous phase to be utilised [52]. In this study, a biodigestion process of the aqueous phase was carried out for biogas production. For this process, it was assumed that the amount of chemical oxygen demand removed was 55% and the methane yield was 195.8 mL CH₄/g removed COD [53]. By valorising the carbon-rich aqueous phase, the overall efficiency of the process is 58%.

Table 1. Key data used in the biorefinery

Units	Notes
Distillery	<p>Anhydrous ethanol production = 0.0648 anhydrous bioethanol tonne/tonne sugarcane [36].</p> <p>Bagasse production = 0.27648 tonne bagasse/tonne of sugarcane [36].</p> <p>Vinasse production = 0.89568 tonne vinasse/tonne of sugarcane [36].</p> <p>Electricity consumption = 0.028 MWh/tonne of sugarcane [36].</p> <p>Water requirement = 0.875 tonne water/tonne of sugarcane [36].</p> <p>Heat consumed = 0.1704 MWh/tonne of sugarcane [36].</p>
Vinasse biodigester	<p>COD of vinasse = 33.25 kg/m³ [37].</p> <p>COD Removal efficiency = 62.5% [37,38].</p> <p>COD_r conversion to CH₄ = 0.234 Nm³/kg of removed COD [38].</p> <p>Biogas CH₄ content = 60% (%v/v) [45].</p> <p>Biogas density = 1.19 kg/Nm³ (Calculated)</p> <p>Vinasse density = 1143 kg/m³</p>
Open Pond	<p>Biomass productivity = 70 mg/L-day [25].</p> <p>HRT = 8 d; depth = 0.3 m</p> <p>Electricity consumption of paddle wheel = 2.7 kW/ha [46].</p> <p>Electricity consumption of pumps = 0.5 kW/ha [46].</p> <p>Evaporation = 0.476 m³/m²-year [44].</p>
Flocculation	<p>AL₂SO₄ consumption = 0,15 g/L [47].</p> <p>Electricity consumption = 0.15 kWh/m³ [48].</p> <p>Efficiency = 98% [48].</p>
Microalgae anaerobic digestion	<p>Biogas production = 0.323 Nm³/kg VS [49].</p> <p>Content of VS in dry microalgae = 0.9 kg VS/kg dry microalgae [49].</p> <p>Biogas CH₄ content = 60%</p> <p>Biogas density = 1.19 kg/Nm³ (calculated)</p>
Microalgae hydrothermal liquefaction	<p>Hydrogen consumption = 0.021 tonne H₂/tonne dry microalgae [50].</p> <p>Gasoline production = 0.06 tonne gasoline/tonne dry microalgae [50].</p> <p>Diesel production = 0.1287 tonne diesel/tonne dry microalgae [50].</p> <p>Jet fuel production = 0.0924 tonne jet fuel/tonne dry microalgae [50].</p> <p>Heat consumption = 0.59 MW/tonne dry microalgae [51].</p> <p>Electricity consumption = 0.035 MWh/tonne dry microalgae [51].</p>
Microalgae supercritical water gasification	<p>Synthetic natural gas production = 0.1715 tonne SNG/tonne dry microalgae [46].</p> <p>Electricity production = 0.2455 MWh/tonne dry microalgae [46].</p>

Units	Notes
Microalgae hydrothermal carbonisation	<p>Oxalic acid consumption = 0.023 tonne oxalic acid/tonne dry microalgae [52].</p> <p>Heat consumption = 2.175 MWh/kg dry microalgae [52].</p> <p>Biochar production = 0.39 tonne biochar/tonne dry microalgae [52].</p> <p>C in the aqueous phase = 0.01819 g/mL [52].</p> <p>COD removal = 55% [53].</p> <p>Methane yield = 195.8 mL CH₄/g COD_r [53].</p>
Alkaline electrolysis (AEL)	<p>Electric power consumption = 54.02 MWh/tonne H₂ [54].</p> <p>Water consumption = 9010 L H₂O/tonne H₂ [54].</p>
Polymeric Membrane Electrolysis (PEM)	<p>Electric power consumption = 52.11 MWh/tonne H₂ [54].</p> <p>Water consumption = 9010 L H₂O/tonne H₂ [54].</p>
Dry torrefaction and pelletisation	<p>Bagasse pellets production = 0.335 tonne bagasse pellets/tonne of sugarcane bagasse [55].</p> <p>Electricity consumption = 0.1465 MWh/tonne bagasse pellets produced [55].</p> <p>Heat consumption = 1.2853 MWh/tonne bagasse pellets produced [55].</p>
Biogas Upgrading	<p>Electricity consumption = 0.31 kWh/Nm³ biogas [56].</p> <p>CO₂ removal efficiency = 99 % [56].</p> <p>Methane losses = 3.5 % [56].</p>

2.8 Supercritical water gasification

After the centrifugation process, the microalgal biomass is fed to a hydrothermal gasification plant with a 15% solids microalgal biomass slurry to produce syngas by thermochemical carbon conversion through hydrolysis and supercritical gasification in addition to salt separation. The syngas is then upgraded using an absorption tower and a membrane separation unit. Electricity is produced from liquid expanders, vapour expanders, steam network and power auxiliary systems. The process is modelled using research data from a model developed by Mian et al. [46].

2.9 Hydrogen production

The hydrothermal liquefaction process requires an amount of hydrogen, therefore in this study, there are two technologies in the superstructure for hydrogen production, 1) alkaline electrolysis (AEL) and 2) polymer membrane electrolysis (PEM). For these two technologies, the consumption and production ratios have been calculated based on Hyjack [54].

2.10 Dry torrefaction and pelletisation

The objective of this unit is to produce bagasse pellets from sugarcane bagasse. The consumption ratios modelled in this process were calculated from a study developed by Jarunglumlert et al. [55].

2.11 Biogas upgrading

Biogas upgrading consists of a treatment process to improve and enrich the methane present in the biogas in order to produce biomethane. There are different technologies for biogas upgrading, including cryogenic separation, chemical absorption with amines, pressure swing adsorption and absorption with water [59]. In this study, pressure swing adsorption (PSA) technology was used to produce biomethane with 99% purity. The energy consumption of this unit is 0.31 kWh/Nm³ of fed biogas, it is also assumed that the CO₂ removal efficiency is 99% and the methane losses are 3.5% [56].

2.12 Other units

All bagasse produced at the distillery can enter four processes: 1) a boiler to produce heat, 2) a cogeneration plant to produce heat and electricity, 3) a thermoelectric plant to produce electricity, and 4) a dry torrefaction plant to produce bagasse pellets. About the biogas produced in the different units of the biorefinery, this biofuel can also enter four processes: 1) a boiler to produce heat, 2) a cogeneration unit to produce heat and electricity, 3) a thermoelectric unit to produce electricity, and 4) a purification unit to produce synthetic natural gas. In the superstructure, a cogeneration unit and a fossil diesel-fired boiler have been added to produce thermal and electrical energy to meet the needs of the biorefinery.

2.12.1 Combined heat and power - CHP

The cogeneration unit is used to produce heat and electricity. This unit can be fed from different sources such as fossil diesel, biogas and bagasse. The efficiency of the cogeneration unit is assumed to be 90%, with 30% for electrical energy conversion and 60% for thermal energy conversion.

2.12.2 Boiler

A boiler fired by bagasse, biogas and/or fossil diesel was used to meet the high temperature (above 250°C) thermal energy demand required in the hydrothermal liquefaction and carbonisation unit. The boiler had an efficiency of 90% (HHV basis).

2.12.3 Bagasse Power and Biogas Power

Another possibility to produce electricity for the integrated biorefinery, in addition to those already mentioned, was to use biogas and bagasse. In this study, this unit was assumed to have an efficiency of 35% (HHV basis).

2.12.4 Solar plant

The solar plant aims to produce the electricity consumed by the hydrogen production units. The efficiency of the photovoltaic solar system was assumed to be 18% and the losses between the solar system and the electrolysis system were assumed to be 5% [54].

3 Model structure and formulation

The optimisation model is a mixed integer linear programming (MILP) problem based on the superstructure shown in Fig. 1. The mathematical model, parameters, decision variables and set used in the model can be found in Appendix A (provided in Supplementary data). The cost and emissions analyzes addressed in the model can be found in Appendix B and C respectively (provided in Supplementary data). Fig. 2 provides a brief overview and structure of the optimisation problem.

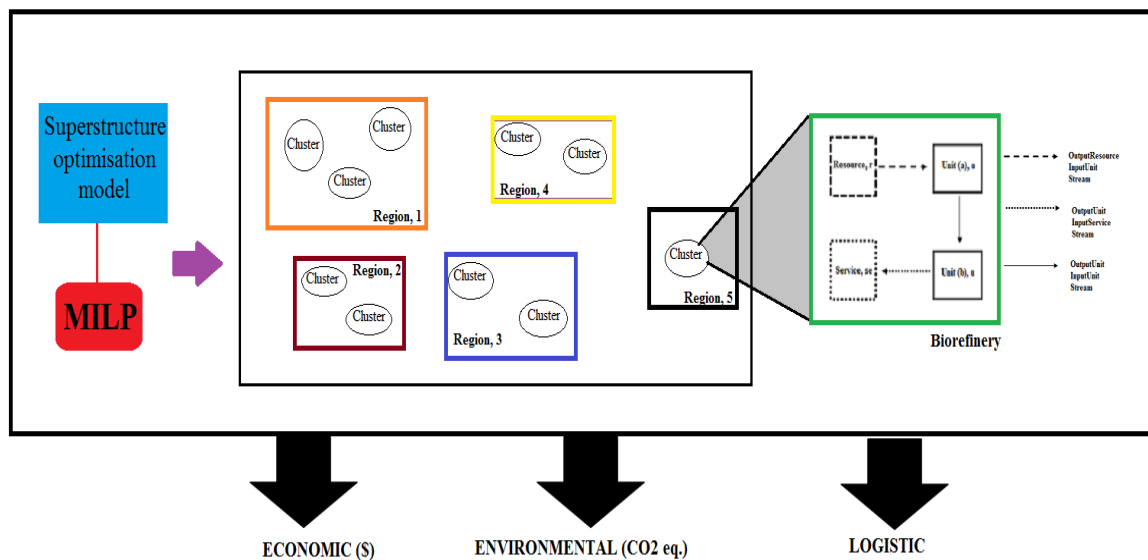


Fig. 2. Schematic representation of the optimisation model.

4 Case study

Colombia has great advantages in terms of energy due to its location in the equatorial zone, given the great biodiversity and wide range of crops and natural resources, the study of biorefineries in Colombia is a very interesting topic for the production of energy from

alternative sources. Colombia has a traditional sugarcane production area in the southeast. To evaluate the performance of the proposed optimisation modelling strategy, a case study applied in Colombia was selected due to the country's a high potential for sugarcane cultivation and microalgae production. The Information System for Rural Agricultural Planning (SIPRA) indicates that Colombia has 2,800,578 hectares with high aptitude for sugarcane cultivation, 3,388,367 hectares with a medium aptitude for sugarcane cultivation and 6,415,574 hectares with a low aptitude for sugarcane cultivation. The average productivity is approximately 120 tonnes per hectare, 90 tonnes per hectare per year and 65 tonnes per hectare per year for high, medium and low aptitude respectively [60]. For this study, five regions of Colombia were selected for their high suitability and productivity (120 t/ha) of sugarcane biomass. Table 2 shows the sugarcane potential of each selected region. A maximum of 10% of its territory was considered for sugarcane cultivation in order to avoid environmental concerns about monoculture and the impact of land use change.

The following hypotheses were used to select the consuming regions: 1) the demand for bioethanol and renewable diesel would replace the consumption of gasoline and diesel, respectively, in the entire Colombian territory, except the departments of Amazonas, Guainia and Vaupés because there is no logistical information (difficult to access roads) for these departments; 2) the demand for electricity for the capitals of the departments where the possible biorefineries will be installed, in addition to the 15 most populated cities in Colombia. Losses in electricity transmission were considered at 7%, 3) synthetic natural gas demand replaces the consumption of natural gas in natural gas-fired thermoelectric plants in Colombia and/or for transportation in diesel engines, 4) jet fuel demand would replace the consumption of jet fuel in the main airports in Colombia, and 5) biochar and bagasse pellet demand replaces the consumption of coal in coal-fired thermoelectric plants in Colombia. The demand for services in each of the regions studied can be found in the Appendix D (provided in Supplementary data).

Table 2. Sugarcane production potential

Regions	Aptitude (ha)	Sugarcane (10⁶ tonne)
Antioquia	706,789	76.33
Cauca	321,270	35.17
Santander	270,723	32.5
Valle del Cauca	263,523	26.63
Caldas	235,298	9.47

Google Maps [61] was used to calculate the distance between the capital city of the producing region to the possible consuming regions and also a distance from the capital city

of the producing region to the possible location where the biorefinery can be installed was calculated using the Eq. (1).

$$r = \frac{\sqrt{\frac{A}{\pi}}}{2} \quad (1)$$

Where, A: is the area of the producing region. The calculated value of r was added to the distances obtained by google maps. To calculate the distance from where the possible biorefinery was going to be installed in the producing region to a consuming department, the distance between the capital city of the producing region and the capital city of the possible consuming department was calculated and half the radius of the consuming department and the producing region was added.

The model was developed using LINGO version 20.0 on a computer with Intel(R) Core(TM) i7-7700 processor, 16 GB RAM and CPU@ 3.60GHz. The optimisation of the model provided complete information about the biorefinery according to the parameters set, so an analysis of the operations involved was carried out. Table 3 shows six configurations of biorefineries were considered, all of them producing bioethanol from sugarcane juice and biogas from vinasse biodegradation.

Table 3. Biorefinery configurations

Configuration	Biomass	Microalgae cultivation	Microalgae conversion route	Products
1	Sugarcane	No	None	Bioethanol, Electricity
2	Sugarcane	No	None	Bioethanol, Electricity, Bagasse Pellet, SNG
3	Sugarcane	Yes	Biodegradation	Bioethanol, Electricity, Bagasse Pellet, SNG
4	Sugarcane	Yes	Supercritical Gasification	Bioethanol, Electricity, Bagasse Pellet, SNG
5	Sugarcane	Yes	Hydrothermal Liquefaction	Bioethanol, Electricity, Bagasse Pellet, SNG, Green diesel, Green gasoline, Jet Fuel
6	Sugarcane	Yes	Hydrothermal Carbonisation	Bioethanol, Electricity, Bagasse Pellet, SNG, Biochar

All configurations consider biodigestion of vinasse. The six types of biorefineries were evaluated using a carbon credit price of 25 US\$/tonne CO₂ eq.

5 Results and analysis

For all the configurations considered, the results show that 9 biorefineries are installed (3 in Antioquia, 2 in Santander, 2 in Valle del Cauca, 1 in Cauca and 1 in Caldas) in all the

configurations, except in configuration 2, where 10 biorefineries are installed (3 in Antioquia, 2 in Santander, 2 in Valle del Cauca, 2 in Cauca and 1 in Caldas).

5.1 Results of the evaluated configurations

5.1.1 Configuration 1

For the five selected Colombian producing regions, the results show that for configuration 1, the model consumes 137,720,000 tonnes of sugarcane to produce 8,924,256 tonnes of bioethanol and 27,801,436 MWh of electricity. 50.69% of the bagasse produced in the distilleries is used to produce electricity in the bagasse thermoelectric plant and 49.31% is used to produce electricity and thermal energy in the CHP plant. All the biogas produced from the biodigestion of stillage is used to produce electricity in the biogas CHP plant, which produces 7.17% of the total electricity produced in the biorefineries. The thermoelectric and bagasse cogeneration units produce 50.63% and 42.21% of the total electricity produced, respectively, and the distilleries consume 13.87% of the total electricity produced, with the remainder being sold to regions with electricity demand. The bagasse cogeneration units produce the thermal energy required by the distilleries.

5.1.2 Configuration 2

When evaluating configuration 2, the results show that the energy production was 431,919 TJ, due to the production of 10,044,000 tonnes of bioethanol, 23,697,848 MWh of electricity, 408,527 tonnes of SNG and 2,341,712 tonnes of bagasse pellets. Electricity production is 14.75% lower than in configuration 1 because in this configuration the biogas produced by the bio-digestion of the vinasse is used to produce SNG rather than electricity. The distilleries consume 18.3% of the total electricity production and the biogas purification, dry torrefaction and pelletisation units consume 647,330 MWh de electricity, and the rest of the electricity produced is marketed to satisfy the electricity needs of the consuming towns. 16.32% of the bagasse produced in the distilleries goes to the dry torrefaction and pelletisation unit to produce bagasse pellets, 54.92% goes to the bagasse cogeneration units to produce electricity and the necessary thermal energy consumed by the distilleries and dry torrefaction and pelletisation units, and the rest is used to produce electricity in the bagasse thermoelectric power plants.

5.1.3 Configuration 3

In this configuration, new distilleries operate at full capacity and nine biorefineries activate microalgae biodigestion, resulting in the production of 8,924,256 tonnes of

bioethanol, 21,837,936 MWh of electricity, 578,734 tonnes of SNG and 1,738,300 tonnes of bagasse pellets. The production of SNG increases by 41.7% compared to Configuration 2 because the biogas is produced by biodigestion of vinasse and biodigestion of microalgae. The biogas produced has a yield of 0.011 tonnes of biogas per tonne of sugarcane. 63% of the biogas is produced by biodigestion of vinasse and 37% by biodigestion of microalgae. Of the bagasse produced in the distilleries, 54% is used to produce electricity and thermal energy in the CHP plant, 13.63% is used to produce bagasse pellets and the remainder is used to produce electricity. The thermal energy produced by the CHP unit is used to meet the needs of the distillery and dry torrefaction and pelletisation units, which consume 91% and 9% respectively. The highest electricity consumption in the biorefineries is found in the distilleries, which account for 17.66% of the electricity produced; cultivation, flocculation, biogas purification and dry torrefaction and pelletisation consume 5.19%; and the remaining 77.15% of the electricity produced is sent to the regions with electricity demand. Figure 3 shows the consumption of bagasse produced by the distilleries.

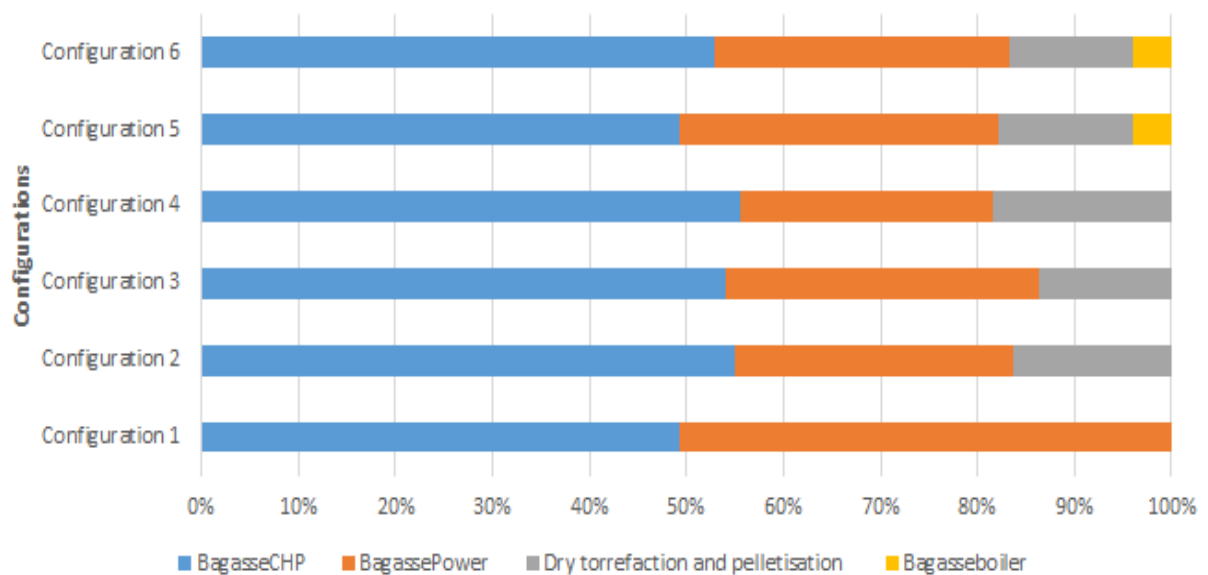


Fig. 3. Bagasse consumption for the evaluated configurations.

5.1.4 Configuration 4

The performance of the biorefinery when studying the microalgae gasification route shows that 8,924,256 tonnes of bioethanol, 20,723,615 MWh of electricity, 547,607 tonnes of SNG and 2,341,712 tonnes of bagasse pellets are produced. In this case, only biogas is produced by vinasse biodigestion, but SNG is produced by biogas purification and supercritical water gasification. Bagasse thermoelectric plants produce 34.8% of the electricity produced, bagasse cogeneration plants produce 63.9% and the rest is produced by

the supercritical water gasification plants. The highest electricity consumption in the biorefineries is found in the distilleries, which account for 18.61% of the electricity produced; cultivation, flocculation, biogas purification and dry torrefaction and pelletisation consume 5.11%; and the remaining 76.28% of the electricity produced is sent to the regions with electricity demand (similar data to configuration 3). 66% of the SNG is produced by the purification units and the rest by the supercritical water gasification units. Of the bagasse produced in the distilleries, 55.63% is used to produce electricity and thermal energy in the CHP unit, 18.36% is used to produce bagasse pellets and the remainder is used to produce electricity. The thermal energy produced by the CHP unit is used to meet the needs of the distillery and the dry torrefaction and pelletisation units, which consume 89% and 11% respectively. Figure 4 and 5 and shows the production and consumption of electricity by the different units of the biorefineries.

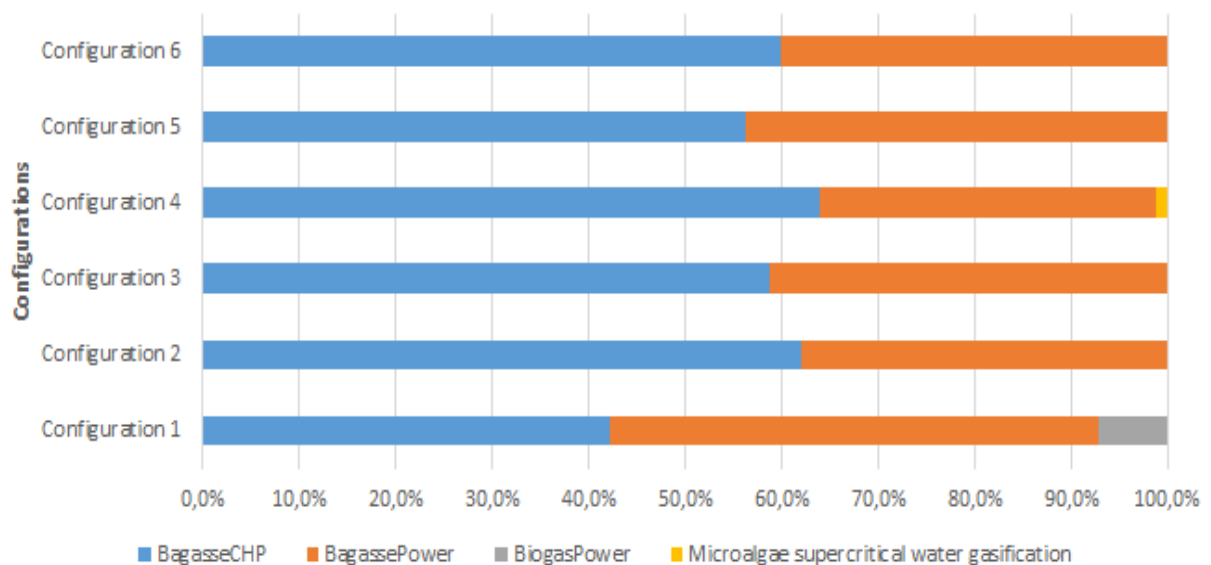


Fig. 4. Electricity production for the evaluated configurations.

5.1.5 Configuration 5

The results of configuration 5 show nine distilleries operating at full capacity and nine biorefineries producing jet fuel, gasoline and diesel by hydrothermal liquefaction, as well as electricity, bagasse pellets and SNG. Alkaline Electrolysis (AEL) produces the hydrogen required in the liquefaction unit. The mass flow distribution is as follows 4.02% of the bagasse produced in the distilleries goes to the bagasse boiler to produce high heat (needed in the liquefaction process), 49.34% goes to produce electricity and thermal energy in the CHP unit, 32.87% goes to produce electricity in the thermoelectric power plant and the rest is used to produce bagasse pellets. The electricity produced is used to power the distillery, micro-

algae cultivation, centrifugation units, flocculation units, biogas purification, liquefaction process and torrefaction and pelletisation units. It should be noted that the electrical energy required for hydrogen production is supplied by a solar plant. 76.66% of the electricity produced (15,995,907 MWh) is sold to regions in need of electricity. In total, the biorefineries produce 8,924,256 tonnes of bioethanol, 20,867,099 MWh of electricity, 362,983 tonnes of SNG, 1,756,561 tonnes of bagasse pellets, 136,692 tonnes of green diesel, 98,210 tonnes of jet fuel and 64,174 tonnes of green gasoline.

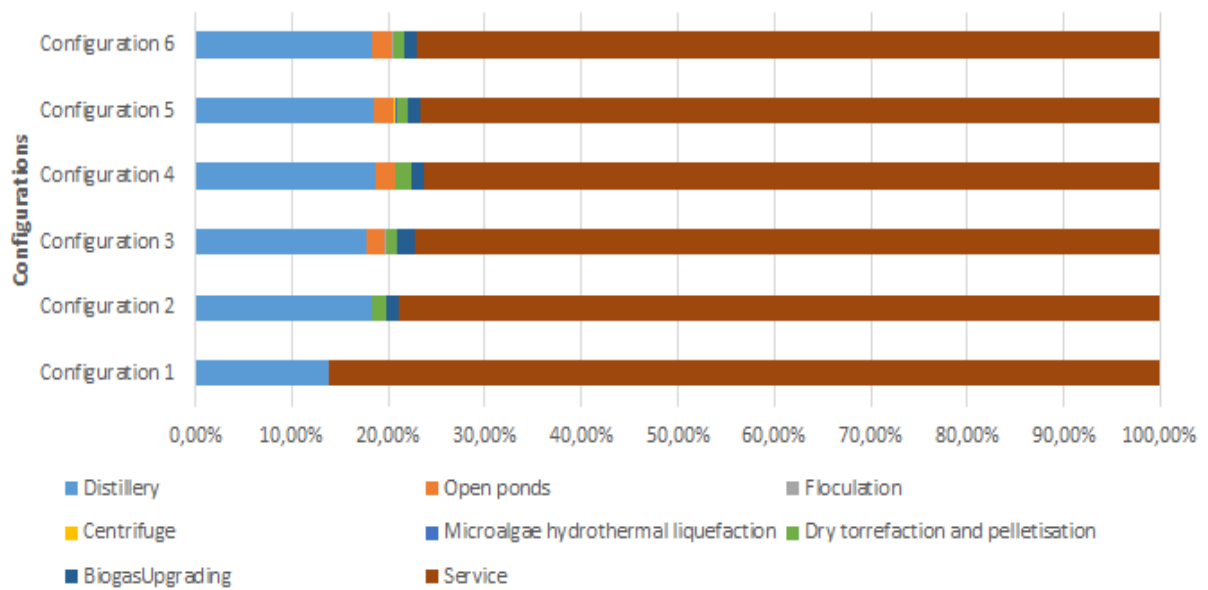


Fig. 5. Electricity production for the evaluated configurations.

5.1.6 Configuration 6

The model in this configuration shows that 8,924,256 tonnes of bioethanol, 21,038,870 MWh of electricity, 393,836 tonnes of SNG, 1,611,212 tonnes of bagasse pellets and 419,754 tonnes of biochar are produced. SNG production increases by 8% compared to configuration 5 because biogas is produced by biodigestion of vinasse and by biodigestion of the aqueous phase produced in the carbonisation process, but decreases by 32% compared to configuration 3. The biogas produced has a yield of 0.0082 tonnes of biogas per tonne of sugarcane. 92.17% of the biogas is produced by the biodigestion of the vinasse and 7.83% by the biodigestion of the aqueous phase. The bagasse produced in the distilleries is used in the cogeneration of electrical and thermal energy, in the bagasse boiler, in the dry torrefaction and pelletisation units and in the bagasse thermoelectric plant at 53%, 4%, 13% and 30% respectively. The thermal energy produced in the bagasse boiler is used to meet the thermal energy needs of the carbonisation units, and the thermal energy produced in the CHP units is used in the distilleries and in the dry torrefaction and pelletisation units. The highest consumption of

electrical energy in the biorefineries is in the distilleries, which account for 18.33% of the electrical energy produced, the cultivation, flocculation, biogas washing and dry torrefaction and pelletisation units consume 4.64% and the remaining 77.03% of the electrical energy produced goes to the consuming regions. Figure 6 shows the amount of energy produced in all the evaluated configurations.

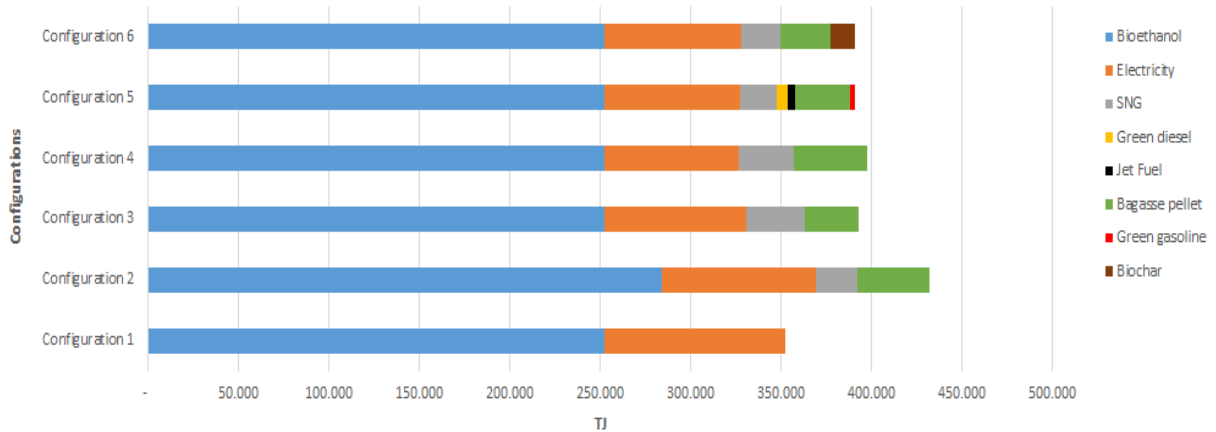


Fig. 6. Energy produced by the biorefinery for the evaluated configurations.

As can be seen in Table 4, all the conversion configurations evaluated have practically the same energy production per unit area. Therefore, it was decided to calculate the marginal energy production (additional energy produced when an additional unit area is used for the production of a specific energy source) when the evaluated configurations include the use of microalgae. The results show that microalgae produce 2.1 – 2.88 times more energy per hectare than sugarcane.

Table 4. Energy production by area.

Configuration	E_{sc} (TJ)	E_m (TJ)	E_{sch} (MJ/ha)	E_{mh} (MJ/ha)	E_T (MJ/ha)
Configuration 1	352,285		306,957		306,957
Configuration 2	431,919		334,389		334,389
Configuration 3	380,811	11,884	331,813	749,692	337,507
Configuration 4	386,090	11,197	336,413	706,345	341,453
Configuration 5	377,539	13,172	328,962	824,863	335,767
Configuration 6	375,669	14,968	327,333	944,231	335,738

E_{sc} : Energy from sugarcane products

E_m : Energy from microalgae products

E_{sch} : Energy per hectare of sugarcane products.

E_{mh} : Energy per hectare of micro-algae products.

E_T : Total energy per hectare

5.2 Economic analysis

The economic benefit, when evaluating the different configurations, gives negative solutions in the objective function, i.e. all biorefinery configurations produce profits at the

evaluated processing scale. The profits depend on the total revenue and the costs involved. The total revenue depends not only on the sales but also on the green credits generated. The costs depend on the cost of the unit, cost of the operation, the cost of distribution transport from a production region to a consumption region and the cost of purchasing materials.

The payback period of an investment is an important metric to consider when making decisions. The payback period is the time required to recover the full cost of the investment. The payback period can be calculated by Eq. (2):

$$\text{Payback period} = \frac{\text{Investment cost}}{\text{Profit}} \quad (2)$$

Table 5 shows the economic results for the whole supply chain. The analysed configurations show a payback period between 4.59 and 5.57 years.

Table 5. Economic results of entire supply chain.

Configurations	CI	CO	CR	CT	RS	RCC	FO	Profit	Payback (years)
Configuration 1	3,850.4	66.3	5,345.39	357.05	5,935.22	625.9	-522.84	792.4	4.86
Configuration 2	4,270.82	73.54	6,016.10	437.3	6,662.97	793.9	-631.00	929.95	4.59
Configuration 3	4,506.30	77.59	5,311.16	313.95	5,872.61	720.04	-574.49	889.93	5.06
Configuration 4	4,426.89	76.23	5,311.16	320.09	5,872.48	733.60	-588.71	898.60	4.93
Configuration 5	5,002.69	86.15	5,311.16	310.22	5,886.14	719.68	-548.11	898.30	5.57
Configuration 6	4,358.34	75.05	5,325.06	327.52	5,835.45	719.81	-574.49	889.93	5.27

CI: investment cost (MUS\$)

CO: operation cost (MUS\$/y)

CT: transportation cost (MUS\$/y)

CR: resource cost (MUS\$/y)

RS: service revenue (MUS\$/y)

RCC: carbon credit revenue (MUS\$/y)

FO: objective function (MUS\$/y)

The value of the carbon credit has a large impact on economic viability, so increasing the value of the carbon credit will lead to higher returns and lower paybacks. In Colombia, the value of the carbon tax in January 2023 was 20,500 Colombian pesos (4,532 US\$/tonne CO₂ eq), in Europe it was 99 €/tonne CO₂ eq and in China it was less than 10 US\$/tonne CO₂ eq.

For all configurations, resource costs account for 89% of the total cost, followed by transport costs. Operating costs account for less than 1.5% of total costs. In addition, the sale of services accounts for 89% of the revenue. When evaluating the microalgae configurations, the revenues from the sale of services and from the carbon credit show similar values. In terms of investment costs, configuration 5 (hydrothermal liquefaction) has the longest payback period, which may be related to the fact that it is the configuration with the highest investment costs.

Configuration 2 has the highest revenue from the sale of services and the highest transport costs compared to the other configurations, due to the fact that in this configuration all 10 sugarcane distilleries are activated and therefore there is a higher production of some services.

5.3 Emissions

Another important aspect of the biorefinery analysis is the amount of carbon dioxide equivalent as a measure of greenhouse gas emissions. The values of avoided carbon dioxide emissions, resource emissions and transport emissions for the configurations studied are shown in Table 6. Transport emissions from the services produced represent between 23 and 28% of the emissions produced.

Table 6. Quantity of emissions

Configurations	Emissions (tonne CO ₂ eq)			Balance
	Avoided*	Emitted by Resource	Emitted by Transport	
Configuration 1	26,814,561	1,377,935	400,686	25,035,940
Configuration 2	33,385,420	1,550,828	589,121	31,245,471
Configuration 3	29,885,533	1,381,321	426,265	28,077,947
Configuration 4	30,490,790	1,381,321	450,149	28,659,319
Configuration 5	30,153,902	1,381,321	430,256	28,342,324
Configuration 6	30,114,861	1,384,792	456,728	28,273,341

* Avoided when anhydrous bioethanol replaces fossil gasoline fuel, electricity replaces the Colombian electrical matrix, green diesel to replaces fossil diesel fuel, SNG replaces fossil natural gas fuel, bagasse pellets and biochar replaces mineral coal in energy basis and green gasoline replaces fossil gasoline fuel.

The avoided emissions from anhydrous bioethanol as a substitute for fossil gasoline are the most prominent when compared to the avoided emissions from the other services. When evaluating the microalgae pathway (configurations 3 - 6) they show similar values of avoided emissions, an increase in the carbon credit value increases the value of avoided emissions because a higher amount of services is produced. Eq. (3) shows how the actual emission reduction can be calculated:

$$\text{Actual emission reduction} = \frac{\text{Avoided} - \text{emitted by resource} - \text{emitted by transport}}{\text{Avoided}} \quad (3)$$

The actual reduction in avoided emissions is 93 – 94%. By 2030, the Colombian government has committed to reducing its CO₂ emissions by 51%, which means that Colombia aims to emit a maximum of 169.4 million tonnes of carbon dioxide by that year. The results of the study show that the avoided carbon dioxide emissions for all configurations analysed vary between 25 and 31 million tonnes per year, or between 14.2 and 17.7% of the Colombian government's proposed target.

5.4 Supply Chain Design

For the supply chain, all services produced are, as expected, destined for the consuming region closest to the producing region. The detailed quantity of all services transported from a producing region to a consuming region and the design of the supply chain can be found in the Appendix E (provided in Supplementary data).

In the case of the electricity supply chain (Configuration 1), a total of 9 biorefineries are activated to transport electricity to 12 cities. All consuming cities receive 100% of their electricity needs, except Bogotá, which receives 60% of its electricity needs.

For configuration 2, the biorefineries installed in Antioquia supply Sucre, Cundinamarca, Chocó, Córdoba, Caldas, Bolívar, Bogotá and Atlántico, while Caldas supplies only Cundinamarca and Bogotá. Bioethanol production would cover 97.33% of gasoline consumption in Colombia, as all regions meet their demand, except Choco (98%), Atlántico (84%), La Guajira (10%) and regions such as Vichada and Guaviare are not supplied with bioethanol.

In the jet fuel supply chain, the model assumes the installation of a total of 9 microalgae biorefineries, and only 2 consumer regions receive jet fuel (Palmira and Rionegro). The biorefineries in Valle del Cauca and Cauca send the produced jet fuel to Palmira, while the biorefineries in Antioquia, Caldas and Santander send the produced jet fuel to Rionegro. Palmira and Rionegro meet 90% and 45% of jet fuel demand respectively.

The solution generated by the model for the bagasse pellet and biochar supply chain (configuration 6) satisfies 22.13% of the demand for mineral coal in thermoelectric power plants. In this case 3 regions that have a demand for bagasse pellets receive this service: San Cayetano, Tocancipa and Puerto Libertador, satisfying 82%, 25% and 19% of the demand respectively.

5.5 Sensitivity analysis

A sensitivity analysis was performed to investigate and evaluate the impact of the model parameters on the objective function and the payback period. The price of transport costs and the price of carbon credits (Price C.C.) are varied by $\pm 25\%$ and $\pm 50\%$ and the optimisation problem is re-solved. The results of the sensitivity analysis are shown in Fig. 7, where the payback period obtained in configuration 3 is used as a reference. The results obtained in the other configurations could be taken as a reference and plotted because the percentage variations were similar.

As can be seen in Fig. 7, the payback period increases to 6.31 years and 6.70 years if the value of the carbon credit decreases by 25 and 50% respectively. On the other hand, changes in transport costs have a small effect on the payback period, not being critical for the final decision.

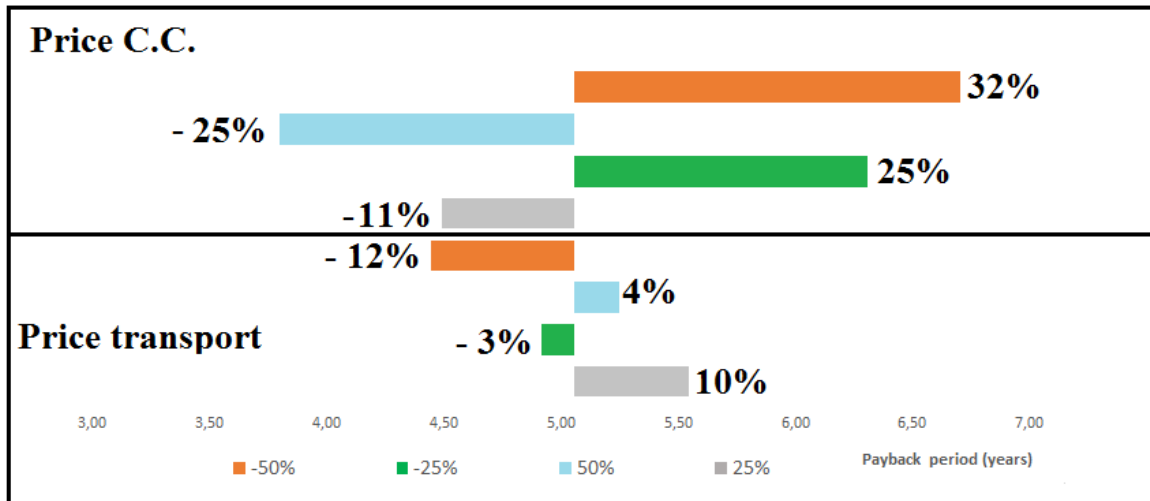


Fig. 7. Sensitivity analysis on payback period by price of carbon credits and transport costs

Other parameters evaluated are the price of sugarcane and the price of bioethanol and the productivity of microalgae (Fig. 8). With the reduction of the price of bioethanol, and the increase in the price of sugarcane, the model does not activate any distilleries in the five possible production regions, therefore these parameters have a high influence on the model. If productivity increases by 25%, the payback period decreases by 34% (3.34 years), because in this case profits increase by 72% compared to the base case, although investment costs increase by 14%. For the different variations of the parameters, resource costs account for the largest proportion of total costs (78-90 %), while the sale of services accounts for 86-95 % of revenues.

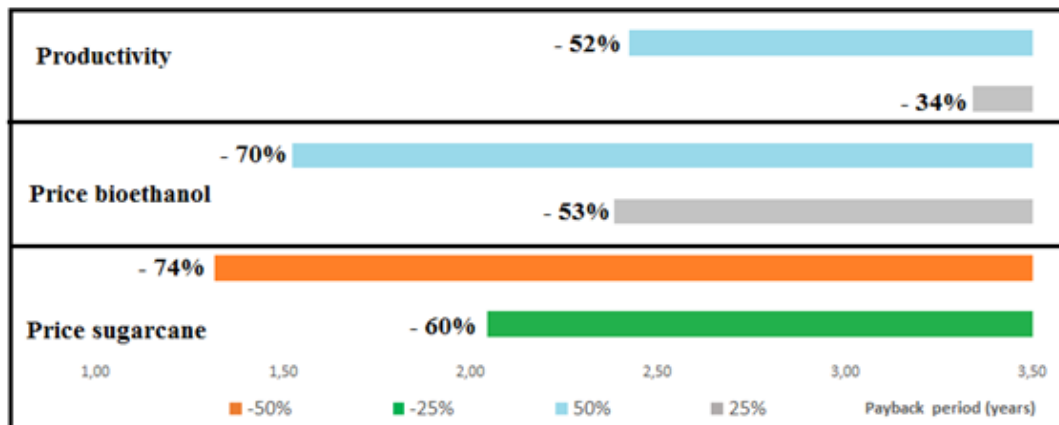


Fig. 8. Sensitivity analysis on payback period by the price of sugarcane and the price of bioethanol and the productivity of microalgae

Removing the transport cost of the services produced from the analysis a change in the configuration of the supply chain is found. For example, in Configuration 1, there is a 13% increase in electricity production because all distilleries are now activated, allowing Bogotá to meet 84% of its demand. In Configuration 5, for the jet fuel supply chain, there is also a 13% increase in jet fuel production; with this change in transport costs, Palmira and Rionegro meet 100% and 50% of jet fuel demand, respectively. The supply chain results for bagasse pellet and biochar production show that production increased to 5,928,712 tonne/year (149% increase) with Tocancipa, San Cayetano, Paipa and Puerto Libertador meeting 100%, 82%, 73% and 45% of demand respectively.

All SNG produced by the biorefineries is shipped to consuming cities with diesel demand (SNG displaces diesel consumption for transportation), and the selling price of diesel is approximately 66% higher than the selling price of SNG on an energy basis. For this reason, a variation of the SNG price (three times higher than the current sales price, 843 US\$/tonne or 0.015 US\$/MJ) was used so that the SNG produced could replace natural gas consumption in natural gas power plants in Colombia. With this variation, the SNG produced in the biorefineries is sent to consuming cities with demand for SNG. The supply chain shows that 4 consuming regions receive SNG: Palmira, La Dorada, Barrancabermeja and Puerto Nare to would cover their demand of 100, 100, 97 and 9% respectively.

6 Conclusions

This article develops a MILP model of an integrated biorefinery based on the potential of sugarcane microalgae for the production of biofuels and electricity. The case study model focuses on Colombia and, unlike other optimisation studies, this model includes a large number of processing alternatives and different configuration routes, allowing the development of an integrated model for the valorisation of all wastes. The objective function of the model was to minimise the cost of the system. The optimisation results showed the main aspects to be considered in the decision-making process. Firstly, the use of microalgae in the treatment of vinasse is a promising strategy, as these microorganisms can remove nutrients such as nitrogen and phosphorus, and can perform this process efficiently while producing biomass that can be used for various purposes. In addition, microalgae are more energy efficient than sugarcane in terms of land use. Secondly, the production of biofuels and electricity using sugarcane as feedstock proved to be a promising economic and sustainable alternative for energy production, with payback periods of less than 6 years for the configurations evaluated. Thirdly, emissions from the transport of energy produced in

biorefineries account for 23 - 28% of the emissions produced by the model, so the location of the biorefinery and the logistic system are important. The use of other modes of transport can help reduce emissions and further improve the sustainability of supply chains. The highest avoided emissions were 31,245,471 tonnes of CO₂ eq per year, which is 17.7% of the Colombian government's proposal by 2030. More avoided emissions can be achieved by increasing the availability of sugarcane and thus producing more biofuels (other potentially producing regions were not studied). Finally, transport costs influence the location of microalgae biorefineries, the distribution of services and the amount of services produced. Another important aspect is that the SNG produced in the biorefinery is mainly viable for transportation purposes, replacing diesel in heavy-duty engines. The lower price of natural gas limits the introduction of renewable methane for electricity generation in power plants.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

This work was supported by the Research Support Foundation of the State of Minas Gerais (FAPEMIG) [grant number 37738768/2021] and Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) [grant number 303909/2019-6].

References

- [1] Thomassen G., Van Dael M., Van Passel S., 2018. The potential of microalgae biorefineries in Belgium and India: An environmental techno-economic assessment. *Bioresour. Technol.* 267, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.037>.
- [2] Bressanin J.M., Colling B., Ferreira M., Barbosa M., de Mesquita I., Bononi A., de Morais E., Cavalett O., 2020. Techno-Economic and Environmental Assessment of Biomass Gasification and Fischer–Tropsch Synthesis Integrated to Sugarcane Biorefineries. *Energies* 13, 4576; doi:10.3390/en13174576.
- [3] Ferreira A., Gouveia L., 2020. Microalgal biorefineries. *Handbook of Microalgae-Based Processes and Products*, Elsevier, 771–798. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818536-0.00028-2>.
- [4] Nizamuddin S., Ahmed H., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A., Abro R., Ali S., Ali B., 2017. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73, 1279-1289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>.

- [5] Song B., Lin R., Lam C.H., Wu H., Tsui T.H., Yu Y., 2021. Recent advances and challenges of inter-disciplinary biomass valorization by integrating hydrothermal and biological techniques. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 135. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110370>.
- [6] Gupta S. Shastri Y., Bhartiya S., 2016. Model-based optimisation of biodiesel production from microalgae. *Comput. Chem. Eng.* 89, 222–249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.01.014>.
- [7] Solis C. et al., 2021. A Multi-Objective Life Cycle Optimization Model of an Integrated Algal Biorefinery toward a Sustainable Circular Bioeconomy Considering Resource Recirculation. *Energies*, 14, 1416. <https://doi.org/10.3390/en14051416>
- [8] Sy C.L., Ubando A.T., Aviso K.B., Tan R.R., 2018. Multi-objective target oriented robust optimization for the design of an integrated biorefinery. *J. Clean. Prod.* 170, 496-509. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.140>.
- [9] Moncada J., El-Halwagi M., Cardona C., 2013. Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresour. Technol.* 135, 533-543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>.
- [10] Oliveira C. et al., 2018. Process integration of a multiperiod sugarcane biorefinery. *Applied Energy*, 213, 1, 520-539. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.020>.
- [11] Khatiwada D., Leduc S., Silveira S., McCallum I., 2016. Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. *Renew. Energy*, 85, 371-386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.009>.
- [12] Herrera O. et al., 2019. Use of anaerobic co-digestion as an alternative to add value to sugarcane biorefinery wastes. *Bioresour. Technol.* 287, 121443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121443>.
- [13] Pandey A., Soccol C., Nigam P., Soccol, V. T., 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 74, 1, 69-80. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00142-X)
- [14] Hernández J., 2009. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. *Bioresour. Technol.* 100, 3, 1238-1245. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.062>.
- [15] Martinez E., Amezcua M., Sadhukhan J., Anell J. A., 2018. Sugarcane bagasse valorization strategies for bioethanol and energy production. *Intech*, 71-86. DOI: 10.5772/intechopen.72237
- [16] Bettani S.R. et al., 2019. Sugarcane Vinasse and Microalgal Biomass in the Production of Pectin Particles as an Alternative Soil Fertilizer. *Carbohydrate Polymers*, 203, 322 – 330. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.041>.
- [17] Ariza, D. et al., 2019. Evaluación de producción de biogás y reducción de carga orgánica de vinazas mediante digestión anaerobia. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 21, 2, 118 – 130, 2019. DOI: 10.15446/rev.colomb.biote.v21n2.79555.
- [18] Fuess, L.T., Garcia, M.L., Zaiat, M., 2018. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. *Sci. Total Environ.* 634, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.326>.

- [19] Brennan L., Owende P., 2010. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and coproducts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2), 557-577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>.
- [20] Kadir W., Lam M.K., Uemura Y., Lim J.W., Lee K.T., 2018. Harvesting and pre-treatment of microalgae cultivated in wastewater for biodiesel production: A review. *Energy Con. Manag.* 171, 1416–1429 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.074>.
- [21] Rizwan M., Almansoori A., Elkamel A., 2018. An overview on synthesis and design of microalgal biorefinery configurations by employing superstructure-based optimization approach. *Energy Systems* 10, 941-966. <https://doi.org/10.1007/s12667-018-0296-6>.
- [22] Arabi, M., Yaghoubi, S., Tajik, J., 2019. Algal biofuel supply chain network design with variable demand under alternative fuel price uncertainty: A case study. *Comput. Chem. Eng.* *Energy* 130 (2). <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106528>.
- [23] Santana H., Cereijo C.R., Teles, V.C., Nascimento R.C., Fernandes M.S., Brunale P., Campanha R.C., Soares I.P., Silva F.C.P., Sabaini P.S., 2017. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. *Bioresour. Technol.* 228, 133–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.075>.
- [24] Quintero V., García J.B., Contreras J., Barajas A., Barajas C., Lavecchia R., Zuorro A., 2019. Vinasse as a Sustainable Medium for the Production of *Chlorella vulgaris* UTEX 1803. *Water* 11 (8). <https://doi.org/10.3390/w11081526>.
- [25] Marques S., Nascimento I., de Almeida P., Chinala F., 2013. Growth of *Chlorella vulgaris* on Sugarcane Vinasse: The Effect of Anaerobic Digestion Pretreatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 171, 1933–1943. DOI: 10.1007/s12010-013-0481-y.
- [26] Vargas Ramirez N.N, Farenzena M., Trierweiler J.O., 2014. Growth of Microalgae *Scenedesmus* sp in Ethanol Vinasse. *Brazilian archives of Biology and technology* 57 (5), 630-635. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-891320140179>.
- [27] Dos Santos R.R., Araújo O.D.Q.F., de Medeiros J.L., Chaloub R.M., 2016. Cultivation of *Spirulina maxima* in medium supplemented with sugarcane vinasse. *Bioresour. Technol.* 204, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.077>.
- [28] Serejo M., Ruas G., Braga G., Paulo P., Boncz M., 2021. *Chlorella vulgaris* growth on anaerobically digested sugarcane vinasse: influence of turbidity. *An Acad. Bras. Cienc.* 93(1), DOI: 10.1590/0001-3765202120190084.
- [29] Solis C.M., San Juan J., Mayol A.P., Sy C., Ubando A.T., Cuiaba A.B., 2021. A Multi-Objective Life Cycle Optimization Model of an Integrated Algal Biorefinery toward a Sustainable Circular Bioeconomy Considering Resource Recirculation. *Energies* 14, 1416. <https://doi.org/10.3390/en14051416>.
- [30] Rizwan M., Lee J.H., Gani R., 2013. Optimal processing pathway for the production of biodiesel from microalgal biomass: a superstructure based approach. *Comput. Chem. Eng.* 58, 305-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.08.002>.
- [31] Gupta S. Shastri Y., Bhartiya S., 2017. Optimization of integrated microalgal biorefinery producing fuel and value-added products. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 11 (6), 130-150. <https://doi.org/10.1002/bbb.1805>.

- [32] Giarola S., Zamboni A., Bezzo F., 2011. Spatially explicit multi-objective optimisation for design and planning of hybrid first and second generation biorefineries. *Comput. Chem. Eng.* 35 (9), 1782-1797. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.020>.
- [33] Santibanez-Aguilar J. E., González-Campos J. B., Ponce-Ortega J. M., Serna-González M., El-Halwagi M. M., 2014. Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives. *J. Clean. Prod.* 65, 270–294. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.004>.
- [34] Kim J., Realff M.J., Lee J.H., Whittaker C., Furtner L., 2011. Design of biomass processing network for biofuel production using an MILP model. *Biomass & Bioenergy* 35 (2), 853–871. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.11.008>
- [35] Duarte, A., Sarache, W., Costa, Y., 2014. A facility-location model for biofuel plants: applications in the Colombian context. *Energy* 72 (1), 476-483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.069>.
- [36] Pina E.A., Palacios-Bereche R., Chavez-Rodriguez M.F., Ensinas A., Modesto M., Nebra S., 2017. Reduction of process steam demand and water-usage through heat integration in sugar and ethanol production from sugarcane e Evaluation of different plant configurations. *Energy* 138, 1263–1280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.054>.
- [37] Santos, R.F., Borsoi, A., Secco, D., de Souza, S.M.N., Constanzi, R.N., 2011. Brazil's Potential for Generating Electricity from Biogas from Stillage. *World Renewable Energy Congress*, Sweden, pp. 425-433.
- [38] Fuess, L.T., Zaiat, M., 2018. Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogás applications. *Process Saf. Environ. Protect.* 115, 27-37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.007>.
- [39] Singh, B., Guldhe, A., Rawat, I., Bux, F., 2014. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29, 216–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.067>.
- [40] Moreno-Garcia L., Adjallé K., Barnabé S., Raghavan G. S. V., 2017. Microalgae biomass production for a biorefinery system: Recent advances and the way towards sustainability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 493–506. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.024>.
- [41] Chisti Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 25(3), 294-306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>
- [42] Collet P., Hélias A., Lardon L., Ras M., Goy R.A. Steyer J.P., 2011. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. *Bioresour. Technol.* 102 (1), 207–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.154>.
- [43] Haghpanah T., Amin Sobati M., Saman Pishvae M., 2022. Multi-objective superstructure optimization of a microalgae biorefinery considering economic and environmental aspects. *Comput. Chem. Eng.* Energy 164. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107894>.
- [44] Guieysse B., Béchet Q., Shilton A., 2013. Variability and uncertainty in water demand and water footprint assessments of fresh algae cultivation based on case studies from five

- climatic regions. *Bioresour. Technol.* 128, 317-323.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.096>.
- [45] Pereira I. Z., Dos Santos I. F. S., Barros R. M., De Castro e Silva H. L., Tiago Filho G. L., Moni e Silva A. P., 2020. Vinasse biogas energy and economic analysis in the state of São Paulo, Brazil. *J. Clean. Prod.*, 260, 121018, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121018.
- [46] Mian A., Ensinas A., Marechal F., 2015 Multi-objective optimization of SNG production from microalgae through hydrothermal gasification. *Comput. Chem. Eng. Energy* 76, 170-183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.01.013>.
- [47] Stephenson A.L., Kazamia E., Dennis J.S., Howe C.J., Scott S.A., Smith A.G., 2010. Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors. *Energy Fuels* 24, 4062–4077. <https://doi.org/10.1021/ef1003123>.
- [48] Fasaei F., Bitter J.H., Slegers P.M., van Boxtel A.J.B., 2018. Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems. *Algal Research* 31, 347-362. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.11.038>.
- [49] Torres A., Padrino S., Brito A., Díaz L., 2023. Biogas production from anaerobic digestion of solid microalgae residues generated on different processes of microalgae-to-biofuel production. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 4659–4672. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01898-9>
- [50] Zhu Y., Xu Y., Schmidt A., Thorson M., Cronin D., Santosa D., Edmundson S., Li S., Snowden-Swan L., Valdez P., 2023. Microalgae Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading: 2022 State of Technology. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830.
- [51] Snowden-Swan L., Billing J., Thorson M., Schmidt A., Santosa M., Jones S., Hallen R., 2020. Wet Waste Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading to Hydrocarbon Fuels: 2019 State of Technology. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830
- [52] Heilmann S.M., Davis H., Jader L.R., Lefebvre P.A., Sadowsky M.J., Schendel F., von Keitz M., Valentas K.J., 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass & bioenergy* 34, 875-882. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.032>.
- [53] Ipiiales R.P., de la Rubia M.A., Diaz E., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., 2021. Integration of Hydrothermal Carbonization and Anaerobic Digestion for Energy Recovery of Biomass Waste: An Overview. *Energy Fuels* 35, 21, 17032–17050. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01681>
- [54] HyJack, 2023 [Internet]. Available from: <https://hyjack.tech/components/electrolyser>; 2023.
- [55] Jarunglumlert T., Bampenrat A., Sukkathanyawat H., Pavasant P., Prommuak C., 2022. Enhancing the potential of sugarcane bagasse for the production of ENplus quality fuel pellets by torrefaction: an economic feasibility study. *Biofuel Research Journal* 36, 1707-1720. DOI: 10.18331/BRJ2022.9.4.2
- [56] García Sanchez J., 2016. Producción de biometano a partir de biogás de vertedero. Trabajo Fin de Máster, Escuela Técnica Superior de Ingeniería - Universidad de Sevilla. Available from: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70769/fichero/TFM+>

[+Producci%C3%B3n+de+biometano+a+partir+de+biog%C3%A1s+de+vertedero+-+Versi%C3%B3n+final.pdf.](#)

- [57] Zamalloa C., Vulsteke E., Albrecht J., Verstraete W., 2011. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. *Bioresour. Technol.* 102 (2), 1149-1158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.017>.
- [58] Tarhan S.Z., Koçer A.T., Özçimen D., Gokalp I., 2021. Cultivation of green microalgae by recovering aqueous nutrients in hydrothermal carbonization process water of biomass wastes. *Journal of Water Process Engineering* 40. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101783>.
- [59] Silva A.F.R., Brasil Y.L., Koch K., Amaral M.C.S., 2021. Resource recovery from sugarcane vinasse by anaerobic digestion – A review. *Journal of environmental management* 295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113137>.
- [60] SIPRA. Sistema de Información para la Planificación Rural Agropecuaria. [Internet]. Available from: <https://sipra.upra.gov.co/nacional> [Accessed February 13, 2023].
- [61] Google Maps, 2023. Google (Colombia). Direcciones de google maps para conducir entre ciudades de Colombia. (Accessed May 2023).

APPENDICES

DESIGN OF SUGARCANE-MICROALGAE BIOREFINERIES USING A SUPERSTRUCTURE PROCESS MODELLING AND SUPPLY CHAIN OPTIMISATION STRATEGY: A CASE STUDY IN COLOMBIA

Jorge Eduardo Infante Cuan^a, Victor Fernandes Garcia^b, Adriano Viana Ensinas^a

^aFederal University of Lavras, Brazil

^bFederal University of ABC, Santo André, Brazil

Appendix A. Mathematical model

Objective function

The objective is cost minimisation. The difference between the costs incurred throughout the biorefinery and the revenues from services and carbon credits is calculated in Eq. (A.1).

$$\text{Min Cost} = \text{investment} + \text{resource} + \text{transport} - \text{service} - \text{carboncredit} \quad (\text{A.1})$$

Eq. (A.2) – (A.6) explain the calculations of investment costs, resource costs, transport costs, service revenues and carbon credit revenues.

$$\text{investment} = \sum_{re,cl,u} uc_{re,cl,u} \cdot (AF \cdot (1 + MC + OC + LC)) \quad (\text{A.2})$$

$$\text{resource} = \sum_{re,cl,r,s,y} (RC_{r,y} \cdot rp_{re,cl,r,y} \cdot OR_{r,s}) \cdot (1 + LC) \quad (\text{A.3})$$

$$\text{transport} = \sum_{re,cl,c,s,y,p} (sic_{re,cl,c,s,p} \cdot DIS_{re,c} \cdot TC_s) \quad (\text{A.4})$$

$$\text{service} = \sum_{re,cl,se,s,y} (SC_{se,y} \cdot sp_{re,cl,se,y} \cdot IS_{se,s}) \quad (\text{A.5})$$

$$\text{carboncredit} = (\sum_{re,cl,r,s,y} (EE_r \cdot rp_{re,cl,r,y} \cdot OR_{r,s}) + \sum_{s,y} (et_{s,y})) - \sum_{re,cl,se,s,y} (EA_{se} \cdot sp_{re,cl,se,y} \cdot IS_{se,s}) \cdot CCP \quad (\text{A.6})$$

The model constraint regarding the demand for consumer streams is shown in Eq. (A.7). The total quantity of each stream produced in the biorefinery must be greater than or equal to the consumer demand for each stream.

$$\sum_{re,cl,se} sp_{re,cl,se,y} \cdot IS_{se,s} \cdot T_s \leq \sum_c DC_{s,y,c} \quad (\text{A.7})$$

Eq. (A.8) describes the inventory flow in the biorefinery under study.

$$\sum_{u,l} upp_{re,cl,u,l,p} \cdot OU_{u,s} + \sum_r rpp_{re,cl,r,p} \cdot OR_{r,s} \cdot RAC_{re,cl,r,p} = \sum_{u,l} upp_{re,cl,u,l,p} \cdot IU_{u,s} + \sum_{se} spp_{re,cl,se,p} \cdot IS_{se,s} \quad (\text{A.8})$$

Eq. (A.9) - (A.10) indicate the restrictions on the amount of resources.

$$\sum_{re,cl} rq_{re,cl,r,y} \leq RQ_{re,r,y} \quad (A.9)$$

$$rp_{re,cl,r,y} \cdot OR_{r,s} \leq rq_{re,cl,r,y} \quad (A.10)$$

Eq. (A.11) - (A.12) indicate the resource quantity balance constraints.

$$rp_{re,cl,r,y} \cdot OR_{r,s} = \sum_p rpp_{re,cl,r,p} \cdot OR_{r,s} \cdot RAC_{re,cl,r,p} \quad (A.11)$$

$$yrp_{s,y} = \sum_{re,cl,p,r} rpp_{re,cl,r,p} \cdot OR_{r,s} \quad (A.12)$$

Eq. (A.13) - (A.15) indicate the restrictions of the balance of services produced.

$$sp_{re,cl,se,y} \cdot IS_{se,s} = \sum_p spp_{re,cl,se,p} \cdot IS_{se,s} \quad (A.13)$$

$$yvsp_{s,y} = \sum_{re,cl,p,se} spp_{re,cl,se,p} \cdot IS_{se,s} \quad (A.14)$$

$$\sum_{se} sp_{re,cl,se,y} \cdot IS_{se,s} \cdot T_s = \sum_p sep_{re,cl,c,s,p} \cdot T_s \quad (A.15)$$

Eq. (A.16) refers to the emission restriction generated by the transported services.

$$et_{s,y} = \sum_{re,cl,c,p} sic_{re,cl,c,s,p} \cdot DIS_{re,c} \cdot FET_s \quad (A.16)$$

Eq. (A.17) - (A.19) are the transport constraints used in the model.

$$sep_{re,cl,s,p} \cdot T_s = \sum_c sic_{re,cl,c,s,p} \cdot T_s \quad (A.17)$$

$$\sum_{re,cl,p} sic_{re,cl,c,s,p} \cdot T_s \leq DC_{s,y,c} \quad (A.18)$$

$$\sum_{re,cl} sic_{re,cl,c,s,p} \cdot T_s = tsc_{p,c,s} \cdot T_s \quad (A.19)$$

Eq. (20) - (26) are constraints used in the model for the units.

$$uu_{re,cl,u} = \sum_{u,l} uul_{re,cl,u,l} \quad (A.20)$$

$$MAXC_{u,l} \cdot uul_{re,cl,u,l} \geq uml_{re,cl,u,l} \quad (A.21)$$

$$MINC_{u,l} \cdot uul_{re,cl,u,l} \leq uml_{re,cl,u,l} \quad (A.22)$$

$$uc_{re,cl,u} = \sum_l uml_{re,cl,u,l} \cdot CE_{u,l} + uml_{re,cl,u,l} \cdot FC_{u,l} \quad (A.23)$$

$$upp_{re,cl,u,l,p} / PD_p \leq uul_{re,cl,u,l} \cdot MAXC_{u,l} \quad (A.24)$$

$$upp_{re,cl,u,l,p} / PD_p \geq uul_{re,cl,u,l} \cdot MINC_{u,l} \quad (A.25)$$

$$upp_{re,cl,u,l,p} / PD_p \leq uml_{re,cl,u,l} \quad (A.26)$$

Table A.1. Parameters and decision variables

Symbol	Description	Unit
Parameters		
AF	Annualisation factor	
CCP	Carbon Footprint Selling Price	US\$/tonne CO ₂ eq
CE	Equipment cost, per unit of capacity.	US\$/tonne or US\$/MWh
DC	Total demand of a flow for a consumer during the year	Tonne/year
DIS	Distance from a producing region to a consuming region	km
EA	Quantity of carbon dioxide avoided by service.	Tonne CO ₂ eq/tonne service
EE	Quantity of carbon dioxide emitted by resource.	Tonne CO ₂ eq/tonne resource
FC	Fixed cost of a technology, per unit of capacity.	US\$/tonne or US\$/MWh
FET	Transport emission factor.	Tonne CO ₂ eq/tonne-km
IS	Parameter of the reference flow entering the service.	Tonne/h
IU	Parameter of the reference flow entering the unit.	Tonne/h
LC	Cost of labour.	
MAXC	Maximum capacity of a unit depending on the level.	
MC	Cost of maintenance.	
MINC	Minimum capacity of a unit depending on the level.	
OC	Cost of operating supplies, plant overhead, administration, local taxes and insurance.	
OR	Parameter of the reference flow leaving the resource.	Tonne/h
OU	Parameter of the reference flow leaving the unit.	Tonne/h
PD	Duration of period.	h
RAC	Availability of resources in the regions.	
RC	Cost of a resource.	US\$/tonne
RQ	Quantity of resource available in the regions.	Tonne/year
SC	Cost of a service.	US\$/tonne
T	Parameter to indicate what can be transported.	
TC	Cost of transport.	US\$/tonne-km
Variables		
	Description	
et	Emissions generated by transport	Tonne CO ₂ eq
rp	Total consumption of the resource in a year.	Tonne/year
rpp	Total consumption of the resource in a year.	Tonne/year
rqc	Amount of resource depending on the units that are per region	Tonne/year
sep	Flow exported during a period.	Tonne/year
sic	Flow imported during a period.	Tonne/year
sp	Total production of the service in a year.	Tonne/year
spp	Total production of the service in a year.	Tonne/year
tsc	Amount of flow exported by consumers	Tonne/year
uc	Cost of the unit	US\$
uml	Multiplier variable to know the amount of input and output in the unit in a level	
upp	Quantity produced during a period	
uu	Binary variable, 1 if a unit is used.	[0, 1]
uul	Binary variable, 1 if a level is used in a unit	[0, 1]
yrp	Total resource consumption by all regions.	Tonne/year
ysp	Total production of the service by all regions.	Tonne/year

Table A.2. List of sets

Name	Description	Index
CLUSTER	Limits of a biorefinery that can exist within a region.	cl
CONSUMER	Set of consumers studied for the case study.	c
LEVEL	Set of levels for the biorefinery.	l
MODAL	Set of transportation modes.	m
PERIOD	Set of periods.	p
REGION	Set of regions studied for the case study.	re
RESOURCE	Set of resources available for the biorefinery.	r
SERVICE	Set of services (biofuels, value-added products) produced by the biorefinery.	se
STREAM	Set of streams that enter or leave a unit for subsequent conversion.	s
UNIT	Set of units that carry out the conversion process.	u
YEAR	Set of years studied for the case study.	y

Appendix B. Cost

The following cost components were considered in the optimisation model: capital costs (CC), fixed costs (FC), resource costs (RC), service costs (SC), labour costs (LC), maintenance costs (MC), transport costs (TC) and other costs (OC).

Capital costs refer to the initial capital expenditure required to build the biorefinery process units, expressed on a cost-per-process unit basis. For the calculation of the capital cost required for the construction of the plants and process units, reference was made to data reported in the literature where the capacity is known. As the costs of the units vary over time, the cost value of the different units was updated to the year 2020 equivalent using the Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). The costs were adjusted using Eq. (B.1).

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{INDEX_1}{INDEX_2} \quad (B.1)$$

Where C_1 = equipment cost in year,

C_2 = equipment cost in year 2,

INDEX1 = cost index in year 1,

INDEX2 = cost index in year 2,

The cost of a new plant with the desired capacity size is determined based on the known cost of a similar plant with a different capacity level using the exponential scaling expression in Eq. (B.2).

$$CE = CB * \left(\frac{Q}{Q_B}\right)^n \quad (B.2)$$

Where CE = Equipment cost for capacity Q,

CB = Base Equipment cost for capacity Q_B ,

n = scaling factor, is an exponent between 0.3 and 1.0.

In the current study, exponent values of 0.6 were assumed for all unit, except for the hydrogen production technologies where a value of 0.77 was assumed [1], for the solar plant

where a value of 0.82 was assumed [1] and for the decanter where a value of 1 was assumed because it is modular. The costs were linearised to find the linear approximation. The following procedure was used to linearise the costs 1) Eq. B.2 was used to calculate the cost of the equipment at different capacities, thus obtaining a curve, 2) the curve was then divided into three parts, and 3) for each division of the curve, the value of the slope and the point of intersection of the straight line with the y-axis were obtained, these values representing the cost of the equipment (CE) and the fixed costs (FC) respectively.

Table B.1. Cost units

Units	Cost and capacity
Distillery ^a	Cost: US\$116 million, to process 500 tonne/h of sugarcane.
VinasseBD ^b	Cost: US\$6.86 million, for a vinasse flow of 9207 m ³ /d.
Openponds ^c	Cost: US\$14.72 million, for an open pond of 400 ha.
Decanter ^d	Cost: US\$ 1.31 million, for a volume of 34.800 m ³
Flocculation ^e	Cost: US\$ 0.7 million, for a volume of 1000 m ³
Centrifuge ^f	Cost: US\$ 2.468 million, for a capacity of 463 m ³ /h.
MicroalgaeBD ^g	Cost: US\$66.35 million, for 123 MW of CH ₄ produced.
Liquefaction ^h	Cost: US\$ 134.6 million, for 58.08 tonne dry microalgae/h.
Carbonisation ⁱ	Cost: US\$ 28.3 million, for an input flow of 416.67 tonne/h.
AqueousfaseBD ^j	Cost: US\$ 0.61 million, for an input flow of 50.605 tonne/h.
SCgasification ^k	Cost: US\$ 30.42 million, for an input flow of 90.34 MW.
Biogaspurification ^l	Cost: US\$ 3.4 million, for an input flow of 2000 Nm ³ /h.
AEH2 ^m	Cost: US\$ 7.446 million, to produce 0.13 tonne H ₂ /h.
PEMH2 ⁿ	Cost: US\$ 8.8 million, to produce 0.13 tonne H ₂ /h.
Boiler ^o	Cost: US\$ 14.18 million, to produce 123 MW.
CHP ^p	Cost: US\$ 45 million, to produce 44 MW of electricity.
Biogas and Bagasse Power ^q	Cost: US\$ 22.58 million, to produce 30 MW.
Dry torrefaction and pelletisation ^r	Cost: US\$ 18.55 million, to produce 6.3 tonne pellets/year.
Solar plant ^s	Cost: US\$ 22.203 million, to produce 19.71 MW

^a Cost: US\$ 113.7 million, to process 500 tonne/h of sugarcane [2].

^b Cost: US\$ 6.5 million, for a vinasse flow of 9207 m³/d [3].

^c Cost: US\$ 13.6 million, for an open pond of 400 ha [4].

^d Cost: US\$ 0.0343 million, for a volume of 1000 m³/h [4].

^e Cost: US\$ 0.6480 million, for a volume of 1000 m³/h [4].

^f Cost: US\$ 2.24 million, for a capacity of 463 m³/h [5].

^g Cost: US\$ 67.12million, for biogas production of 3.7 MMBtu/year [6].

^h Cost: US\$ 132.2 million, for 128044 lb dry microalgae/h [7]

ⁱ Cost: US\$ 25.7 million, for an input flow of 10000 tonne/d [8].

^j Cost: US\$ 441 US\$ m³/d [9].

^k Cost: US\$ 30.42 million, for an input flow of 90.34 MW [10]. For this unit, the following was taken into account: Total Direct Costs (TDC): 18.5% of Total Installed Cost (TIC), Total Indirect Costs: 60% % of TDC, land: 6% of Total Purchased Unit Cost and working capital: 5% of FCI [11].

^l Cost: US\$ 3.4 million, for an input flow of 2000 Nm³/h [12].

^m Cost: US\$ 7.446 million, to produce 0.13 tonne H₂/h [1].

ⁿ Cost: US\$ 8.8 million, to produce 0.13 tonne H₂/h [1].

^o Cost: US\$ 12.5 million, to produce 123 MW.

^p Cost: US\$ 45 million, to produce 44 MW of electricity.

^q Cost: US\$ 22.58 million, to produce 30 MW of electricity.

^r Cost: US\$ 18.55 million, to produce 54400 tonne pellets/year [13].

^s Cost: US\$ 22.203 million, to produce 19.71 MW [1].

Table B.2. Linearised cost

Units	LEVEL	MINC – MAXC	CE	FC
Distillery	L1	0.2 – 0.89	94.636	27.605
	L2	0.9 – 4	52.097	63.551
VinasseBD	L1	0.05 – 0.29	9.6978	0.6925
	L2	0.3 – 0.89	5.3166	1.8098
	L3	0.9 – 5.3	2.9056	4.0758
Openponds	L1	0.1 – 0.49	15.935	2.2524
	L2	0.5 – 1.29	9.5454	4.4744
	L3	1.3 – 8	5.0789	10.627
Decanter	L1	0.2 - 500	1.3134	0
Flocculation	L1	0.1 – 0.49	0.7578	0.1071
	L2	0.5 – 1.29	0.4445	0.2128
	L3	1.3 – 10	0.2261	0.3918
Centrifuge	L1	0.1 – 0.49	2.6717	0.3776
	L2	0.5 – 0.89	1.7674	0.7502
	L3	0.9 – 4.5	1.1084	1.3521
MicroalgaeBD	L1	0.02 – 0.19	128.63	4.0652
	L2	0.2 – 0.89	54.13	15.79
	L3	0.9 – 4.5	29.798	36.35
Hydrothermal Liquefaction	L1	0.052 – 0.29	189.24	13.753
	L2	0.3 – 0.89	104.29	35.503
	L3	0.9 – 4.5	60.436	73.724
Hydrothermal Carbonisation	L1	0.027 – 0.19	53.067	1.9028
	L2	0.2 – 0.89	23.08	6.7323
	L3	0.9 – 4.5	12.705	15.499
AqueousBD	L1	0.2 – 0.89	0.4977	0.1452
	L2	0.9 – 4.5	0.274	0.3342
SCgasification	L1	0.05 – 0.19	51.997	2.4709
	L2	0.2 – 0.89	24.818	7.2391
	L3	0.9 – 4.5	13.662	16.666
BiogasUpgrading	L1	0.2 – 0.49	2.8992	0.7739
	L2	0.5 – 1	2.6102	0.8887
BiogasUpgrading	L3	1.01 – 12	1.0699	2.3501
AELH2	L1	0.2 – 0.89	6.8259	0.8869
	L2	0.9 – 4.79	4.7859	2.6949
	L3	4.8 – 7	3.8158	6.6603
PEMH2	L1	0.2 – 0.89	8.0736	1.0491
	L2	0.9 – 4.79	5.6606	3.1875
	L3	4.8 – 7	4.5133	7.8777
Boiler	L1	0.3 – 0.89	10.99	3.741
	L2	0.9 – 2.1	7.4346	6.7699
	L3	2.101 – 8	4.618	12.434
CHP	L1	0.2 – 0.89	36.712	10.709
	L2	0.9 – 4.49	20.372	24.653
	L3	4.5 – 16	11.005	61.43
Biogas and Bagasse Power	L1	0.2 – 0.89	18.424	5.3743
	L2	0.9 – 4.49	10.224	12.372
	L3	4.5 – 30	4.6323	34.837
Dry torrefaction and pelletisation	L1	0.367 – 0.69	14.959	4.7086
	L2	0.7 – 1.29	11.422	7.0663
	L3	1.3 – 30	4.2178	16.229
Solar plant	L1	0.1 – 0.59	22.963	1.1896
	L2	0.6 – 1.59	18.248	3.826
	L3	1.6 – 20	12.506	12.709

To calculate the road transportation cost of bioethanol, bagasse pellets and diesel, a simulation was performed based on data from the Colombian Ministry of Transport [14], taking into account different variables (vehicle configuration, transport unit, waiting time for loading and unloading, origin and destination of the load). The result of the simulation indicated a cost of 0.076 US\$/tonne-km. For road transport costs of SNG, Tractebel Engineering S.A. [15] reported that for distances of 1000 miles, the transport cost was 10.46 US\$/MMBTU. DeSantis et al. [16] reported that the cost of electricity transmission was 0.0415 US\$/MWh-mile.

The economic data for raw materials, reagents, solvents, products, utilities, labour costs, maintenance costs, modal costs and other costs are presented in Table B.3.

Table B.3. Cost used in the economic analysis.

Item	Price	Reference
Sugarcane	35.05 US\$/tonne	[17]
Flocculant	150 US\$/tonne	[18]
Electricity	65 US\$/MWh	[19]
Water	1.32 US\$/tonne	[17]
Oxalic acid	510 US\$/tonne	[20]
Diesel	356 US\$/tonne	[21]
Bioethanol ^a	476 US\$/tonne	[21]
Green diesel ^b	370 US\$/tonne	[21]
SNG ^c	281 US\$/tonne	[21]
Bagasse pellet ^d	141 US\$/tonne	[21]
Jet fuel	753 US\$/tonne	[21]
Natural gas	266 US\$/tonne	[21]
Coal	268 US\$/tonne	[21]
Transport cost of bioethanol	0.076 US\$/tonne-km	Calculated
Transport cost of electricity	0.026 US\$/MWh-km	[16]
Transport cost of green diesel	0.076 US\$/tonne-km	Calculated
Transport cost of bagasse pellet	0.076 US\$/tonne-km	Calculated
Transport cost of SNG	0.32 US\$/tonne-km	[15]
Labour Cost	10% cost production	[22]
Maintenance Cost	6% cost of capital	[23]
Other Cost ^e	8.6% cost of capital	[23]
Annualisation Factor	7%	

^a The bioethanol price was quoted based on the opportunity cost of the energy-based price of gasoline and considering the cost of the producer.

^b The green diesel price was quoted based on the opportunity cost of the energy-based price of diesel and considering the cost of the producer.

^c The SNG price was quoted based on the opportunity cost of the energy-based price of natural gas and considering the cost of the producer.

^d Since there is a market for bagasse pellets as a fuel, the opportunity price is based on the energy-based price of coal.

^e Administration costs, operating supplies, plant overhead costs, local taxes and insurance.

Appendix C. Emission

Table C.1 shows the amounts of carbon dioxide equivalent avoided per amount of service produced and the amounts of carbon dioxide equivalent emitted per amount of

resource used. By the characteristics of transportation in Colombia, two-axle truck transportation was considered, which has an approximate emissions value of 0.000123 tonne CO₂ eq/tonne-km according to the studies of [24]. For the calculation of emissions from electricity distribution, it was assumed that for transmission systems with a voltage line of ± 800 kV, losses are around 7% per 1000 km for an alternating current line [25], therefore emissions generated by electricity transmission correspond to 0.00001421 tonne CO₂ eq/MWh-km.

Table C.1. Amount of CO_{2eq} avoided by services and amount of CO_{2eq} emitted by resources

Services	Value (tonne CO _{2eq} /tonne service)	Reference
Bioethanol ^a	2.46	[26]
Electricity ^b	0.203 ^c	[27]
Green diesel ^d	3.55	[28]
SNG ^e	3.23 ^f	Calculated
Bagasse pellets ^g	1.52 ^h	Calculated
Biochar ^g	2.74 ^h	Calculated
Green gasoline ⁱ	3.92	[26]
Jet fuel	3.8	[26]
Resources	Value (tonne CO _{2eq} /tonne resource)	
Sugarcane	0.01	[29]
Electricity	0.203 ^c	[27]
Aluminium sulphate	0.5	[30]
Water	0.00003	[30]
Oxalic acid	0.14	Assumed
Fossil diesel	3.55	[28]

^a Anhydrous bioethanol replaces fossil gasoline fuel.

^b Electricity replaces the Colombian electrical matrix.

^c Tonne CO₂ eq/MWh.

^d Green diesel to replaces fossil diesel fuel.

^e SNG replaces fossil natural gas fuel.

^f Calculated on the energy basis of natural gas.

^g Bagasse pellets and biochar replaces mineral coal in energy basis.

^h Calculated on the energy basis of mineral coal.

ⁱ Green gasoline replaces fossil gasoline fuel.

Appendix D.

The value of the demand for gasoline, jet fuel and diesel was reported by [31]. The values used were for the month of March 2023 and it was assumed that the value for all months of the year would be the same. The value of electricity demand was calculated using per capita consumption in Colombia, which has a value of 1,492.5 kWh (value reported for the year 2021) [32]. The value of coal and natural gas demand was reported by [33]. Having obtained the demand for gasoline, jet fuel, diesel, coal and natural gas, the demand for bioethanol, jet fuel, green diesel, bagasse pellets and synthetic natural gas was calculated using higher heating value.

Table D.1. Demand of services

Regions	Bioethanol ^a	Green Diesel ^a	Electricity ^b	SNG ^a	Bagasse Pellet ^a	Jet fuel ^a
Acacías	22,503	17,292				
Aguachica	27,056	166,500				
Agustín Codazzi	19,803	4,363				
Antioquia	250,457	216,368				
Apartadó	21,967	19,073				
Arauca	36,605	18,202				
Arauca	5,734	1,749				
Araucuita	7,171	2,112				
Arjona	12,470	7,833				
Armenia	86,620	22,817				
Atlántico	24,439	19,522				
Baranoa	5,934	2,910				
Barbacoas	9,606	6,234				
Barbosa	10,252	11,353				
Barrancabermeja	57,703	55,598		140,415		
Barranquilla	244,410	139,637	2,129,956	2,861,332		
Bello	89,066	36,740	928,200			
Bogotá	1,440,279	832,250	12,787,507			245,625
Bolívar	64,356	78,297				
Boyacá	152,642	151,225				
Bucaramanga	178,991	67,070	1,000,421			
Buenaventura	61,922	86,093				
Buga	27,712	48,042				
Cajicá	29,026	13,364				
Calarcá	17,090	11,654				
Caldas	10,705	23,637				
Caldas	41,131	24,369				
Cali	529,879	106,436	3,686,684			
Candelaria - Valle	32,237	48,272				
Caquetá	39,386	9,022				
Carepa	8,419	6,765				
Cartagena	243,019	264,362	1,710,068	1,179,458		111,227
Cartago	29,882	13,582				
Casanare	54,902	112,726				
Cauca	153,641	64,073				
Caucasia	15,258	7,679				
Cereté	26,801	45,371				
Cesar	159,769	313,691				
Chaparral	6,296	3,759				
Chía	67,296	27,751				
Chigorodó	12,899	8,052				

Regions	Bioethanol^a	Green Diesel^a	Electricity^b	SNG^a	Bagasse Pellet^a	Jet fuel^a
Chinchiná	11,396	4,583				
Chiquinquirá	15,861	7,393				
Choco	45,964	37,132				
Ciénaga	10,660	10,199				
Ciénaga de Oro	7,382	4,246				
Copacabana	13,469	19,938				
Córdoba	62,865	57,748				
Corozal	12,410	8,685				
Cúcuta	158,469	64,264	1,276,823			
Cumaribo	6,053	2,693				
Cundinamarca	327,049	349,734				
Dibulla				977,822	1,641,111	
Dos Quebradas	55,867	24,172				
Duitama	32,978	32,435				
El Bagre	9,213	5,826				
El Banco	3,915	1,620				
El Carmen de Bolívar	7,446	1,858				
El Carmen de Viboral	15,929	5,287				
El Cerrito	12,245	13,156				
El Tambo	6,580	3,276				
Envigado	60,608	11,110				
Espinal	16,686	14,129				
Facatativá	25,007	19,849				
Florencia	42,875	15,710				
Florida	9,738	2,988				
Floridablanca	51,549	13,564				
Fundación	7,007	3,995				
Funza	17,751	19,175				
Fusagasugá	30,344	29,819				
Galapa	11,298	12,895				
Garzón	16,204	4,940				
Girardot	25,959	7,182				
Girardota	16,487	62,659				
Girón	33,202	29,163				
Granada	16,417	12,425				
Guarne	22,492	25,881				
Guaviare	6,495	1,762				
Huila	96,321	51,217				
Ibagué	144,382	82,178	874,974			
Ipiales	31,012	15,329				
Itagüí	75,245	50,105				
Jamundí	45,986	11,154				

Regions	Bioethanol^a	Green Diesel^a	Electricity^b	SNG^a	Bagasse Pellet^a	Jet fuel^a
La Ceja	18,419	5,463				
La Dorada	16,320	8,682		6,122		
La estrella	16,137	10,709				
La Guajira	67,880	43,552				
La Jagua de Ibirico	41,763	13,949				
La Plata	11,781	3,909				
Lorica	15,116	7,193				
Los patios	58,935	58,806				
Madrid	22,480	56,280				
Magangué	16,763	6,863				
Magdalena	38,725	32,782				
Maicao	38,754	18,004				
Malambo	17,888	15,453				
Manaure	3,417	303				
Manizales	96,641	58,814	735,725			
María La Baja	2,452	2,539				
Marinilla	18,855	11,871				
Medellín	640,550	195,721	4,258,807			
Meta	79,395	143,624				
Mocoa	12,388	9,016				
Montelíbano	8,298	16,397				
Montería	104,706	37,888	828,445			
Mosquera	35,389	48,616				
Nariño	164,234	56,711				
Neiva	91,673	37,040				
Norte de Santander	81,120	124,731				
Ocaña	25,023	24,063				
Paipa					2,046,844	
Palmira	88,904	24,547		108,724		34,825
Pamplona	11,530	13,010				
Pasto	114,828	66,036				
Pereira	147,536	42,476	787,116			
Piedecuesta	42,869	25,952				
Pitalito	39,224	16,583				
Planeta Rica	10,601	15,295				
Plato	6,169	3,299				
Popayán	85,205	22,131	535,024			
Puerto Asís	22,685	28,862				
Puerto Colombia	45,546	14,540				
Puerto Libertador					4,374,322	
Puerto Nare				4,635,252		
Putumayo	70,245	26,629				
Quibdó	33,607	9,791				

Regions	Bioethanol^a	Green Diesel^a	Electricity^b	SNG^a	Bagasse Pellet^a	Jet fuel^a
Quindío	29,207	18,029				
Riohacha	56,419	14,041				
Rionegro	56,519	18,047				150,202
Riosucio - Caldas	4,324	1,588				
Riosucio - Choco	11,950	5,208				
Risaralda	23,833	15,747				
Sabanalarga	13,905	10,139				
Sabaneta	52,463	34,516				
Sahagún	18,257	15,447				
Sampué	2,696	1,478				
San Cayetano					1,495,261	
San Gil	16,422	9,249				
San Jose del Guaviare	17,277	6,783				
San Marcos	9,560	3,432				
San Onofre	4,881	2,955				
San Pelayo	4,110	869				
San Vicente del Caguán	13,228	5,940				
Santa Marta	95,119	40,516	926,615	964,217		35,343
Santa Rosa de Cabal	10,804	4,386				
Santander	110,802	111,818				
Santander de Quilichao	25,636	15,039				
Saravena	7,342	4,074				
Sincelejo	66,803	16,503				
Soacha	74,202	53,482	1,334,037			
Sogamoso	32,272	25,590				
Soledad	67,336	51,439	1,111,831	4,843,571		55,079
Sucre	44,413	22,994				
Tame	12,970	8,238				
Tibú	17,922	7,018				
Tierralta	11,817	3,042				
Tocancipa	12,575	23,698			1,221,822	
Tolima	123,699	146,367				
Tuchín	1,417	340				
Tuluá	33,322	13,349				
Tumaco	56,512	7,265				
Tunja	48,625	22,613				
Turbaco	32,086	11,974				
Turbo	17,259	10,306				
Ubaté	17,034	16,883				
Uribia	11,933	3,215				
Valle del Cauca	127,106	164,008				

Regions	Bioethanol ^a	Green Diesel ^a	Electricity ^b	SNG ^a	Bagasse Pellet ^a	Jet fuel ^a
Valledupar	155,059	38,850	897,846			
Vichada	12,215	5,167				
Villa del Rosario	39,699	15,185				
Villamaría	13,722	6,837				
Villavicencio	127,975	61,974	895,980			
Yopal	52,453	66,237		1,064,273		
Yumbo	66,023	88,051				
Zipaquirá	31,235	21,535				
Zona Bananera	6,501	2,153				

^a Tonne/y

^b MWh/y

Appendix E. Supply chain

Table E.1. Supply chain of electricity (Configuration 1) (MWh/y)

Consumer regions	Producer regions				
	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Bogota	2,997,931	416,765	3,373,507		910,817
Medellin	4,258,807				
Cali				3,686,684	
Soacha		1,334,037			
Cúcuta			1,276,823		
Bucaramanga			1,000,421		
Bello	928,200				
Ibagué		718,635		156,339	
Monteria	828,445				
Pereira				787,116	
Manizales					735,725
Popayán		535,024			

Table E.2. Supply chain of Bioethanol (Configuration 2) (Tonne/y)

Consumer regions	Producer regions				
	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Antioquia	1,452,668				
Arauca			69,822		
Atlántico	215,024		145,747		
Bogotá	332,063	671,061			437,155
Bolívar	361,829		16,763		
Boyacá			282,378		
Caldas	20,644			11,396	151,494
Caquetá		95,489			
Casanare			107,355		

Consumer regions	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Cauca		271,062			
Cesar			403,450		
Choco	91,521				
Córdoba	271,370				
Cundinamarca	467,181	206,125	17,034		25,007
Huila		255,203			
La Guajira			17,288		
Magdalena			168,096		
Meta		236,056		10,234	
Nariño		376,192			
Norte de Santander			392,698		
Putumayo		105,318			
Quindío				132,917	
Risaralda				238,040	
Santander			491,538		
Sucre	140,763				
Tolima		22,982		268,081	
Valle del Cauca				1,064,956	

Table E.3. Supply chain of jet fuel (Configuration 5) (Tonne/y)

Consumer regions	Producer regions				
	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Palmira		12,323		18,990	
Rionegro	36,968		23,176		6,753

Table E.4. Supply chain of Diesel – SNG (Configuration 5) (Tonne/y)

Consumer regions	Producer regions				
	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Antioquia	223,883				
Caldas					40,898
Cauca		74,628			
Santander			140,359		
Valle del Cauca				115,008	

Table E.5. Supply chain of pellet – biochar (Configuration 6) (Tonne/y)

Consumer regions	Producer regions				
	Antioquia	Cauca	Santander	Valle del Cauca	Caldas
Tocancipa		97,152		149,719	53,242
Puerto Libertador	852,504				
Paipa					
San Cayetano			1,232,885		

Appendix F - Higher heating value

Table F.1. Values of the calorific powers used for the different calculations in the model.

	HHV (MJ/kg)	Reference
Anhydrous ethanol	28.26	[34]
Gasoline	43.54	[34]
Diesel	42.29	[34]
Renewable diesel	43.98	[35]
Natural Gas	52.2	[35]
Synthetic natural gas	55.5	[35]
Mineral carbon	32.8	[35]
Biochar	31.58	[36]
Pellet	17.12	[37]
Bagasse	7.5	Assumed
Biogas	19.57	Calculated

REFERENCE

- [1] HyJack, 2023 [Internet]. Available from: <https://hyjack.tech/components/electrolyser>; 2023.
- [2] Albarelli, J., 2013. Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica. PhD diss., Faculty of Chemical Engineering, Unicamp. Available from: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2013.904969>.
- [3] Fuess L.T., Araújo Jr. M.M., Garcia M.L., Zaiat M., 2017. Designing full-scale biodigestion plants for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: how phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? Chem. Eng. Res. Des. 119, 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.023>.
- [4] Lundquist T.J., Woertz I.C., Quinn N.W.T., Benemann J.R., 2010. A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production. Energy Biosciences Institute, Berkeley, CA. Available from: https://digitalcommons.calpoly.edu/cenv_fac/188.
- [5] Davis R., Kinchin C., Markham J., Tan E.C.D., Laurens L.M.L., Sexton D., Knorr D., Schoen P, Lukas J., 2014. Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Biofuels: Algal Biomass Fractionation to Lipid- and Carbohydrate-Derived Fuel Products. National Renewable Energy Laboratory. Available from: <https://doi.org/10.2172/1159351>.
- [6] Wu Na et al., 2019. Techno-Economic Analysis of Biogas Production from Microalgae through Anaerobic Digestion. DOI: 10.5772/intechopen.86090
- [7] Jones S.B., Zhu Y., Anderson D.B., Hallen R.T., Elliot, D.C., Schmidt A.J., Albrecht K.O., Hart T.R., Butcher M.G., Drennan C., Snowden-Swan L.J., Davis R., Kinchin C., 2014. Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading. United States. <https://doi.org/10.2172/1126336>.
- [8] Ul Saqib N., Sharma H.B., Baroutian S., Dubey B., Sarmah A.K., 2019. Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. Science of the Total Environment 690, 261-276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.484>.

- [9] Sato N., Okubo T., Onodera T., Agrawal L. K., Ohashi A., Harada H., 2007. Economic evaluation of sewage treatment processes in India. *Journal of Environmental Management* 84, 447–460. doi:10.1016/j.jenvman.2006.06.019
- [10] Ozdenkçi K., De Blasio C., Sarwar G., Melin K., Koskinen J., Alopaeus V., 2019. Techno-economic feasibility of supercritical water gasification of black liquor. *Energy* 15, 116284. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116284>.
- [11] Snowden-Swan L., Billing J., Thorson M., Schmidt A., Santosa M., Jones S., Hallen R., 2020. Wet Waste Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading to Hydrocarbon Fuels: 2019 State of Technology. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830.
- [12] García Sanchez J., 2016. Producción de biometano a partir de biogás de vertedero. Trabajo Fin de Máster, Escuela Técnica Superior de Ingeniería - Universidad de Sevilla. Available from: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70769/fichero/TFM+-+Producci%C3%B3n+de+biometano+a+a+partir+de+biog%C3%A1s+de+vertedero+-+Versi%C3%B3n+final.pdf>.
- [13] Jarunglumlert T., Bampenrat A., Sukkathanyawat H., Pavasant P., Prommuak C., 2022. Enhancing the potential of sugarcane bagasse for the production of ENplus quality fuel pellets by torrefaction: an economic feasibility study. *Biofuel Research Journal* 36, 1707-1720. DOI: 10.18331/BRJ2022.9.4.2
- [14] Ministerio de Transporte [Internet]. Available from: <https://plc.mintransporte.gov.co/Runtime/empresa/ctl/SiceTAC/mid/417>.
- [15] Tractebel Engineering S.A.. CNG for commercialization of small volumes of associated gas (Vol. 2) (English). Washington, D.C.: World Bank Group. <http://documents.worldbank.org/curated/en/210571472125529218/CNG-for-commercialization-of-small-volumes-of-associated-gas>.
- [16] DeSantis D., James B., Houchins C., Saur G., Lyubovsky M., 2021. Cost of long-distance energy transmission by different carriers. *iScience* 22(12), 103495. doi: 10.1016/j.isci.2021.103495.
- [17] Moncada J., El-Halwagi M.M., Cardona C.A., 2013 Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case, *Bioresour. Technol.* 135, 533–543. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>.
- [18] Made in China [Internet]. Available from: https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/aluminium_sulphate_price.html.
- [19] XM, 2023 [Internet]. Available from: <https://www.xm.com.co/noticias/5620-en-enero-del-2023-el-precio-de-bolsa-de-energia-aumento-37424-copkwh#:~:text=Este%20aumento%20obedece%20en%20gran,a%20128.27%20en%20enero%20de>
- [20] India Mart, 2023 [Internet]. Available from: <https://www.indiamart.com/proddetail/oxalic-acid-13650926662.html>.
- [21] UPME, 2023 [Internet]. Available from: <https://www1.upme.gov.co/sipg/Paginas/Estructura-precios-combustibles.aspx>

- [22] Peters M., Timmerhaus K., West R., 2002. Plant Design and Economics for Chemical Engineers.
- [23] Turton R., Bailie R., Whiting W., Shaeiwitz J., 1998. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.
- [24] Zamboni A., Shah N., Bezzo F., 2009. Spatially explicit static model for the strategic design of future bioethanol production systems. 2. multi-objective environmental optimization. Energy and Fuels, 23(10), 5134-5143. DOI: 10.1021/ef900456w.
- [25] ETSAP [Internet], 2014. Electricity Transmission and Distribution. Available from: <https://iea-etsap.org/index.php/training/10-home/66-electricity-transmission-and-distribution>.
- [26] Ecoinvent [Internet], 2014. Ecoinvent Database. <https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/data-releases/ecoinvent-3-1/>
- [27] UPME - Unidad de Planeación Minero Energética, 2016. [Internet]. Available from: http://www.upme.gov.co/calculadora_emisiones/aplicacion/calculadora.html.
- [28] Slade R., Bauen A., 2013. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. Biomass & Bioenergy 53, 29-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.019>.
- [29] Andrade H., Segura M., Varona J., 2014. Estimation of the carbon footprint of the production system of sugar cane (*Saccharum officinarum*) in Palmira, Valle del Cauca, Colombia. Revista de Investigación Agraria y Ambiental, v. 6. <https://doi.org/10.22490/21456453.1260>.
- [30] Winnipeg [Internet]. Available from: https://legacy.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/documents/2012/682-2012/682-2012_appendix_h-wstp_south_end_plant_process_selection_report/appendix%207.pdf
- [31] Ministerio de Minas y Energía [Internet]. Available from: <https://www.datos.gov.co/Minas-y-Energ-a/Distribuidores-Mayoristas-Despacho-de-combustibles/339g-zjac>
- [32] Expansión – Datos macro [Internet]. Available from: <https://datosmacro.expansion.com/energia-y-medio-ambiente/electricidad-consumo/colombia>
- [33] Unidad de Planeación Minero Energética [Internet]. Available from: [http://www.upme.gov.co/Reports/Default.aspx?ReportPath=%2fSIEL+UPME%2fGeneraci%u00f3n%2fConsumo+de+Combustible+\(SIN\)](http://www.upme.gov.co/Reports/Default.aspx?ReportPath=%2fSIEL+UPME%2fGeneraci%u00f3n%2fConsumo+de+Combustible+(SIN))
- [34] ANP [Internet], 2023. <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio/arq/certificacoes/certificados-aprovados-producao.xlsx>
- [35] Engineering Tolbox [Internet]. Fuels - Higher and Lower Calorific Values. Available from: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html

- [36] Heilmann S.M., Davis H., Jader L.R., Lefebre P.A., Sadowsky M.J., Schendel F., von Keitz M., Valentas K.J., 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass & bioenergy* 34, 875-882. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.032>.
- [37] Jarunglumlert T., Bampenrat A., Sukkathanyawat H., Pavasant P., Prommuak C., 2022. Enhancing the potential of sugarcane bagasse for the production of ENplus quality fuel pellets by torrefaction: an economic feasibility study. *Biofuel Research Journal* 36, 1707-1720. DOI: 10.18331/BRJ2022.9.4.2.