

Felipe André Pavan

**ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO
DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) POR *CUPRIAVIDUS*
NECATOR A PARTIR DE MELAÇO CÍTRICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Gláucia M. F. Aragão

Co-orientador: Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Neto

Florianópolis
2015

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos professores Gláucia Aragão e Willibaldo Schmidell, pela orientação e pela importância que ambos têm na minha formação.

Ao Antonio Bonomi, por ter me recebido nas instalações do CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol) em Campinas – SP, período que foi essencial na realização deste trabalho. À Tássia e Edivaldo, que se mostraram sempre predispostos em me ajudar na realização da simulação do processo. Ao Marcos e Charles, pelas diversas “assessorias” prestadas na área econômica e financeira. Ao Paulo Mantelatto, pelos conselhos e sugestões. Ao professor José Geraldo Pradella, pelas longas conversas e por estar sempre disposto em auxiliar.

À Kelin e Mélodi, que sempre me ajudaram no desenvolvimento do processo e respondiam com muita presteza aos meus inúmeros e-mails.

Aos meus grandes amigos Filipe e Clarissa, que me ajudaram a enfrentar muitos desafios nesses anos e me fizeram questionar e refletir sobre os mais diversos assuntos. Ao Vitor, que mesmo com o pouco tempo que nos conhecemos, se mostrou um valioso amigo e me deu ânimo para finalizar este projeto.

RESUMO

O poli(3-hidroxiбутирато) (P(3HB)) é um biopolímero sintetizado por bactérias e acumulado intracelularmente como material de reserva energética. Esse poliéster é biodegradável e biocompatível e possui propriedades mecânicas próximas ao do polipropileno. Entretanto seu alto custo de produção em relação ao dos polímeros de origem petroquímica torna esses biopolímeros comercialmente pouco atraentes, o que levou ao desenvolvimento de estratégias de cultivo e extração do polímero, assim como a utilização de substratos de baixo custo, visando tornar o P(3HB) mais competitivo. Desse modo, o principal objetivo desse trabalho foi realizar um estudo econômico do processo de produção de P(3HB) por *Cupriavidus necator*, empregando carbonato de propileno como solvente e métodos mecânicos de extração, e utilizando melação cítrica como substrato. Quatro diferentes rotas de extração foram avaliadas: tratamento térmico da biomassa seguido por extração com solvente, tratamento utilizando equipamento ultrasonificação e extração com solvente, tratamento utilizando alta pressão e extração com solvente, e somente o uso de solvente na extração do biopolímero. Foram efetuadas simulações utilizando o *software* comercial Aspen Plus de todas as etapas que compõem o processo para todas as alternativas avaliadas, obteve-se assim, os balanços de massa e energia e possibilitando estimar sobre o investimento em capital necessário e consumo de matérias-primas e utilidades, realizando, posteriormente a análise econômica comparativa das alternativas. Os resultados indicam vantagem das alternativas que utilizam o tratamento a alta pressão e térmico da biomassa, apresentando menores custos de produção (US\$ 7,41 e US\$ 7,51 por quilo de biopolímero, respectivamente) e melhores indicadores econômicos. Observou-se que a capacidade de extração do método não é determinante na seleção da melhor alternativa, de modo que deve haver uma análise conjunta da capacidade de extração e desembolsos com equipamentos e utilidades no tratamento da biomassa. A análise de sensibilidade para a melhor alternativa (alta pressão) mostrou que o aumento da capacidade de produção da planta e aumento da concentração final de biomassa no biorreator causa significativa redução do preço do produto e no investimento específico.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxiбутирато), *Cupriavidus necator*, análise econômica, melação cítrica.

ABSTRACT

Poly(3-hydroxybutyrate) (P(3HB)) is a biopolymer synthesized by bacteria and intracellularly accumulated as energy reserve. This polyester is biocompatible and biodegradable and has mechanical properties comparable to polypropylene. However its high production cost in compare to the petroleum polymers makes these biopolymers commercially unattractive, which led to the development of strategies of fermentation and extraction of the polymer as well as the use of low cost substrates, in order to make P(3HB) more competitive. Thus, the aim of this study was to conduct an economic assessment of the P(3HB) production process by *Cupriavidus necator*, using propylene carbonate as solvent coupled with mechanical methods of extraction, and using citric molasses as substrate. Four different extraction routes have been assessed: heat treatment of the biomass followed by solvent extraction; treatment using ultrasonication equipment and solvent extraction; treatment using high pressure followed by solvent extraction; and the fourth, the use of solvent alone. Simulations were performed using the commercial software Aspen Plus, all the steps that comprise the process for all the four alternatives were evaluated, obtaining, mass and energy balances allowinga the estimation on the capital investment and consumption of raw materials and utilities, then, performing the comparative economic analysis of alternatives. The results indicate advantage of the alternative that make use of high pressure and heat to treat the biomass, showing lower production costs (US \$ 7.41 and US \$ 7.51 per pound biopolymer, respectively) and better economic indicators. It was observed that the methods extraction capacity is not decisive in selecting the best alternative, so that there must be the a simultaneous analysis of extractability capacity and expenditures in equipment and utilities in treating the biomass. The sensitivity analysis for the best alternative (high pressure treatment) showed that the increase of the plant's production capacity and final biomass concentration in the bioreactor leads to a significant reduction in the cost of the product and in the specific investment.

Keywords: Poly(3-hydroxyalkanoate). *Cupriavidus necator*. Economic assessment. Citric molasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral dos poli-hidroxicanoatos (PHAs), R é um grupo alquila de comprimento variável e m e n são números inteiros com m=1, 2, 3 e n variando de 100 a milhares.....	29
Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação de suco de laranja e seus subprodutos com valores de rendimentos típicos.	36
Figura 3 - Fórmula estrutural do carbonato de propileno.....	39
Figura 4 - Gráfico "Curva U" – estratégias competitivas genéricas.....	42
Figura 5 - Tipos mais comuns de funções densidade de probabilidade. O eixo vertical de cada imagem representa a frequência. Normal: média (μ), desvio padrão (σ); Triangular: valor mínimo (a), moda (b), valor máximo (c); Uniforme: valor mínimo (a), valor máximo (b).	61
Figura 6 – Esquema da produção de P(3HB).	63
Figura 7 - Evolução do crescimento celular de <i>C. necator</i> e acúmulo de PHB em reator com volume final de 3,8 L. ((X, ■): biomassa total; (MP(3HB), ▲): massa de biopolímero intracelular; (X _r , —): massa celular residual;).	68
Figura 8 - Velocidade específica de crescimento da biomassa residual (μ_{Xr}) durante o cultivo.	69
Figura 9 - Velocidade de consumo de oxigênio ($Q_{O_2}X_r$) ao longo do cultivo	69
Figura 10 - Esquema proporcional e dimensões do reator utilizado na simulação. (a) Vista Frontal, (b) Vista superior.....	73
Figura 11 - Alternativas de tratamento da biomassa a serem avaliadas.	78
Figura 12 - Diagrama de blocos do processo de produção de P(3HB) utilizando carbonato de propileno como solvente e tratamento da biomassa.....	79
Figura 13 - Calor gerado pelo crescimento celular durante o cultivo de <i>C. necator</i> em biorreator de 137,5 m ³	97
Figura 14 - Velocidade mínima de rotação dos impelidores (N_{\min}) para que a concentração de oxigênio na fase líquida seja suficiente para suprir a demanda celular durante o cultivo e velocidade real de rotação (N_{real}).....	98
Figura 15 - Discriminação do consumo de eletricidade na produção de P(3HB).	108
Figura 16 - Investimento em equipamentos (barra vertical) e desembolsos com utilidades (\diamond) na seção de tratamento da biomassa das alternativas de tratamentos avaliadas. Dados para uma produção anual de 2.000 toneladas de P(3HB).	109

Figura 17 - Custo de produção do P(3HB) em uma planta com capacidade anual de 2.000 toneladas para todas as alternativas estudadas.	116
Figura 18 - Valor presente líquido em função (VPL) da taxa mínima de atratividade (TMA) para todas as alternativas de tratamento avaliadas – Produção anual de 2.000 toneladas por ano.....	122
Figura 19 - Variação do custo de produção em função da capacidade da planta - alternativa de tratamento a alta pressão.	124
Figura 20 - Variação do investimento em capital por quilo polímero produzido em função da capacidade de produção anual da planta.	125
Figura 21 - Custo de produção de P(3HB) em função da concentração celular no final do cultivo.....	126
Figura 22 - Investimento em equipamentos no <i>upstream</i> e <i>downstream</i> em função da concentração celular. Planta com capacidade de produção de 2.000 t.ano ⁻¹ de P(3HB).	127
Figura 23 - Influência do aumento da concentração celular sobre Valor Presente Líquido e na Taxa Interna de Retorno	128
Figura 24 - Histograma de probabilidade e porcentagem acumulada do custo de produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão resultante da simulação de Monte Carlo.....	129
Figura 25 - Histograma de probabilidade e porcentagem acumulada do custo de produção de P(3HB) utilizando o tratamento térmico resultante da simulação de Monte Carlo.	130
Figura 26 – Distribuições de densidade de probabilidade para o valor presente líquido dos tratamentos Alta pressão e Térmico decorrente da simulação de Monte Carlo.	131
Figura 27 - Número de potência como função do número de Reynolds para turbinas tipo hélice (<i>marine propeller</i>) e pás planas de 6 pás (<i>flat six-blade</i>).	150
Figura 28 - Fluxograma do processo de flotação do melão cítrico e esterilização do substrato utilizado no crescimento celular.	157
Figura 29 - Fluxograma do <i>downstream</i> do processo de produção de P(3HB) (etapa de tratamento e bombas foram omitidas).....	162
Figura 30 - Fluxograma da operação de concentração e secagem do caldo cultivado.	163
Figura 31 - Fluxograma do processo de extração e filtração a quente.	165
Figura 32 - Fluxograma das etapas de precipitação, filtração a frio e secagem final na produção de P(3HB).	168
Figura 33 - Fluxograma do processo de lavagem das células para recuperação do solvente.	171

Figura 34 - Fluxograma da etapa de resfriamento da corrente de água reciclada.	173
Figura 35 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (Txy) para o sistema carbonato de propileno-água nas pressões 0,2 bar e 1,01 bar. Eixo das abscissas referente à fração mássica do carbonato de propileno (CP)	175
Figura 36 - Fluxograma do processo de separação água-solvente em evaporadores de múltiplos efeitos e coluna de destilação.	177
Figura 37 - Representação esquemática de um efeito evaporativo utilizando as ferramentas disponíveis no Aspen.	178
Figura 38 - Fluxograma do processo de destilação para separação do solvente da água.....	180
Figura 39 - Evolução da fração mássica de carbonato de propileno (solvente) na corrente pesada (EV-#-P1) ao longo do processo de separação da mistura água-solvente.	182
Figura 40 - Fluxograma do processo geral de reciclo de água e solvente.	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do melão cítrico.....	37
Tabela 2 - Porcentagens para estimativa do investimento necessário baseado no preço dos equipamentos.	48
Tabela 3 - Parâmetros de crescimento celular e acúmulo de P(3HB) utilizados na simulação e condições de cultivo utilizando melão cítrico como substrato.....	65
Tabela 4 – Concentração das soluções de nutrientes utilizadas no início do cultivo e ao longo do cultivo.	66
Tabela 5 - Parâmetros relativos a conversão de sacarose presente no melão cítrico pela adição de invertase e concentração de açúcares redutores totais.....	67
Tabela 6 - Relação das dimensões do reator e comparação com as dimensões de outros trabalhos envolvendo agitação e mistura.	73
Tabela 7 - Condições dos tratamentos apresentados por QUINES (2015).....	76
Tabela 8 - Tamanho do inóculo e concentração de células nos biorreatores utilizados no cultivo.....	81
Tabela 9 - Definição dos componentes no simulador Aspen Plus.	85
Tabela 10 - Dados de entrada para biomassa (BIOM) utilizados no simulador Aspen Plus.	86
Tabela 11 - Custo de aquisição das principais matérias-primas utilizadas no processo. Valores em agosto de 2014.....	89
Tabela 12 - Custo dos principais insumos utilizados no processo	90
Tabela 13 - Composição do caldo fermentado de um biorreator de 153,7 m ³	95
Tabela 14 – Matérias-primas consumidas no <i>upstream</i> do processo - Produção de 2.000 toneladas por ano de P(3HB), utilizando tratamento a alta pressão.	96
Tabela 15 - Investimento com os principais equipamentos necessários para o preparo e esterilização dos nutrientes – Capacidade de produção de 2.000 ton.ano ⁻¹ , utilizando tratamento a alta pressão.....	100
Tabela 16 - Características e investimento com os principais equipamentos necessários para o cultivo celular – Capacidade de produção de 2.000 ton.ano ⁻¹ , utilizando tratamento a alta pressão.	101
Tabela 17 – Características e investimento com os principais equipamentos constituintes das seções de tratamento da biomassa, concentração e secagem, extração e purificação de P(3HB)	102
Tabela 18 - Investimento com os principais equipamentos constituintes da seção de recuperação do solvente.....	104

Tabela 19 - Investimento total com os equipamentos constituintes da planta classificados por seção do processamento.....	105
Tabela 20 - Investimento com matérias-primas na produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão em uma planta com produção de 2.000 toneladas por ano.....	106
Tabela 21 - Custo anual com tratamento e eliminação de resíduos....	107
Tabela 22 - Custo anual de insumos consumidos na produção P(3HB) pela alternativa a alta pressão	107
Tabela 23 - Consumo das principais matérias-primas e utilidades por tonelada de P(3HB) produzido na alternativa de tratamento a alta pressão.....	110
Tabela 24 - Distribuição relativa dos investimentos em equipamentos, matérias-primas e utilidades em <i>upstream</i> e <i>downstream</i>	111
Tabela 25 - Tabela comparativa dos investimentos em equipamentos e custos anuais de matérias-primas e utilidades.....	112
Tabela 26 - Investimentos em capital fixo por seção e capital de giro que compõem o investimento total para a alternativa que utiliza alta pressão e planta com capacidade anual de 2.000 toneladas de P(3HB).	113
Tabela 27 - Custo anual de mão de obra em uma planta com capacidade anual de 2.000 toneladas em todas as alternativas avaliada.....	114
Tabela 28 - Custo de produção considerando a alternativa a alta pressão e uma planta com capacidade de 2.000 toneladas de P(3HB) por ano. 115	
Tabela 29 – Valores relativos às receitas anuais com vendas, taxa mínima de atratividade e imposto de renda para todas as alternativas avaliadas.	117
Tabela 30 - Fluxo de caixa do processo de produção de P(3HB) na alternativa com o uso de alta pressão e capacidade de produção de 2.000 toneladas por ano do ano zero (construção) ao 10º ano de operação. .	118
Tabela 31 - Fluxo de caixa do processo de produção de P(3HB) na alternativa com o uso de alta pressão e capacidade de produção de 2.000 toneladas por ano do 11º ao final da vida do projeto.....	119
Tabela 32 - Resultado dos indicadores econômicos avaliados - Produção anual de 2.000 toneladas utilizando o método a alta pressão de tratamento da biomassa.	120
Tabela 33 – Necessidade de capital e resultados econômicos para todas as alternativas avaliadas – Produção anual de 2.000 toneladas de P(3HB).	121
Tabela 34 - Quantidade de melão cítrico consumido na produção de 2.000 t de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão em relação à	

quantidade de melaço gerado na indústria de processamento de laranjas no estado de São Paulo.....	123
Tabela 35 - Relação da concentração celular contendo 68,8% de biopolímero acumulado ao final do cultivo com o volume útil do biorreator necessário para a produção de 2.000 toneladas por ano na alternativa de tratamento a alta pressão.....	126
Tabela 36 - Função de distribuição e intervalo de valores das variáveis utilizadas na análise de incertezas.....	128
Tabela 37 - Valores mínimos, máximo, médios e desvios padrão obtidos na simulação de Monte Carlo para o tratamento térmico e a alta pressão.	130
Tabela 38 - Valores obtidos para velocidade superficial do gás e para o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ($k_L a$).	153
Tabela 39 - Resultados para $k_L a$ mínimo, velocidade de rotação mínima e real (N_{min} e N_{real} , respectivamente) e potência transferida pelos impelidores em um biorreator de $137,5 \text{ m}^3$	155
Tabela 40 - Valor médio e máximo da potência transferida ao meio pelos impelidores.	155
Tabela 41 - Recomendações do fabricante para operação de um flotador.....	158
Tabela 42 - Quantidade de matérias-primas e utilidades utilizadas nos equipamentos de flotação e esterilização por reator por batelada.	159
Tabela 43 – Características e condições de operação do sistema de reciclo de células.	159
Tabela 44 - Resultados dos fluxos de massa e energia das etapas de flotação do melaço cítrico e esterilização do mosto para utilização no início do cultivo.	160
Tabela 45 - Consumo de vapor na esterilização dos biorreatores.	161
Tabela 46 - Condições de umidade das correntes efluentes das etapas de centrifugação e secagem que permanecem no processo.....	163
Tabela 47 - Fluxo de massa da concentração do caldo cultivado.	164
Tabela 48 - Composição em fração mássica do ar de secagem.	164
Tabela 49 - Fluxo de massa da etapa de secagem do caldo concentrado.	164
Tabela 50 - Parâmetros operacionais do filtro de pratos tipo pré-capaa.	166
Tabela 51 - Dados operacionais do filtro de pratos tipo pré-capaa na produção de 2.000 toneladas por ano de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão.	166
Tabela 52 - Fluxo de massa do processo de extração – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.	166

Tabela 53 - Fluxo de massa do processo de filtração a quente – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.....	167
Tabela 54 - Fluxo de massa do processo de extração – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.	168
Tabela 55 - Fluxo de massa do processo de filtração a frio em filtro prensa – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.	169
Tabela 56 - Fluxo de massa da secagem de PHB – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.	170
Tabela 57 - Fluxo de massa do processo de lavagem das células – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.....	172
Tabela 58 - Fluxo de massa do processo de resfriamento da corrente de água reciclada – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.	174
Tabela 59 - Pressão de operação dos evaporadores de múltiplo efeito e da coluna de destilação.	176
Tabela 60 - Condições de operação dos evaporadores, composição da mistura e vazão mássica das correntes pesadas (EV-#-P1) que deixam os evaporadores.	179
Tabela 61 - Fluxo de massa e energia das correntes que compõem a coluna de destilação (COLUNA) para separação do da mistura água- solvente (entrada: EV-5-P3, saída: COL-P1 e COL-L2).	181
Tabela 62 - Balanço de massa e energia e principais parâmetros do refervedor da coluna de destilação.	183
Tabela 63 - Balanço de massa e energia e principais parâmetros do condensador da coluna de destilação.	183
Tabela 64 - Fluxo de massa da unidade de recuperação de solvente e água e correntes de make-up.	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PHAs	Poli-hidroxialcanoatos
P(3HB)	Poli(3-hidroxiбутирато)
P(3HB- <i>co</i> -3HV)	Poli(3-hidroxiбутирато- <i>co</i> -3-hidroxiуалерато)
PHA _{SCL}	Poli-hidroxialcanoatos de cadeia lateral curta
PHA _{MCL}	Poli-hidroxialcanoatos de cadeia lateral média
PHA _{LCL}	Poli-hidroxialcanoatos de cadeia lateral longa
PHHx	Poli-hidroxihexanoato
UV	Radiação ultravioleta
FCOJ	Suco de laranja concentrado e congelado
CPP	Farelo de polpa cítrica
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
IL	Índice de Lucratividade
VPL	Valor Presente Líquido
TIR	Taxa Interna de Retorno

LISTA DE SÍMBOLOS

X_r	Concentração celular residual (g.L^{-1})
μ_{xr}	Velocidade específica de crescimento da biomassa residual (h^{-1})
Q_{O_2}	Velocidade específica de consumo de oxigênio ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{g}_{\text{cel}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
$Q_{O_2} X_r$	Velocidade de consumo de oxigênio ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Q_{acum}	Velocidade de acúmulo de calor no meio (kW)
Q_{cresc}	Velocidade de geração de calor no crescimento das células (kW)
Y_{Δ}	Fator de rendimento energético ($\text{g}_{\text{cel}} \cdot \text{kJ}^{-1}$)
$Y_{X/S}$	Fator de conversão de substrato em célula ($\text{g}_{\text{cel}} \cdot \text{g}_{\text{substr.}}^{-1}$)
ΔH_s	Calor gerado por grama de substrato completamente oxidado ($\text{kJ} \cdot \text{g}_{\text{substr.}}^{-1}$)
ΔH_c	Calor de combustão ($\text{kJ} \cdot \text{g}_{\text{cel.}}^{-1}$)
V_{reator}	Volume útil do reator (L)
V_{pre}	Volume útil do pré-fermentador (m^3)
X_{iB}	Concentração celular inicial do biorreator principal (g.L^{-1})
X_{fpre}	Concentração celular final do pré-fermentador (g.L^{-1})
X_{ipre}	Concentração celular inicial do pré-fermentador (g.L^{-1})
V_{lab}	Volume útil do biorreator de laboratório (m^3)
X_{flab}	Concentração celular final do biorreator de laboratório (g.L^{-1})
i_{pre}	Volume de inóculo no pré-fermentador (%)
i_B	Volume de inóculo no biorreator principal (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	27
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	29
2.1	POLI-HIDROXIALCANOATOS (PHA)	29
2.1.1	POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (P(3HB)).....	30
2.1.2	MICRORGANISMOS PRODUTORES	31
2.1.2.1	Cupriavidus necator.....	32
2.1.3	USO DE SUBSTRATOS DE BAIXO CUSTO.....	32
2.1.3.1	Melaço cítrico - Indústria do processamento de laranja	33
2.1.4	PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE PHAS.....	37
2.1.5	APLICAÇÕES DOS PHAS.....	40
2.1.6	PRODUÇÃO COMERCIAL DE PHAS	41
2.2	ESTRATÉGIA DE COMPETITIVIDADE	41
2.3	PROJETO DE PROCESSOS.....	43
2.4	ANÁLISE ECONÔMICA	44
2.4.1	INVESTIMENTO EM CAPITAL	44
2.4.2	CUSTOS OPERACIONAIS	48
2.4.2.1	Custos de produção	49
2.4.2.2	Despesas gerais	51
2.4.3	OUTRAS DESPESAS E DESEMBOLSOS.....	51
2.4.4	AVALIAÇÃO DE PROJETOS	53
2.4.4.1	Fluxos de caixa.....	53
2.4.4.2	Critérios de ganhos econômicos	54
2.4.4.2.1	Período de payback	55
2.4.4.2.2	Índice de lucratividade	55
2.4.4.2.3	Valor presente líquido.....	56
2.4.4.2.4	Taxa interna de retorno	57
2.4.4.3	Avaliação de projetos concorrentes	57
2.5	AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS	59
3	MATERIAL E MÉTODOS	63
3.1	CULTIVO DO MICRORGANISMO	64
3.1.1	CURVAS DE CRESCIMENTO	67
3.2	MANUTENÇÃO DA TEMPERATURA DOS REATORES	70
3.3	CARACTERÍSTICAS DO BIORREATOR ONDE OCORRE A PRODUÇÃO DE P(3HB)	72
3.4	FORNECIMENTO DE OXIGÊNIO E POTÊNCIA REQUERIDA PARA O SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	74

3.5	MÉTODO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO).....	75
3.5.1	MÉTODOS DE TRATAMENTOS AVALIADOS	78
3.6	DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE P(3HB) UTILIZANDO CARBONATO DE PROPILENO COMO SOLVENTE	79
3.7	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	84
3.7.1	MODELAGEM DO PROCESSO E BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA	84
3.7.2	DADOS DE ENTRADA NO <i>SOFTWARE</i> ASPEN PLUS	84
3.7.2.1	Componente “PHB” (Poli(3-hidroxitirato))	85
3.7.2.2	Componente “BIOM” (resíduo celular)	86
3.7.3	DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS PARA AVALIAÇÃO ECONÔMICA 86	
3.7.4	CAPACIDADE DE PRODUÇÃO	87
3.8	ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA	87
3.8.1	ASPECTOS DE CUSTO.....	88
3.8.1.1	Custeio do processo produtivo	88
3.8.1.2	Custeio da matéria-prima, insumos e utilidades	88
3.8.1.3	Custeio de equipamentos.....	90
3.8.1.4	Custeio de mão de obra	91
3.8.2	PREÇO FINAL DO PRODUTO.....	91
3.8.3	IMPOSTOS, TAXAS DE CÂMBIO E ÍNDICES DE CORREÇÃO MONETÁRIA....	92
3.8.4	AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CENÁRIOS	92
3.8.5	AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS	92
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	95
4.1	CRESCIMENTO CELULAR E PARÂMETROS RELACIONADOS.....	95
4.1.1	CULTIVO DO MICRORGANISMO E ACÚMULO DE P(3HB)	95
4.1.2	MATÉRIAS-PRIMAS	96
4.1.3	MANUTENÇÃO DA TEMPERATURA DOS REATORES	96
4.1.4	FORNECIMENTO DE OXIGÊNIO E POTÊNCIA REQUERIDA PARA O SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	97
4.2	CUSTOS DO PROCESSO	98
4.2.1	EQUIPAMENTOS	98
4.2.2	MATÉRIAS-PRIMAS E UTILIDADES	105
4.2.3	INVESTIMENTO EM CAPITAL E CUSTO DE PRODUÇÃO	112
4.3	DESEMPENHO FINANCEIRO.....	117
4.3.1	ESCOLHA DO MELHOR PROJETO.....	120
4.4	ANÁLISE DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO.....	122
4.5	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA MELHOR ALTERNATIVA	123
4.6	ANÁLISE DE INCERTEZAS.....	128
5	<u>RECOMENDAÇÕES.....</u>	133

6 CONCLUSÃO.....	135
-------------------------	------------

REFERÊNCIAS.....	139
-------------------------	------------

**APÊNDICE A – FORNECIMENTO DE OXIGÊNIO E POTÊNCIA
TRANSFERIDA 147**

A.1	TRANSMISSÃO DE POTÊNCIA AO LÍQUIDO PELO SISTEMA DE AGITAÇÃO	149
A.2	COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO.....	152

**APÊNDICE B – RESULTADOS DE BALANCOS DE MASSA E
ENERGIA OBTIDOS VISANDO O DIMENSIONAMENTO DOS
EQUIPAMENTOS E QUANTIFICAÇÃO DO USO DE MATÉRIAS-
PRIMAS E UTILIDADES. 157**

B.1 - PROCESSO DE PREPARO E ESTERILIZAÇÃO DO SUBSTRATO, NUTRIENTES E EQUIPAMENTOS	157
--	------------

B.2 - PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO, EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E SECAGEM DO P(3HB)	161
--	------------

B.3 - PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE CARBONATO DE PROPILENO	175
--	------------

1 INTRODUÇÃO

Devido à sua versatilidade e propriedades como durabilidade e moldabilidade, os plásticos de origem do petróleo são amplamente utilizados e possuem grande importância nos mais diversos setores industriais. Dado que os plásticos são muito resistentes à degradação natural do tempo, levando centenas de anos para se decompor, o descarte incorreto desses materiais vem desencadeando uma diversidade de problemas ambientais (URTUVIA et al., 2014). Como exemplo, se tem a presença massiva de fragmentos de plásticos nos oceanos, os quais são ingeridos pelos organismos marinhos. Estima-se que no ano de 2010 em todo o mundo, 8,7 milhões de toneladas de plásticos foram lançados nos oceanos (JAMBECK et al., 2015). Desse modo, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis que possuam propriedades físico-químicas similares aos plásticos convencionais tem sido extensivamente estudado, dada atenção aos produzidos a partir de fontes renováveis e que utilizam tecnologia que não agridam o meio ambiente (SUDESH; IWATA, 2008).

Uma classe importante de biopolímeros biodegradáveis é a dos poli-hidroxicanoatos (PHAs), que são poliésteres naturalmente sintetizados por um grande número de microrganismos (ANDRESON e DAWES 1990). PHAs são polímeros não tóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis que podem ser produzidos de fontes renováveis. São acumulados por bactérias quando o seu crescimento é limitado pela depleção de nutrientes como nitrogênio, fósforo, magnésio ou oxigênio, mantendo-se excesso de fontes de carbono (RAMSAY, 1994). Dos microrganismos conhecidos potenciais produtores de PHAs, a espécie *Cupriavidus necator* (antigamente conhecida como *Ralstonia eutropha*) é uma das que apresenta condições mais favoráveis à produção industrial. Trata-se de uma bactéria com capacidade de acumular cerca de 80% de sua massa seca em polímero (RAMSAY, 1994).

Destacam-se o poli(3-hidroxibutirato (P(3HB))) e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (P(3HB-co-3HV)) como representantes da família dos PHAs (CHEN, 2005). Embora esses biopolímeros apresentem propriedades mecânicas que possibilitam se tornar uma boa alternativa aos plásticos convencionais, é a redução do seu custo de produção que definirá seu sucesso comercial (CHEN, 2005). Diante disso, o emprego de substratos de baixo custo, como a utilização de resíduos, e o desenvolvimento de estratégias eficientes de cultivo e de extração do biopolímero são amplamente estudados.

De modo a conhecer quantitativamente os itens que compõem seu custo de produção, busca-se simular e avaliar economicamente o processo de produção de P(3HB) empregando carbonato de propileno como solvente combinado com métodos mecânicos de extração e utilizando como substrato um resíduo do processamento de laranja, o melaço cítrico.

Analisar a viabilidade econômica de um projeto significa estimar e analisar as perspectivas de desempenho financeiro do produto resultante do empreendimento e, sendo que o principal elemento que justifica a existência de uma empresa é a geração de lucro, portanto, os rendimentos dessa empresa devem ser quantificados. Para os investidores, porém, não basta que o projeto tenha um resultado positivo. Para um projeto ser atrativo, é preciso que a quantidade de lucro gerado, o retorno do projeto, seja melhor do que aquele que a empresa poderia obter com outros investimentos. Portanto, a essência da avaliação econômico-financeira é medir o retorno do projeto de maneira comparável com outros investimentos.

Para realizar a análise econômica do processo de produção de P(3HB) é essencial um levantamento dos custos e das receitas adicionais, decorrentes deste processo. Desse modo, deve-se primeiramente estimar as necessidades de insumos, as condições de operação dos equipamentos, assim como dimensionar os equipamentos necessários. O nível de detalhamento dessas estimativas tem influência direta no resultado da análise econômica posterior. Dessa forma, procurou-se descrever matematicamente cada uma das etapas que compõem a produção do biopolímero.

Buscou-se quantificar as quantidades de matérias-primas e utilidades empregadas, tanto durante o cultivo do microrganismo quanto na extração e purificação do biopolímero.

Além disso, importância é dada à transferência de calor e massa no interior do biorreator, onde ocorre crescimento celular e acúmulo de P(3HB). Mediante a associação dos dados obtidos a respeito do consumo de oxigênio pelos microrganismos ao longo do cultivo, com as condições de agitação do biorreator, é possível a quantificação da energia elétrica necessária para a movimentação dos impelidores. Igualmente, estimando o calor gerado por meio do crescimento celular, dimensiona-se o equipamento que realizará a manutenção da temperatura no biorreator.

A partir dos dados referentes aos balanços de massa e energia ao longo do processo, é feito o dimensionamento dos equipamentos necessários. Em seguida, determina-se, além do custo de aquisição

destes, o custo referente às matérias-primas e utilidades consumidas. Ponderando outros fatores, estima-se o investimento total necessário e o custo de produção envolvido na fabricação de P(3HB).

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste estudo buscou-se avaliar economicamente a produção de P(3HB) por diferentes rotas de extração, utilizando carbonato de propileno como solvente e melaço cítrico como fonte de carbono no cultivo celular e produção do P(3HB). Assim, por meio da determinação do investimento em capital necessário e estimativas dos fluxos de caixa ao longo da vida do projeto, puderam-se determinar indicadores econômicos relativos às alternativas de produção.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar, do ponto de vista econômico, a melhor rota de produção de P(3HB) entre as alternativas estudadas.
- Realizar balanços de massa e energia, descrevendo matematicamente o processo e quantificando os insumos utilizados.
- Mediante análises de sensibilidade, estudar a influência do aumento da capacidade de produção da planta e concentração de biomassa ao final do cultivo sobre o custo de produção do P(3HB) e sobre os indicadores econômicos.
- Fazer uso da análise de risco, segundo o método de Monte Carlo, para determinar a distribuição de probabilidade do custo de produção do P(3HB) quando ocorrem variações simultâneas nos preços de aquisição de insumos.

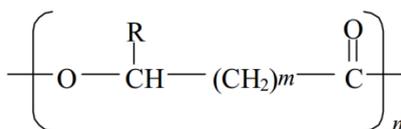
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLI-HIDROXIALCANOATOS (PHA)

Os poli-hidroxicanoatos (PHAs) são uma classe de poliésteres biodegradáveis que são naturalmente acumulados intracelularmente em diversos microrganismos como material de reserva energética. Esses biopolímeros podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis e são acumulados sob condições de meio de cultura desbalanceado, como a limitação de nutrientes essenciais à multiplicação celular (N, P, Mg, Fe) ou excesso da fonte de carbono (RAMSAY, 1994). As fontes de carbono assimiladas são transformadas em unidades de hidroxicanoatos, polimerizadas e armazenadas na forma de grânulos insolúveis em água no citoplasma da célula, podendo corresponder em até 80% da massa celular seca (ANDERSON E DAWES, 1990). A capacidade de um microrganismo de realizar a polimerização é dependente da presença da enzima PHA sintase (BASTIOLI, 2005).

A estrutura dos PHAs é apresentada na Figura 1. Diversos tipos de PHAs são sintetizados por microrganismos, podendo incorporar mais de 150 diferentes tipos de unidade monomérica à cadeia polimérica (STEINBÜCHEL; VALENTIN, 1995). Esses polímeros são classificados de acordo com número de carbonos que compõem o grupo funcional R e pelo valor de m.

Figura 1 – Estrutura química geral dos poli-hidroxicanoatos (PHAs), R é um grupo alquila de comprimento variável e m e n são números inteiros com m=1, 2, 3 e n variando de 100 a milhares.



m=1	R=H	Poli(3-hidroxiopropionato)	P(3HP)
	R=CH ₃	Poli(3-hidroxiobutirato)	P(3HB)
	R=C ₂ H ₅	Poli(3-hidroxi valerato)	P(3HV)
	R=C ₃ H ₇	Poli(3-hidroxi hexanoato)	P(3HX)
m=2	R=H	Poli(4-hidroxi butirato)	P(4HB)
m=3	R=H	Poli(5-hidroxi valerato)	P(5HV)

Fonte: CHEN (2005).

A composição monomérica (m e grupo R) e quantidade de monômeros presentes na estrutura do polímero (n) atribuem aos PHAs diferentes propriedades físicas (CHEN, 2005).

De acordo com o comprimento das unidades monoméricas, os PHAs são classificados em três grupos: os polímeros constituídos de unidades monoméricas de 3 a 5 átomos de carbono são denominados de cadeia lateral curta (PHA_{SCL}), os PHAs constituídos por unidades de cadeia média (PHA_{MCL}) apresentando de 6 a 14 átomos e os de cadeia longa com mais de 15 átomos de carbono (PHA_{LCL}) (STEINBUCHEL et al, 1992). Os PHA_{SCL} possuem características próximas as dos termoplásticos, enquanto os PHA_{MCL} aproximam-se aos termorrígidos (TIM e STEINBUCHEL, 1990).

A aplicação mais adequada para o biopolímero depende de suas propriedades termomecânicas. Dessas propriedades, destacam-se o grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea, massa molecular, curva de distribuição de massa molecular, índice de polidispersão, índice de fluidez e densidade. Essas propriedades constituem-se características importantes para a adequação comercial dos PHAs (DUARTE et al., 2004).

A massa molecular dos PHAs depende do microrganismo que os sintetiza e das condições de crescimento, normalmente se encontra entre de $1,0 \cdot 10^5$ a $3,0 \cdot 10^6$ Da (LEE, 1996).

Dos PHAs, o poli(3-hidroxiбутирато) (P(3HB)), seu copolímero poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) (P(3HB-co-3HV)) e alguns PHA_{MCL} (polihidroxiалcanoatos de cadeia média), sendo o representante típico desta última família o poli-hidroxihexanoato (PHHx) são os biopolímeros mais estudados, apresentando, além de biodegradabilidade, propriedades termoplásticas e mecânicas semelhantes às do polipropileno (SAITO et al., 1996; CHEN, 2005; LEE, 1996).

2.1.1 Poli(3-hidroxiбутирато) (P(3HB))

O P(3HB) é um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono. O acúmulo de P(3HB) ocorre em duas etapas, primeiramente, procura-se favorecer a multiplicação celular e assegurar que a síntese do biopolímero seja mínima. Em seguida, interrompe-se o crescimento celular (por meio da

limitação de um nutriente essencial) e estimula-se o acúmulo do P(3HB) com excesso da fonte de carbono (CHEN, 2005).

O P(3HB) é biocompatível, possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno, como elevada cristalinidade, resistência à radiação ultravioleta (UV) e apresenta excelente impermeabilidade ao oxigênio (HOLMES, 1985). Sua temperatura de transição vítrea varia de -5 °C a + 5 °C e a temperatura de fusão entre 160-180 °C, próxima à do polipropileno, de 174-178 °C (LEE, 1996).

Esse biopolímero pode ser processado como um termoplástico convencional em muitos processos industriais, incluindo extrusão, injeção e termoprensagem. Por extrusão, o P(3HB) pode ser transformado em placas rígidas e filmes para embalagens. Pode, também, ser modificado por extrusão mediante incorporação de aditivos miscíveis (estabilizadores, plastificantes e pigmentos) ou também através de misturas com outros tipos de plásticos (MANTELATTO, 2011).

2.1.2 Microrganismos produtores

As características desejáveis dos microrganismos produtores de PHA são altas velocidades específicas de crescimento e de conversão de substrato a produto, assim como alta capacidade de acúmulo de PHA, capacidade de utilização de substratos de baixo custo, alta resistência à pressão osmótica (possibilidade de operar com substrato concentrado) e baixo tempo de cultivo (RAMSAY, 1994).

O processo de extração e purificação de PHAs pode representar 60% do seu custo de produção. Dessa forma, cepas que não consigam acumular uma elevada porcentagem de sua massa celular, em base seca, em biopolímero, não são comercialmente interessantes. Desse modo, praticamente todas as bactérias Gram-positivas e outras Gram-negativas com baixa capacidade de acúmulo podem ser descartadas (WANG; YIN; CHEN, 2014; RAMSAY, 1994).

Os microrganismos utilizados na produção de PHA são classificados em dois grupos de acordo com as condições de cultivo necessárias para síntese do biopolímero. O primeiro grupo é constituído pelos microrganismos que requerem limitação de um nutriente como N, P Mg, K, O ou S para a produção de PHAs. Os microrganismos mais relevantes desse grupo são *Cupriavidus necator*, *Protomonas extroquens*, e *Pseudomonas oleovorans*. O segundo grupo de bactérias

não requer a limitação de nutrientes para síntese de biopolímero, acumulando-o durante a fase de crescimento. Estão incluídos nesse grupo, *Alcaligenes latus*, *Alcaligenes vinelandi* recombinante e *Escherichia coli* recombinante (LEE, 1996).

2.1.2.1 *Cupriavidus necator*

O *Cupriavidus necator* é o microrganismo mais utilizado na produção de PHA (KHANA E SRIVASTAVA, 2005). Sua ampla utilização se dá principalmente por apresentar elevada velocidade de crescimento e alta capacidade de acúmulo, podendo apresentar um percentual maior que 80% em relação à matéria seca total, além de produzir um biopolímero de elevada massa molar (entre 800 kDa e 1.200 kDa) (KIM et al., 1994).

Trata-se de uma bactéria procariótica, gram-negativa e encontrada, naturalmente, no solo e águas. As células de *C. necator* têm o formato de bastonetes e sua mobilidade é promovida por flagelos peritricos (BRAUNEGG et al., 1998).

O pH ótimo para o crescimento e produção de P(3HB) é em torno de 6,9, sendo necessário o seu controle por meio da adição de álcali (como soda), pois há inibição do crescimento desse microrganismo em pH 5,4 (TANAKA et al., 1994).

2.1.3 **Uso de substratos de baixo custo**

Grande parte dos processos industriais para a produção de PHAs utiliza açúcares de beterraba açucareira ou cana-de-açúcar como substratos, os quais apresentam elevado preço no mercado e representam uma parte significativa dos custos de produção de PHAs. Dessa forma, para reduzir os custos de produção é crucial utilizar substratos de baixo custo como, por exemplo, resíduos e efluentes de processos industriais (SERAFIM et al., 2008; WANG; WIN; CHEN, 2014).

Além de gerarem potenciais problemas ambientais, os resíduos e efluentes representam perdas de matérias-primas e energia, exigindo investimentos significativos em tratamentos para ser descartados. Os resíduos e efluentes podem conter diversas substâncias que podem ser convertidas em produtos comerciais ou servirem de matérias-primas

para processos secundários a partir do emprego de tecnologia adequada (LAUFENBER et al. 2003).

Encontra-se na literatura diversos estudos sobre a produção de PHAs a partir de matérias-primas agrícolas e seus co-produtos, como óleos vegetais, melaço e farinha de carne e osso, soro de leite e melaço cítrico (SOLAIMAN et al., 2006; ARAGÃO et al., 2009). As fontes renováveis de carbono podem apresentar moderada concentração de açúcares fermentescíveis, como é o caso do soro do leite, que apresenta cerca de 40 g.L^{-1} (WONG; LEE, 1998). Desse modo, quando se trabalha em larga escala, pode haver problemas devido à necessidade de alimentação de grandes volumes de meio. Portanto, quando utilizado substratos com baixa e moderadas concentrações da fonte de carbono se faz necessário o uso de tecnologias adequadas para que a produção em larga escala seja realizada com sucesso.

2.1.3.1 Melaço cítrico - Indústria do processamento de laranja

No final da década de 1950, foi instalada a primeira fábrica de suco concentrado no Brasil. Em 1962, o estado da Florida, nos Estados Unidos, até então os maiores produtores mundiais de laranja e de suco, foi atingido por uma forte geada, perdendo grande parte de sua produção. Assim, a produção brasileira foi estimulada e em meados da década de 1960, o país fez as primeiras exportações de suco concentrado de laranja.

Após uma sequência de geadas que voltaram a ocorrer na Flórida durante a década de 1980, causando novas perdas na produção americana de laranja, a indústria brasileira se consolidou no mercado, entrando em fase de expansão e tornando-se o maior produtor mundial de laranja (NEVES et al, 2011).

Desde então, a produção brasileira praticamente dobrou e os Estados Unidos se mantiveram como o segundo maior produtor de laranja que, atualmente, têm menos da metade da produção brasileira. Outros países que se destacam na produção de laranja são China, Índia, México, Egito e Espanha. Atualmente, o Brasil detém mais da metade da produção mundial de suco de laranja (NEVES et al, 2011).

Em 2011, estavam em funcionamento no país, 1.178 máquinas extratoras de suco, sendo que 1.061 estão localizadas no estado de São Paulo, 72 estão no sul e 45 no nordeste. Portanto, o estado de São Paulo concentra 90% da capacidade de processamento. A Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CitrusBR), entidade que reúne as

três principais indústrias do setor (Cutrale, Citrusuco e Louis Dreyfus Commodities), detém 70% das máquinas extratoras do país. (NEVES et al, 2011).

A produção de laranja deve atingir 308,8 milhões de caixas de 40,8 quilos na safra 2014/2015 de acordo com a primeira revisão da estimativa feita pela CitrusBR. Com isso, a produção na safra 2014/2015 deve superar em 6,5% à da safra 2013/2014, de 289,9 milhões de caixas (CITRUSBR, 2014).

Estima-se em cerca de 250 milhões de caixas o processamento total a ser realizado pelas indústrias que compõem a CitrusBR na safra 2014/2015. Além da estimativa de mais 20 milhões de caixas processadas por empresas não associadas à CitrusBR, chega-se a uma expectativa de processamento de laranja no estado de São Paulo para a safra 2014/15 da ordem de 270 milhões de caixas de 40,8 kg. Portanto, aproximadamente 87,4% da produção de laranja de São Paulo é destinada para o processamento industrial (CITRUSBR, 2014).

O melaço cítrico é um co-produto do processo de obtenção do suco de laranja concentrado e congelado, FCOJ (do termo em inglês *Frozen Concentrated Orange Juice*), consiste de uma série de operações unitárias. Após recepção, lavagem, seleção e classificação, os frutos são enviados para as máquinas de extração onde ocorre a separação do suco de laranja, da emulsão que dará origem ao óleo essencial; do bagaço e da polpa (YAMANAKA, 2005).

O suco tem seu teor de polpa ajustado, é pasteurizado e concentrado em evaporadores de múltiplo efeito tipo TASTE (névoa turbulenta) até o teor de 65 °Brix, padrão de qualidade do FCOJ. O suco concentrado é resfriado até -7 °C e armazenado, pronto para comercialização (YAMANAKA, 2005).

A obtenção do óleo essencial ocorre paralelamente ao processamento de suco. Quando a laranja é processada nas máquinas extratoras, as bolsas de óleo da casca se rompem, os quais são removidos por jatos de água, formando uma emulsão. O óleo é separado por centrifugação, onde a água separada, chamada de água amarela, é enviada para o processo de fabricação de ração.

As cascas de laranja, sementes, polpas e demais resíduos são triturados em um moinho e encaminhados para um tanque de reação onde ocorre a mistura com cal, visando liberação de água e acerto do pH. Em seguida, a massa é prensada para remover a umidade presente, gerando o chamado licor de prensagem (*press liquor* ou *peel juice*). Este passa por uma sequência de peneiras para a separação dos sólidos e é enviado para um evaporador de múltiplos efeitos do tipo W.H.E.

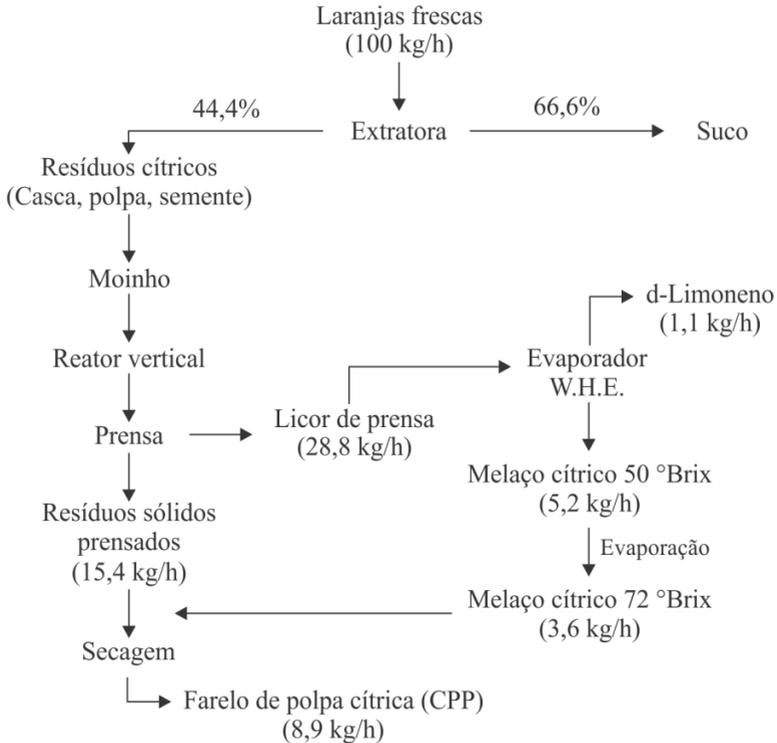
(evaporador de energia residual), onde é concentrado e dá origem ao melaço cítrico. O condensado recuperado no W.H.E. é composto de água e d-limoneno, o qual é decantado e o d-limoneno é isolado para comercialização (GOODRICH; BRADDOCK, 2004).

A massa prensada é seca até um teor de 8% de umidade e processada na forma de pellets passando a ser chamar farelo de polpa cítrica, *pellets* ou CPP (do termo em inglês *Citrus Pulp Pellets*), utilizado como ração para alimentação animal. O melaço cítrico contém alta concentração de sólidos solúveis e é geralmente concentrado e adicionado ao processo de fabricação de CPP visando aumentar sua concentração de açúcares (HENDRICKSON; KESTERSON, 1965). Essa massa prensada pode ser utilizada também para a produção de pectina (KESTERSON; BRADDOCK, 1976).

O rendimento de laranjas frescas em melaço cítrico com 50 °Brix é de 5,2%. Este possui em torno de 90 g.L⁻¹ de açúcares redutores e 20 g.L⁻¹ de sacarose. Na Tabela 1 é apresentada a composição do melaço cítrico.

Um esquema simplificado do processo de produção de suco de laranja e seus subprodutos é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do processo de fabricação de suco de laranja e seus subprodutos com valores de rendimentos típicos.



Fonte: Adaptado de Goodrich e Braddock (2004).

Tabela 1 - Caracterização do melão cítrico.

Brix	54,41
Acidez (pH 8,2) (g.100g ⁻¹)	0,83
Ratio	65,55
Análises com brix corrigido para 11,2 °Brix*	
Sólidos solúveis totais (g.L ⁻¹)	117,1
Glicose (g.L ⁻¹)	19,7
Frutose (g.L ⁻¹)	14,8
Sacarose (g.L ⁻¹)	3,4
Açúcares totais (g.L ⁻¹)	37,9
Extrato livre red. (g.L ⁻¹)	79,2
Razão glicose:frutose	1,33
Óleo (% v/v)	0,0069
Polpa (%)	11,0
pH	5,11
Ácido cítrico (g.L ⁻¹)	63,0
Ácido isocítrico (mg.L ⁻¹)	0,0
Ácido málico (g.L ⁻¹)	0,0
Prolina (mg.L ⁻¹)	2.434
Cinzas (mg.L ⁻¹)	11,6
Potássio (mg.L ⁻¹)	1.907
Sódio (mg.L ⁻¹)	91,0
Fosfato (mg.L ⁻¹)	510
Ferro (mg.L ⁻¹)	10
Cálcio (mg.L ⁻¹)	1.710
Hesperidina (mg.L ⁻¹)	5.912
Pectina total (mg.L ⁻¹)	299

* Análise de caracterização realizada em melão com brix corrigido para 11,2°Brix.

2.1.4 Processo de extração de PHAs

Como os PHAs são acumulados intracelularmente, após a etapa de produção (cultivo celular), o polímero deve ser extraído das células. O processo de extração e recuperação deve ser realizado tendo em vista os requisitos de qualidade, a intensidade no uso de utilidades, insumos e matérias-primas bem como seus possíveis impactos ambientais (MANTELATTO, 2011).

Há diferentes estratégias de extração de PHAs a partir da biomassa bacteriana. Após o cultivo, pode ser realizado um tratamento da biomassa visando aumentar a recuperação do polímero por desestabilização ou rompimento da parede celular. Esse tratamento pode ser realizado com métodos químicos, como a utilização de ácidos, detergentes e fluidos supercríticos, biológicos (utilizando enzimas), métodos térmicos ou mecânicos (uso de alta pressão ou moinho de bolas, por exemplo) (QUINES, 2015).

Independente da realização da etapa de tratamento, o material sólido (células contendo biopolímero, resíduos celulares, biopolímero em suspensão) deve ser separado do meio de cultivo. Essa operação geralmente é realizada por centrifugação.

Em seguida, o biopolímero deve ser recuperado. A recuperação pode ser realizada utilizando métodos químicos, biológicos, físicos ou a combinação desses.

Uma extensa revisão dos métodos de extração de PHAs foi realizada por Quines (2015). Esse autor destaca as diferentes estratégias adotadas na extração e recuperação dos biopolímeros.

Dos métodos químicos, se destaca a técnica de extração utilizando solventes, uma vez que é simples de ser realizada e obtém-se um produto com elevada pureza e baixa redução da massa molar (LEE et al., 1999). A adição do solvente visa solubilizar o polímero, o qual pode ser separado dos *debris* celulares por filtração ou centrifugação. Após a evaporação do solvente ou precipitação do polímero por meio da adição de um contra solvente (substância incapaz de dissolver o polímero fazendo que ocorra sua precipitação) obtém-se o produto final (PENG; LO; WU, 2013).

Os solventes mais utilizados na extração de PHAs a partir de bactérias são: clorofórmio, acetona, metil-isobutil-cetona, cloreto de metileno, carbonato de propileno, acetato de etila e álcool isoamílico (QUINES, 2015).

Embora seja possível a extração de PHAs com solventes a temperaturas relativamente baixas, obtendo um biopolímero com elevada pureza (>99%), elevada quantidade de solvente em relação à quantidade de biopolímero é requerida. Por exemplo, para extração de P(3HB) acumulado por *C. necator* a 30 °C, são necessários cerca de 50 volumes de clorofórmio para 1 volume de material celular e 48 h de extração para obtenção de um produto com 98% de pureza (GHATNEKAR et al., 2001). Por se tratar de um solvente altamente tóxico, utilizar grandes quantidades de solvente torna essa técnica,

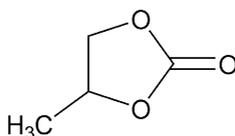
praticamente, inviável do ponto de vista econômico e ambiental (ANDERSON; DAWES, 1990).

A utilização de solvente a quente na extração de P(3HB) de biomassa favorece o aumento no coeficiente de difusão na extração, entretanto, pode levar à redução da massa molar do biopolímero, uma vez que se trata de um material termo-sensível (RAMSAY et al, 1994).

Os processos de extração de biopolímeros que utilizam solventes halogenados não são recomendados, na medida em que seu emprego exigem instalações de elevado investimento além de serem altamente agressivos ao meio ambiente e à saúde humana (ANDERSON e DAWES, 1990). Um solvente, portanto, para ser candidato a ser utilizado como extrator do biopolímero de biomassa celular deve atender, primeiramente, à condição de não ser agressivo ao meio ambiente (MANTELATTO, 2011).

O solvente orgânico carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolan-2-ona) é um éster de ácido carbônico cíclico, altamente polar, com baixa toxicidade, não genotóxico e é facilmente degradado no meio ambiente. Possui elevado ponto de ebulição (241,9 °C), o que reduz as perdas por evaporação e pode ser reutilizado, reduzindo os custos de produção (EPA, 1998; McCHALICHER; SRIENC; ROUSE, 2009). A estrutura química do carbonato de propileno é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula estrutural do carbonato de propileno.



A extração de P(3HB) com carbonato de propileno foi primeiramente proposta por Lafferty e Heinze (1979), como alternativa aos solventes clorados.

Embora haja preocupação sobre a presença de resíduos de solvente no biopolímero, o carbonato de propileno já foi aprovado para uso em aplicações sensíveis, tais como cosméticos e medicamentos (McCHALICHER; SRIENC; ROUSE, 2009).

2.1.5 Aplicações dos PHAs

O P(3HB) apresenta excelentes propriedades para ser utilizado na área médica. Estudos têm demonstrado que esses biopolímeros biocompatíveis, biodegradáveis e termoprocessáveis, apresentam, além de aplicações em implantes, possibilidade de serem utilizados para fabricação de fármacos com liberação controlada de drogas ou hormônios e fio de sutura (NONATO et al., 2001; BIOCYCLE, 2015; CHEN; WU, 2005).

Na agroindústria, PHAs podem ser aplicados em vasos de plantas, tubetes para reflorestamento, filmes para estufagem e cobertura e, principalmente em sistema de liberação controlada de nutrientes fertilizantes, herbicidas e inseticidas (MANTELATTO, 2011). O P(3HB) apresenta, também, grande potencial para ser utilizado em embalagens para alimentos, uma vez que atua como uma boa barreira à incidência da luz UV (KOLLER, 2014).

Recentemente, artigos têxteis de alta qualidade feitos de P(3HB-co-3HV) foram fabricados. Se bem sucedido, pode haver um amplo mercado para os PHAs. Foi reportado, também, PHAs com massa molecular ultra-alta sendo usado como linhas e redes para pesca com elevada resistência (WANG; YIN; CHEN, 2014).

As possibilidades de aplicações para os PHAs estão diretamente ligadas às suas propriedades físicas, as quais dependem da composição monomérica do biopolímero, da sua massa molar, do substrato utilizado como fonte de carbono, entre outros (PRADELLA, 2006).

A consolidação dos PHAs no mercado depende da superação de diversos desafios tecnológicos. Entre esses, incluem o alto nível do investimento necessário, uso de matérias-primas e energia de fontes renováveis e de baixo custo, a aplicação de intensa quantidade de energia requerida para a produção e recuperação do biopolímero, o atendimento aos exigentes requisitos de qualidade do produto, a redução do preço final do produto e a utilização de solventes de baixa toxicidade (NONATO et al., 2001; MANTELATTO, 2011). Além disso, o petróleo, matéria-prima para plásticos convencionais, não irá aumentar de preço em um horizonte de médio-prazo, devido à recente exploração de gás de xisto. Outro desafio é o desenvolvimento de aplicações de alto valor agregado para o PHA (WANG; YIN; CHEN, 2014).

A maioria dos processos fermentativos de produção de PHAs é de operação descontínua e demoram vários dias para completar do inóculo à purificação do produto final, além do que, a baixa concentração celular

final obtida leva a altos custos de extração e recuperação. Um processo operando em modo contínuo e produção extracelular de PHA seria a maneira ideal de se produzir, uma vez que o acúmulo extracelular não está limitado ao pequeno volume da célula e a extração do polímero é facilitada (WANG; YIN; CHEN, 2014).

2.1.6 Produção comercial de PHAs

A primeira planta piloto para produção de P(3HB) instalada no Brasil em 1995, projeto do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC) em parceria com a Usina da Pedra, cooperada da Copersucar. A produção de P(3HB) se dava a partir de açúcar da cana e a planta tinha capacidade nominal para 10 t.ano⁻¹. Utilizava-se álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) como solvente, o qual é o principal componente do óleo fusel, subproduto da produção de etanol. A escala de produção da planta foi determinada tendo em vista a obtenção de parâmetros de processo para futura ampliação de escala e, ao mesmo tempo, ter capacidade para o fornecimento de amostras para desenvolvimento de produtos e estudos de propriedades termomecânicas. Recentemente foi proposta a substituição do álcool isoamílico por propionato de isoamila, que possui uma capacidade de solubilização de P(3HB) bastante superior. Os principais avanços identificados no processo utilizando propionato de isoamila em relação ao álcool isoamílico é a significativa redução dos gastos com utilidades e equipamentos, resultando em um custo de produção menor (MANTELATTO, 2011).

Atualmente, os PHAs são explorados comercialmente pela empresa Mitsubishi (produção de P(3HB) a partir do metanol, com o nome comercial de Biogreen[®]) com uma capacidade de produção menor que 100 t.ano⁻¹. Também, a empresa Metabolix produz o Mirel[®] (P(3HB)/HV) em uma planta com capacidade nominal para 50.000 t_{PHA}.ano⁻¹. A empresa italiana Bio-on produz o biopolímero Minerv[®] em uma planta de 10.000 t.ano⁻¹ (BABU et al., 2013).

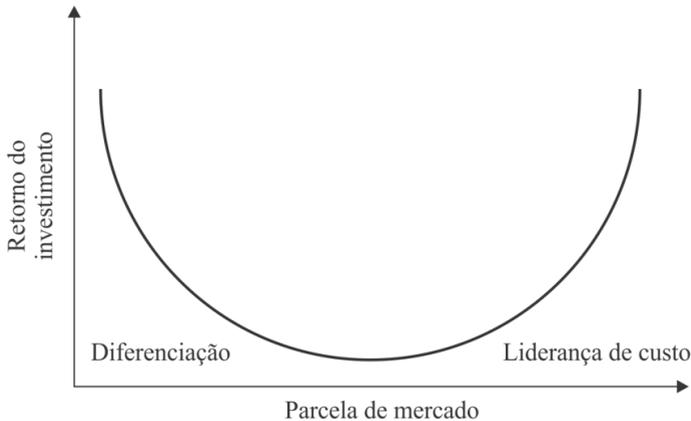
2.2 ESTRATÉGIA DE COMPETITIVIDADE

No ambiente corporativo as organizações buscam desenvolver estratégias que as tornem mais competitivas. Competitividade, segundo define Ferraz (1997), “é a capacidade de a empresa formular e implementar estratégias concorrencias, que lhe permitam ampliar ou conservar, de forma duradoura, uma posição sustentável no mercado”.

Desse modo, a estratégia de competitividade define como a empresa deseja competir. Há basicamente duas maneiras: por baixo custo (alta produção) ou por diferenciação. No primeiro caso, a ênfase é em processos automatizados e contínuos buscando um grande volume de produção. No segundo, a ênfase é no produto ou mercado diferenciado ou especializado (PORTER, 1992).

A partir desse modelo de estratégia competitiva, Porter (1992) elaborou, baseando-se em levantamentos estatísticos, o gráfico “Curva U”, visto na Figura 4.

Figura 4 - Gráfico "Curva U" – estratégias competitivas genéricas.



Fonte: Adaptado de Porter (1992).

Como pode ser observado na Figura 4, as empresas que estiverem nas extremidades da “Curva U” normalmente apresentarão boa rentabilidade e as que se posicionarem na parte central da curva terão baixa rentabilidade. Para Porter (1992), as empresas rentáveis são as de grande fatia de mercado, pois conseguem produzir com baixo custo, ou as de pequena fatia, porque são especializadas. As de média fatia, que provavelmente não se definiram estrategicamente, acabam sendo engolidas pelas grandes ou desaparecem do mercado.

Um fabricante no setor dos polímeros, por exemplo, pode optar entre as seguintes opções estratégicas competitivas:

- 1) Produzir polímeros granulados provenientes do petróleo (estratégia de liderança de custos).
- 2) Produzir componentes de plástico termoformados, sob encomenda (estratégia de foco de mercado, para mercados locais).
- 3) Produzir biopolímeros biodegradáveis (estratégia de diferenciação de produto).
- 4) Produzir biopolímeros para utilização em implantes médicos (estratégia de diferenciação produto/foco de mercado).

Em síntese, são definidas quatro alternativas estratégicas de competitividade: baixo custo; baixo custo com foco de mercado; diferenciação de produto (por qualidade ou flexibilidade); diferenciação de produto com foco de mercado.

Vale a ressalva, porém, de que a automatização e o conceito de células de manufatura estão cada vez mais possibilitando a redução de custos simultaneamente ao aumento da flexibilidade e da qualidade do produto (CASAROTTO, KOPITKE, 1996).

Dessa forma, tem-se que a definição do mercado é um aspecto fundamental, que por sua vez depende intimamente das características intrínsecas do produto. Por exemplo, a utilização de PHAs em especialidades médicas pode representar uma ótima alternativa para empresas de pequeno a médio porte, pois o alto nível de tecnologia envolvido levará a um produto de alto valor agregado, porém associado a uma demanda bastante limitada.

2.3 PROJETO DE PROCESSOS

O projeto de processos é um estudo conceitual realizado antes de construir, expandir ou modernizar um processo. É constituído de duas principais atividades: a elaboração do processo e análise do processo. A elaboração do processo é a seleção e disposição de um conjunto de operações unitárias capaz de produzir o desejado produto a um custo e qualidade aceitáveis. A análise do processo é a avaliação e comparação das diferentes soluções obtidas na etapa de elaboração. Geralmente, a elaboração é seguida pela etapa de análise, e os resultados das análises determinam o próximo passo a ser tomado na elaboração do processo (PETRIDES et al., 2002).

2.4 ANÁLISE ECONÔMICA

Avaliar um processo economicamente consiste em estimar o investimento de capital, os custos operacionais envolvidos, o lucro obtido com a venda dos produtos e os indicadores de atratividade do investimento, os quais são baseados nas previsões de fluxo de caixa. Quanto maior a necessidade de precisão da estimativa do fluxo de caixa, mais detalhado deve ser o projeto (PETRIDES et al., 2002).

Por meio de um estudo econômico, é possível aferir a respeito da viabilidade de projetos tecnicamente corretos. Ou seja, analisando suas despesas e receitas, tenta-se determinar se o capital deve ser investido em um determinado projeto e seu retorno (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Para se realizar uma avaliação econômica adequada, é essencial que os elementos que compreendem o projeto sejam expressos em termos monetários. Obtendo-se, assim, um denominador comum a partir do qual se faz possível a determinação de diferentes medidas de avaliação financeira e econômica (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

A determinação dos custos produtivos, identificação da melhor escala de produção e localização de instalação da planta acarretam em impactos financeiros. Sejam esses impactos em termos de capital necessário para o investimento ou fluxos operacionais (tais como receitas e despesas), as considerações feitas nos estudos iniciais terão repercussões financeiras ao longo de todo o funcionamento do empreendimento (CASAROTTO; KOPITTKKE, 1996).

O objetivo da análise de investimentos é o racionamento da utilização dos recursos de capital, ou seja, ao se aplicar o capital em um determinado projeto, deve-se ter certeza de ser esta a maneira mais rentável de utilizá-lo.

2.4.1 Investimento em capital

Para que o empreendimento entre em operação, ele deve estar com sua parte física estruturada e os equipamentos instalados e prontos para uso. Para que isso ocorra, deve ser realizado um estudo prévio, onde se avalia o projeto criado na etapa de elaboração do processo e determinam-se todas as necessidades de obras civis e aquisição de equipamentos para permitir o seu pleno funcionamento. Esses bens, para serem disponibilizados, devem ser adquiridos através de desembolsos de recursos classificados como investimentos.

Investimentos são recursos financeiros comprometidos e que objetivam retorno no futuro ou que se transformam em bens de capital a serem utilizados no processo produtivo. Neste último caso, os bens adquiridos terão um uso por algum período de tempo, até que haja sua exaustão (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Além disso, uma vez disponibilizados os bens de capital, após os investimentos realizados, o empreendimento deve dispor de recursos financeiros para permitir o seu funcionamento operacional. Um estudo de investimento deve ser feito para descrever e projetar toda essa dinâmica.

Os investimentos podem ser classificados em dois tipos: investimento em ativos fixos e em capital de giro. O estudo deve contemplá-los de maneira segmentada. Primeiro, porque algumas fontes de recursos financeiros são específicas para determinado tipo de investimento. Segundo, porque o tratamento dado ao valor residual (termo usado para definir o valor de um ativo que sofreu depreciação, ou seja, ao final de sua vida útil) é diferente para ativos fixos e capital de giro (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

O investimento em ativos fixos representam os bens de capital necessários à atividade operacional do empreendimento, sem os quais este não funcionaria adequadamente. Tais ativos podem ser tangíveis ou intangíveis.

Ativos tangíveis são aqueles com forma física, que podem ser tocados e contados. Como exemplo de ativos tangíveis tem-se equipamentos, máquinas, veículos e imóveis. Para cada elemento identificado a ser incorporado como ativo fixo, devem ser coletadas informações sobre seus custos de aquisição e formas de pagamento.

Já os ativos intangíveis têm como característica principal sua imaterialidade, pois eles não se apresentam na forma de um bem físico. Mesmo assim, podem conferir retornos ao seu detentor, tendo, portanto, valor intrínseco relevante. Exemplos de ativos intangíveis são patentes, capital intelectual e *softwares*. Para que o empreendimento disponha de tais ativos, certamente foram necessários investimentos financeiros em treinamento, pesquisa e desenvolvimento.

O valor dado pela soma do investimento em capital fixo e capital de giro é chamado de investimento total em capital.

Estruturado o empreendimento, por intermédio da aquisição de todos os ativos fixos necessários aos processos produtivo e administrativo, é indispensável dispor de recursos financeiros para permitir seu funcionamento. Esse capital, chamado de capital de giro, permite a execução das atividades do ciclo operacional do

empreendimento, viabilizando seu funcionamento. Portanto, esse capital pode apresentar-se na forma de caixa, estoques (matérias-primas e produtos acabados) ou duplicatas a receber (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

O estudo de investimento deve mensurar a quantidade de capital de giro necessário para permitir que o ciclo operacional ocorra sem interrupções. Portanto, para determinar a necessidade de investimento em capital de giro devem-se analisar os prazos médios das atividades operacionais, como o tempo de venda do produto e o tempo necessário para o recebimento das receitas da venda. É comum que indústrias químicas utilizem de 10 a 20% do capital total investido como capital de giro. Esse valor pode atingir até 50%, no caso de empreendimentos que produzem produtos sazonais, devido ao grande estoque que deve ser mantido por longos períodos (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

A precisão da estimativa do valor necessário a ser investido em capital varia de acordo com o nível de detalhamento que se tem sobre o processo. Peters, Timmerhaus e West (2003) avaliaram as estimativas a respeito do investimento em capital em indústrias químicas dando importância ao grau de detalhamento dos dados dos principais componentes constituintes. Esses autores classificaram as estimativas de investimento de acordo com o intervalo de precisão, como segue:

- Ordem de magnitude: baseada em dados de custo de estudos similares. Estimativa com precisão além de $\pm 30\%$.
- Planejamento: tem-se conhecimento dos principais equipamentos que compõem a planta. Estimativa com precisão de até $\pm 30\%$.
- Passível de orçamento: há dados suficientes que permitam a realização de orçamento. Estimativa com precisão de até $\pm 20\%$.
- Definitivo: baseado em dados praticamente completos, porém antes dos desenhos de engenharia e especificações detalhadas. Estimativa com precisão de até $\pm 10\%$.
- Detalhado: decorrente de desenhos de engenharia completos, especificações detalhadas e vistorias ao local de instalação. Estimativa com precisão de até $\pm 5\%$.

Os autores informam que os intervalos de erros podem variar e citam que, provavelmente, o desembolso real será maior que o estimado

em elementos onde há informações incompletas. Em estimativas em que isso ocorre, a margem positiva do erro é susceptível a ser maior que a negativa, por exemplo, +40% e -20%, para uma estimativa do tipo Planejamento.

As estimativas classificadas como Ordem de magnitude, Planejamento e Passível de orçamento, exigem muito menos detalhes para serem realizadas do que as demais. Entretanto, são extremamente importantes na comparação de alternativas dentro de um mesmo projeto e na identificação das áreas mais significativas em relação ao custo de um processo complexo. Os resultados de tais análises são usados como plano de pesquisa e desenvolvimento e também para gerar orçamentos de projeto.

Diversos métodos podem ser empregados na estimativa do capital a ser investido. Conforme mencionado, a escolha do método a ser utilizado depende da quantidade de informações disponíveis e da precisão desejada. Peters, Timmerhaus e West (2003) apresentaram, entre outros, um método para a determinação do investimento em capital baseado na porcentagem do preço de aquisição dos equipamentos. Nessa metodologia, os outros itens que compreendem o custo em investimentos direto são determinados a partir do desembolso gerado pela aquisição e entrega dos equipamentos da planta. Os componentes adicionais do investimento em capital são baseados em porcentagens do custo direto e do investimento em capital fixo.

As porcentagens utilizadas nas estimativas são determinadas com base no tipo de processo projetado, complexidade estrutural da planta, localização. Os valores médios para indústrias químicas nos Estados Unidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Porcentagens para estimativa do investimento necessário baseado no preço dos equipamentos.

<i>Item</i>	<i>Porcentagem do custo dos equipamentos</i>		
	Fábrica de processamento de sólidos	Fábrica de processamento de sólidos-fluidos	Fábrica de processamento de fluidos
Custos diretos			
Aquisição dos equipamentos (entrega inclusa)	100	100	100
Instalação dos equipamentos	45	39	47
Instrumentação e controle	18	26	36
Tubulação (instalado)	16	31	68
Instalações elétricas	10	10	11
Edificações	25	29	18
Melhoramentos na planta	15	12	10
Serviços e facilidades	40	55	70
Custo direto total	269	302	360
Custos indiretos			
Engenharia e supervisão	33	32	33
Despesas de construção	39	34	41
Despesas judiciais	4	4	4
Despesas com empreiteiros	17	19	22
Contingências	35	37	44
Custo indireto total	128	126	144
Investimento em capital fixo	397	428	504
Capital de giro	70	75	89
Investimento capital total	467	503	593

Fonte: PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003).

2.4.2 Custos operacionais

Para ter uma estimativa completa dos custos envolvidos em um empreendimento, deve-se, além da determinação do investimento em capital, definir os custos para se operar a planta. Esses custos, chamados de custos operacionais, são desembolsos relacionados ao processo produtivo, decorrem do esforço de gerenciar o empreendimento e de gerar as receitas necessárias para a sua viabilidade (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Da mesma maneira que na determinação do investimento em capital, é necessário ser acurado na estimativa dos custos operacionais,

uma vez que, a negligência a respeito de algum elemento pode resultar em erro significativo (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

Os custos operacionais podem ser determinados com base temporal (diária ou anual) ou com base em unidade de produto (quilo ou lote). Entretanto, apresentar esses custos em base anual traz vantagens como a amenização dos efeitos de variação sazonais; facilidade em determinar os custos operacionais em diferentes capacidades de produção da planta e é uma maneira conveniente de considerar despesas infrequentes, porém relevantes em termos financeiros.

É frequente a classificação dos custos operacionais em custos de produção e despesas gerais. Os custos de produção são aqueles que estão diretamente relacionados com a fabricação do produto ou com os equipamentos incluídos manufatura. Já as despesas gerais ocorrem do término da fabricação até a complementação da venda (CASAROTTO, KOPITTKKE, 1996).

2.4.2.1 Custos de produção

Os custos diretos normalmente são projetados em função da quantidade de produto fabricada. Como estão diretamente associados à produção, seus níveis de desembolso acompanham proporcionalmente o nível de produção (NETO; FIGUEIREDO, 2009). As despesas relacionadas a esses custos podem ser classificadas em custos diretos, encargos fixos e *overhead* da planta (gastos rotineiros não diretamente relacionados à fabricação do produto).

Pertencem ao âmbito dos custos diretos, despesas com matérias-primas e utilidades, mão de obra direta e supervisão de mão de obra, manutenções e reparos e *royalties*.

Uma forma de projetar a quantidade de matérias-primas necessárias para o fabrico dos produtos do empreendimento é por meio de balanços materiais dos processos. Já os desembolsos com sua aquisição podem ser determinados a partir de cotações com os fornecedores ou em valores publicados em periódicos, como o *Chemical Marketing Reporter* (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

Os custos de aquisição das utilidades, tais como, vapor, eletricidade, água e gás natural, variam amplamente de acordo com a quantidade consumida, local da planta e origem. As utilidades podem ser adquiridas de fontes externas ou produzidas no local. Caso a própria planta forneça esses insumos, o custo das instalações para sua produção deve ser contabilizado no processo produtivo.

No caso da utilização de vapor e eletricidade, é importante que seja considerado um excesso devido a perdas na linha ou contingências.

Outro elemento que gera custo direto ao processo produtivo é a mão de obra direta. A mão de obra direta é compreende a remuneração da força de trabalho utilizada na produção. Além dos salários pagos aos colaboradores que participam do processo produtivo, é essencial contabilizar os encargos sociais e benefícios (previdência, fundo de garantia, 13º salário, etc.). No caso brasileiro, os encargos representam um valor acima de 60% do total do salário. (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Uma maneira de determinar a quantidade de colaboradores que compõem a mão de obra direta é mediante relações estabelecidas com grau de atividade da planta, como apresentado por Peters, Timmerhaus e West (2003). Esses autores associam a capacidade produtiva da planta e as operações unitárias envolvidas no processo com a necessidade de operadores. Vale ressaltar que no estudo citado foi considerado o nível de desenvolvimento tecnológico da planta. Ou seja, plantas mais automatizadas e com equipamentos de grande porte necessitam de menos operadores do que plantas com diversas unidades de pequena capacidade ou que operam somente em regime de batelada.

Diferentes operadores poderão trabalhar diretamente no produto, que, por sua vez, absorverá o custo relacionado a essa mão de obra. Dado o custo por hora dos profissionais, é possível calcular os desembolsos com esse item dos custos produtivos diretos.

Outra categoria em que os elementos que compõem o custo de produção são classificados é chamada de encargos fixos. Os gastos com encargos fixos estão presentes no empreendimento mesmo quando o processo produtivo não está em operação. Nessa categoria estão incluídos gastos com aluguel, seguro, arrendamento e impostos sobre a propriedade (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Além dos custos acima mencionados, há diversas outras despesas que visam tornar a planta um ambiente funcional. Desse modo, os gastos com as atividades rotineiras da planta são classificados como *overhead da planta*. Os maquinários não relacionados à produção, edificações necessárias a serviços gerais e seus custos relacionados fazem parte do *overhead*. Esses gastos são associados aos custos laborais envolvidos no processo de produção e em indústrias químicas equivalem a 50 a 70 % das despesas com mão de obra, supervisão e manutenção (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

2.4.2.2 Despesas gerais

Além dos gastos com manufatura, existem outras despesas que devem ser consideradas na operação de um empreendimento. Como por exemplo, as despesas administrativas, as quais incluem os salários dos executivos e secretários, assim como equipamentos e materiais de escritório, edificações com propósito administrativo, serviços de engenharia, despesas legais e comunicações. As despesas administrativas apresentam grande variação dependendo da planta que se está projetando, porém de maneira geral pode-se considerar como 20 a 30% das despesas com mão de obra (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

Outro exemplo de despesas gerais são os gastos com distribuição e vendas. Esses gastos incluem desembolsos com transporte do produto, propaganda e a comissão paga à equipe de vendas. Normalmente, em indústrias químicas, verifica-se elevados gastos quando se trata de um produto novo no mercado ou que é vendido em pequenas quantidades a um grande número de consumidores. Já quando se trata de produtos vendidos em grandes quantidades, como produtos químicos a granel, observa-se baixo custo com distribuição e vendas. Enquadram-se, também, como despesas gerais os desembolsos com pesquisa e desenvolvimento (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

2.4.3 Outras despesas e desembolsos

Além dos custos de produção e das despesas gerais, que totalizam os custos operacionais, ocorrem ainda outras despesas e desembolsos que devem ser considerados.

Depreciação contábil: Ativos imobilizados como, equipamentos, edificações e veículos perdem seu valor com o tempo devido ao desgaste por uso na produção. Essa perda de valor é contabilizada até que o ativo perca seu valor de venda.

Há diversas maneiras de determinar o comportamento da depreciação de um bem ao longo dos anos, entretanto em projetos de engenharia é comum a consideração de depreciação linear (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

A legislação fiscal permite que, para efeito de abatimento no imposto de renda, possa ser lançada a depreciação de ativos como despesa. Porém, não ocorre desembolso.

Despesas financeiras de operações de médio e longo prazo: os juros de financiamentos para ativo imobilizado ou capital de giro constituem despesas a serem consideradas para efeito de abatimento no imposto de renda.

Amortização de financiamentos: igualmente aos juros, o montante principal deve ser amortizado. Porém, amortização é um desembolso, mas não despesa e, portanto, não é dedutível do imposto de renda.

Outros desembolsos a serem considerados são os impostos. As tributações aqui citadas são referentes ao Brasil. Alguns impostos são calculados sobre o lucro líquido do período, caso esse seja positivo. É o caso do Imposto de Renda (IRPJ) e da Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL).

No setor estadual, há o Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) que incide sobre a comercialização de produtos e transportes. No âmbito municipal, tem-se o Imposto Sobre Serviços (ISS), que tem efeito sobre o faturamento de serviços de um empreendimento.

Frequentemente, as despesas relacionadas a impostos são bastante vultosas, e apresentam diferenças substanciais de entidade para entidade. Uma empresa pode ser enquadrada em diferentes formas de tributação. Na esfera federal, por exemplo, ela pode ser enquadrada no lucro real, lucro presumido ou Simples Nacional, o que implica em diferentes formas de cálculo e alíquotas dos impostos.

No estudo de análise econômica é importante considerar reajustes nos valores dos desembolsos. Afinal, não é verossímil, por exemplo, que a despesa com aluguel no primeiro ano de funcionamento do empreendimento seja a mesma no décimo ano. Desse modo, para cada componente de desembolso fixo ou conjunto de componentes relativamente similares, procura-se estimar como seus valores serão reajustados ao longo da vida útil do empreendimento.

A projeção de inflação é um bom indicador desses ajustes. Como é sabido, o dinheiro tem valor diferente em diferentes momentos, perdendo seu poder de compra com o passar do tempo. Dessa forma, os produtos e serviços adquiridos terão reajustes que, em muitos casos, podem ser estimados através das taxas previstas de inflação (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Há diversos indicadores de inflação calculados objetivando determiná-la em diferentes setores. Como exemplos desses indicadores, podem ser citados Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo

(IPCA), Índice Geral de Preços do Mercado (IGP-M) e Índice Nacional de Custo de Construção (INCC).

2.4.4 Avaliação de projetos

As estimativas de investimento em capital e dos custos operacionais, assim como as receitas de um projeto, fornecem as informações necessárias para aferir a respeito da atratividade e lucratividade a partir de um ponto de vista financeiro.

Entende-se que o custo necessário para estruturar e fazer um empreendimento funcionar deve ser menor do que as receitas geradas pela comercialização do produto no mercado ao longo de sua vida útil. Dessa forma, o valor de um projeto não deve ser baseado apenas nos ativos incorporados, mas nos fluxos de caixa que podem ser gerados a partir desses ativos. Quanto mais esses fluxos de caixa superarem os desembolsos incorridos, sejam estes operacionais, de investimentos ou de financiamentos, maior será o valor do projeto, pois mais riqueza ele estará gerando (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

2.4.4.1 Fluxos de caixa

A partir dos estudos das receitas geradas pelas vendas do produto no mercado e pelos desembolsos, investimentos em capital e demais custos, assim como pelas estimativas de execução das atividades operacionais durante a vida útil do empreendimento, projeta-se o fluxo de caixa operacional (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Para a diagramação de um fluxo de caixa simples, subtraem-se das receitas no período analisado os desembolsos totais com produção, obtendo então o lucro bruto. Desse valor, é subtraída a quantia referente à depreciação no período, para então contemplar o imposto de renda a ser recolhido. O valor obtido após a subtração relativa ao imposto de renda é o lucro líquido. No entanto, a depreciação não representa uma saída efetiva de caixa. Ela é uma conta contábil que serve para reduzir a base de cálculo do imposto de renda e deve, por isso, ser recomposta ao lucro líquido, gerando o fluxo de caixa operacional (lucro líquido mais depreciação) (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Como o empreendimento tem uma vida útil definida, ao final desse período devem ser determinados os valores residuais dos investimentos efetuados em ativos fixos e em capital de giro. Esses fluxos também compõem os resultados passíveis de avaliação.

Sobre o capital de giro investido, não há valorização ou depreciação. Esse recurso circulou na atividade operacional do empreendimento e é devolvido ao final das atividades. Como não há qualquer reajuste nesse valor ao trazer a valor presente, tem-se que o capital de giro imputa um custo de capital ao empreendimento.

Portanto, tem-se que a avaliação de um projeto é realizada sobre as expectativas de geração de fluxos de caixa. Um projeto pode apresentar altos níveis de ativos fixos incorporados, porém se esses não conseguirem gerar fluxos de caixa positivos, seu uso não agrega valor e, dessa forma, não é um empreendimento interessante (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

2.4.4.2 Critérios de ganhos econômicos

Existem diversos critérios quantitativos para a avaliação de um projeto. A seguir são apresentados os métodos: período de *payback* simples, índice de lucratividade, valor presente líquido e taxa interna de retorno.

Cada método avalia economicamente o processo utilizando grandezas específicas. O período de *payback* provê uma análise baseada em horizontes temporais de retorno. O índice de lucratividade permite a avaliação através da verificação de um índice calculado sobre os fluxos de caixa. O método do valor presente líquido apresenta resultados em termos monetários. Por fim, o método da taxa interna de retorno permite a avaliação através de taxas percentuais (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Para determinar e compreender os resultados gerados pelos métodos de avaliação de investimentos é necessário primeiro entender o conceito de Taxa Mínima de Atratividade (TMA).

Ao realizar um investimento em um empreendimento se está perdendo a oportunidade de obter retornos pela aplicação do mesmo capital em outros projetos. Para uma proposta ser atrativa, ela deve render no mínimo a taxa de juros que equivale aos ganhos das aplicações de pouco risco. Essa taxa de juros é, portanto, a taxa mínima de atratividade (CASAROTTO, KOPITTKKE, 1996).

No caso do Brasil, para pessoas físicas é comum considerar a TMA igual à rentabilidade da caderneta de poupança. Já para empresas, a definição da TMA é mais complexa e depende do risco da operação ou da importância estratégica das alternativas. De maneira geral, considera-se a TMA como taxa de remuneração mínima requerida pelos fornecedores de capital.

2.4.4.2.1 *Período de payback*

O período de *payback* equivale ao número de períodos necessários para que o investimento realizado seja recuperado. Para tal, a quantia acumulada das receitas deve igualar-se ao investimento realizado. Pequenos valores de *payback* indicam que o projeto foi mais rápido em recuperar o investimento, desse modo, o capital estará livre mais rapidamente para ser investido em outro projeto (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Há dois tipos básicos de período de *payback*: o simples e o descontado. A variante simples indica o tempo necessário à recuperação do investimento, desprezando o valor do dinheiro no tempo. No período de *payback* descontado, não são considerados os valores nominais dos fluxos de caixa, como ocorre no simples, e sim os valores descontados para o presente, através de uma taxa de juros. A taxa de juros utilizada deve ser ajustada ao risco. Pode-se, por exemplo, utilizar a taxa mínima de atratividade (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Ao se comparar diferentes projetos utilizando como critério de seleção o período de *payback*, o que apresentar menor valor deve ser o escolhido, pois o investidor terá o capital investido em menos tempo.

O método do período de *payback* apresenta algumas desvantagens, tal como a desconsideração da distribuição dos fluxos dentro do período. Ou seja, não é evidenciado que é preferível receber altas quantias no presente a em alguma data futura, porém dentro do mesmo período analisado.

Outra desvantagem é que esse critério não considera os fluxos de caixa. Desse modo, um projeto pode se apresentar sendo melhor que outro, resultando em um fluxo de caixa maior, porém em um período além do período de *payback*.

2.4.4.2.2 *Índice de lucratividade*

O Índice de Lucratividade (IL) mede o retorno por unidade monetária investida em termos presentes, indicando quantas unidades monetárias são geradas por unidade desembolsada. Seu cálculo se dá pela divisão entre o somatório dos valores presentes dos fluxos de caixa positivos e os negativos (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Se o IL for maior do que um, o projeto deve ser aceito, pois as entradas superarão as saídas de caixa em termos atuais. Por outro lado,

se o IL for menor do que um, o projeto deve ser rejeitado, uma vez que as entradas de caixa serão menores do que as saídas de caixa em termos atuais.

A desvantagem básica desse método é não considerar a escala do investimento. O índice não analisa em termos absolutos os valores do investimento e seus retornos posteriores. Em situações de restrições de capital, essa é uma séria limitação.

2.4.4.2.3 Valor presente líquido

O Valor Presente Líquido (VPL) se baseia na conversão de todos os fluxos financeiros do projeto, tanto positivos como negativos, para o período presente e somá-los. Quando todos os fluxos são ajustados à mesma referência no tempo, obtém-se seu valor líquido, que representa o resultado atual do projeto (NETO; FIGUEIREDO, 2009). O valor presente líquido é calculado pela Equação (1).

$$VPL = \left(\sum_{t=1}^{t=n} \frac{FC_t}{(1+i)^t} \right) - Inv_{ini} \quad (1)$$

Onde:

VPL = Valor presente líquido (\$)

t = período (anos)

n = tempo total do projeto (anos)

FC_t = Fluxo de caixa no período t (\$.ano⁻¹)

i = Taxa de juros (Taxa Mínima de Atratividade) (-)

Inv_{ini} = Investimento inicial

Como critério de decisão, se o VPL calculado for positivo, o investimento deve ser aceito. O valor de VPL maior do que zero indica a riqueza gerada pelo projeto no momento zero, já considerando o custo de capital (TMA), ou seja, o projeto remunerou a TMA e ainda agregou a quantia dada pelo VPL ao seu detentor. É uma indicação de criação de riqueza em termos monetários.

Se, de outro modo, o VPL for menor que zero, o projeto não deve ser aprovado, pois sua rentabilidade é inferior ao retorno mínimo exigido (TMA). Ou seja, o retorno previsto para o projeto não foi suficiente sequer para remunerar a taxa mínima desejada de remuneração.

Segundo Neto e Figueiredo (2001) a importância desse critério ser dado no valor presente é que é quando a decisão é tomada. Ou seja, o benefício calculado dá a dimensão do valor do projeto em termos atuais.

Esse método traz vantagens, como a consideração da escala do investimento e o uso da TMA para descontar adequadamente os fluxos de caixa antes de fazer a operação de soma deles. Porém, sua principal vantagem é expressar o resultado em termos monetários, o que permite analisar o quanto é gerado de riqueza, em termos atuais, acima do custo de capital do empreendimento.

2.4.4.2.4 *Taxa interna de retorno*

A Taxa Interna de Retorno (TIR) avalia o projeto por meio de indicação percentual, e representa uma taxa de juros que, quando utilizada em um fluxo de caixa, faz com que os valores das despesas sejam iguais aos valores dos retornos do investimento, ambos trazidos ao valor presente. Em outras palavras, a TIR é a taxa de juros que iguala o VPL a zero (CASAROTTO, KOPITTKKE, 1996).

Ao utilizar a TIR como critério de decisão para projetos de investimento, deve-se utilizar outra taxa para fins de comparação. A TIR representa o retorno percentual do projeto, o qual deve ser superior que uma taxa mínima esperada pelos fornecedores de recursos (TMA) de tal modo a considerarem o investimento atrativo. Portanto, se a TIR do projeto de investimento for superior à TMA, o projeto é considerado rentável e deve ser aceito. Caso contrário, o projeto deve ser recusado (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

Quando comparado com o VPL, a TIR apresenta a desvantagem de não representar em termos monetários o retorno do investimento. O que torna o VPL o método mais completo e adequado de tomada de decisão dentre os mostrados. Ele utiliza todos os fluxos de caixa do projeto, não ignorando os fluxos após determinada data, e admite o efeito do tempo sobre o capital, descontando corretamente os fluxos, além de considerar a escala do investimento. Ou seja, as limitações dos métodos anteriores são resolvidas nesse método (NETO; FIGUEIREDO, 2009).

2.4.4.3 *Avaliação de projetos concorrentes*

Na seção 2.4.4.2 foram apresentados alguns métodos de avaliação de projetos, os quais foram considerados isoladamente, ou seja, não

disputavam recursos com outros projetos. Desse modo, a decisão era somente em aprovar ou rejeitar o projeto, baseando-se no resultado de algum critério específico, não influenciando ou dependendo de outros projetos.

Entretanto, em casos em que os projetos são considerados dentro de um conjunto, onde o capital para realizar o investimento é disputado, podem ocorrer situações nas quais alguns métodos não são adequados.

Podem ser identificados três tipos de relações entre os projetos que estão sob avaliação. Há os chamados projetos independentes, que não apresentam relação entre si. Nesses, a decisão entre esse tipo de projeto envolve em verificar somente seus benefícios em relação aos seus desembolsos.

Outro tipo são os projetos dependentes. Como descreve Neto e Figueiredo (2009):

“Projetos dependentes são aqueles que mantêm alguma relação de precedência entre si. Se um projeto B depende de A para ser feito, caso A seja aceito e executado, B pode ou não ser executado. No entanto, se A não for aceito, B não poderá ser executado.”

Dos tipos de relação entre projetos, o mais frequente são os projetos mutuamente excludentes. São caracterizados por não poderem ser aceitos simultaneamente, ou seja, se um for aprovado, o outro não deverá ser executado. Frequentemente, são projetos que almejam atender a mesma necessidade e, caso um seja aceito, o outro deixa de ser necessário.

Quando se está avaliando múltiplos projetos, a análise deve ocorrer em duas etapas. Primeiro, os projetos devem ser avaliados isoladamente, utilizando algum método dos apresentados anteriormente (seção 2.4.4.2, pág. 54). A seguir os resultados são comparados entre os projetos. Deve-se, porém, atentar para algumas situações específicas, as quais requerem diferentes abordagens.

A primeira refere-se à decisão em condições de restrição de capital, situação muito comum em muitos empreendimentos, a qual impõe uma restrição adicional ao processo decisório. Portanto, deve-se verificar a capacidade dos investidores em financiar o melhor projeto ou a melhor combinação de projetos.

Outra situação ocorre quando os projetos em avaliação apresentam diferentes escalas de investimento. Quando se compara projetos que requerem investimentos de capital substancialmente diferentes os critérios de ganhos econômicos podem indicar decisões

contrárias. Por exemplo, um projeto A onde o investimento inicial é significativamente superior a um projeto B e apresentam TIR muito próximas, sendo $TIR_B > TIR_A$, ao se analisar o VPL, certamente o VPL do projeto A será maior que o de B. Desde que a TMA de ambos projetos seja a mesma, deve-se utilizar o VPL com critério decisório, pois mais riqueza foi gerada aos investidores.

O último caso que requer atenção especial é a existência de projetos com vidas úteis diferentes. Nessa situação os benefícios gerados ocorrem ao longo de horizontes temporais distintos. A análise desses projetos pode ser feita em uma situação de repetição ou de não repetição dos fluxos de caixa, ou seja, se após o fim da vida útil do projeto ocorre novo investimento, dando continuidade ao projeto.

No caso onde não ocorre a continuidade do projeto, eles podem ser comparados diretamente, mesmo com a diferença nos períodos dos projetos. A comparação direta é feita usando o VPL para aferir qual deles é a melhor alternativa.

Por outro lado, quando os projetos não sejam encerrados nesse período e mediante novo investimento podem ser repetidos continuamente, tem-se a situação de repetição dos fluxos de caixa. Uma forma de avaliar os projetos com repetição é repetir os fluxos de caixa pelo método do mínimo múltiplo comum até que os horizontes temporais coincidam, sendo possível a comparação dos valores de VPL.

2.5 AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS

Conforme apresentado na seção 2.4, a análise de empreendimentos se baseia nas estimativas dos fluxos de caixa para se determinar os indicadores de tomada de decisão. Esta análise pode ser realizado, basicamente, por três modelos. O primeiro, chamado de modelo determinístico, ocorre quando se tem um conjunto de entradas conhecido e o resultado é expresso em um único conjunto de dados de saída. Já o modelo de sensibilidade tem como objetivo medir a sensibilidade de determinados indicadores à variação de uma única variável fundamental da análise como, por exemplo, o preço de alguma matéria-prima ou a capacidade de operação da planta (SWEARD; DOANE, 2012).

No uso de modelos determinísticos a análise pode ficar limitada tendo em vista que as determinações correspondem somente a um cenário de entrada. Nas análises de sensibilidade, as previsões adquirem certa flexibilidade, porém apenas os efeitos de uma variável são

analisados, enquanto que as outras são mantidas inalteradas. Entretanto, em um processo a variação simultânea dos dados de entrada é inevitável. Nesse contexto, é apresentado o terceiro modelo de análise de investimentos, o modelo probabilístico de análise de incertezas, que tem a finalidade de encontrar uma distribuição de resultados que possa expressar o risco do investimento.

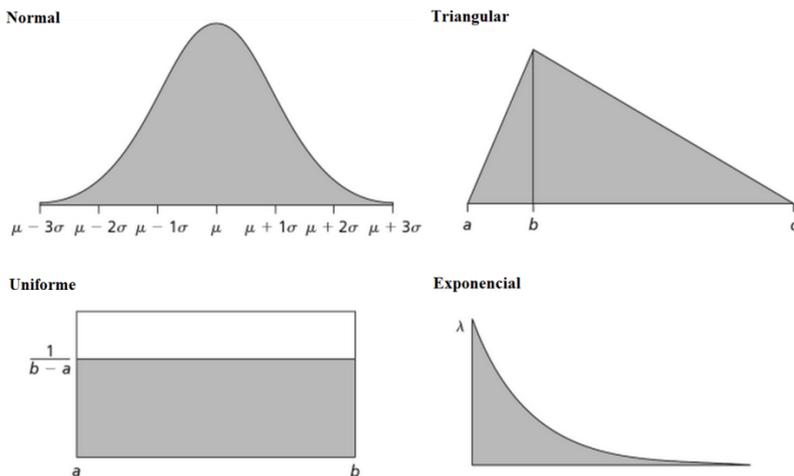
Em uma análise de incerteza, quando certas variáveis de entrada são dadas como uma amostragem aleatória, porém pertencentes a um intervalo de possíveis valores com uma distribuição probabilística conhecida, o método é designado Método de Monte Carlo (KELLIHER; MAHONEY, 2000).

Utilizando o método de Monte Carlo pode-se determinar a probabilidade de um investimento gerar um retorno positivo ou não, trazendo importantes informações ao processo decisório.

Como nesse método o processo de cálculo é repetido diversas vezes a fim de se construir uma distribuição de resultados da variável resposta, recomenda-se que sua aplicação seja feita utilizando um computador (KELLIHER; MAHONEY, 2000).

Para a realização dessa análise, primeiramente identificam-se as variáveis que serão geradas de forma aleatória obedecendo a uma função densidade de probabilidade. As distribuições de probabilidade mais comuns são a normal, a triangular, a uniforme e a exponencial (SWEARD; DOANE, 2012). Essas são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Tipos mais comuns de funções densidade de probabilidade. O eixo vertical de cada imagem representa a frequência. Normal: média (μ), desvio padrão (σ); Triangular: valor mínimo (a), moda (b), valor máximo (c); Uniforme: valor mínimo (a), valor máximo (b).



Fonte: Adaptado de Seward e Doane (2012).

As distribuições de probabilidade representam uma maneira mais realista de descrever incertezas em variáveis de análise de risco. Portanto, para a definição da função densidade de probabilidade é importante conhecer o comportamento histórico da variável.

A distribuição normal, ou gaussiana, permite uma variação simétrica em relação à média e existe uma probabilidade maior de estarem mais próximos a ela do que afastados. O modelo uniforme se caracteriza por possuir valores com probabilidades iguais de serem escolhidos em um intervalo. Na distribuição triangular os valores também pertencem a um intervalo definido, porém é possível adotar um valor mais provável, não necessitando assumir simetria em torno da média. A distribuição exponencial descreve uma variável que normalmente tem valor muito próximo de zero, mas pode apresentar valores bastante elevados em ocasiões raras (SWEARD; DOANE, 2012).

Definida a função probabilidade das variáveis, deve-se gerar um valor aleatório para estas, respeitando o tipo de distribuição atribuído. Os métodos computacionais para geração do valor da variável aleatória utilizam, como partida, números pseudoaleatórios gerados no intervalo (0,1). Com esse conjunto de valores, executa-se a rotina de cálculo do

processo a ser analisado e armazenam-se os valores encontrados. Quanto mais vezes a rotina de cálculo for repetida maior será a confiabilidade do resultado.

Segundo Kelliher e Mahoney (2000), os fatores que mais influenciam na qualidade dos resultados do método de Monte Carlo são:

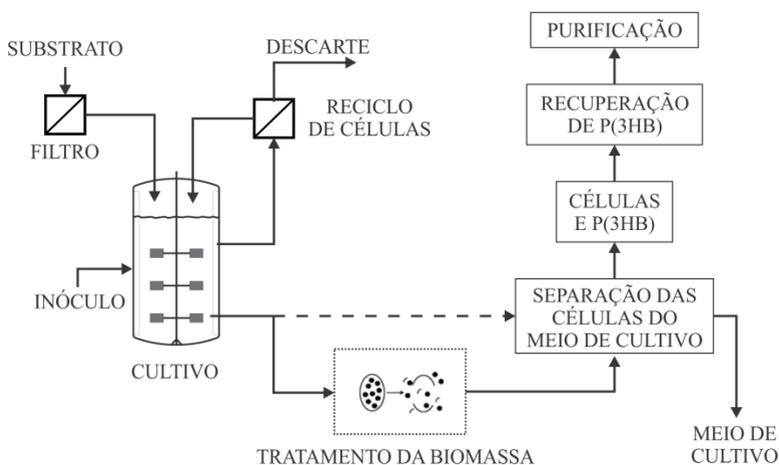
- Representatividade do modelo matemático utilizado;
- Caracterização das variáveis de entrada;
- Qualidade do gerador de números pseudoaleatórios;
- Número de simulações realizadas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A análise econômica do processo de produção de P(3HB) foi realizada com base na estimativa do investimento nos principais equipamentos, matérias-primas e utilidades. Para tal, foi necessária a simulação do processo por inteiro, desde o preparo dos nutrientes necessários para o cultivo celular às etapas que compreendem a extração e recuperação do biopolímero. Foi utilizado, tanto o *software* Aspen Plus® (Aspentech) quanto planilhas eletrônicas do Excel® (Microsoft), nas determinações de balanços de massa e energia, dimensionamento dos equipamentos e estimativa do investimento em capital necessário. Realizaram-se análises de sensibilidade e de incertezas para verificar a influência de variáveis do processo (capacidade de produção anual, custo de aquisição de certas matérias primas, etc.) sobre custo de produção unitário e sobre indicadores econômicos.

De modo geral, o acúmulo de P(3HB) no microrganismo se dá no interior de um biorreator agitado e aerado, em seguida este pode passar por uma etapa de tratamento da biomassa visando ruptura celular a fim de facilitar a extração do polímero. Após a separação do meio de cultivo, as células contendo P(3HB) são enviadas para o processo de extração e recuperação do polímero, o qual é posteriormente purificado, obtendo o produto final. Este processo é esquematizado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema da produção de P(3HB).



3.1 CULTIVO DO MICRORGANISMO

Os dados relativos ao crescimento celular e consumo de matéria-prima foram baseados nos dados de Ienczak et al. (*no prelo*), obtidos no cultivo de *Cupriavidus necator* DSM 545, utilizando substrato com moderada concentração da fonte de carbono e em cultivos experimentais utilizando melão cítrico sintético como substrato (solução preparada contendo as substâncias presentes no melão). Os dados experimentais são apresentados na seção 3.1.1 e os valores considerados na simulação foram obtidos por meio dos ajustes polinomiais desses resultados.

Os cultivos são operados em modo descontínuo alimentado repetido com reciclo externo de células, ou seja, inicia-se o cultivo com o tanque em sua capacidade máxima de operação contendo os microrganismos e os nutrientes necessários ao crescimento celular. Quando a quantidade de nutrientes torna-se baixa o meio é filtrado em um filtro de escoamento tangencial concentrando as células, as quais retornam ao biorreator, seguido pela adição de mais nutrientes até que se atinja o volume anterior. Foram utilizadas duas soluções de nutrientes, uma utilizada durante a fase de crescimento e outra na fase de produção, a qual apresentava a mesma composição de nutrientes, porém sem a adição da fonte de nitrogênio (ureia). Vale ressaltar que o poli(3-hidroxibutirato) é um produto de acúmulo intracelular e sua produção, quando por *C. necator*, se dá principalmente em limitação de algum nutriente essencial, nesse processo realizou-se a depleção da fonte de nitrogênio.

A concentração celular inicial foi de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, atingindo ao final do cultivo $61,6 \text{ g.L}^{-1}$ em biomassa contendo 68,8% de P(3HB) (massa seca) no seu interior (IENCZAK et al., *no prelo*).

Os valores que se atingiria em um cultivo típico e os parâmetros relativos ao crescimento celular utilizados na simulação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de crescimento celular e acúmulo de P(3HB) utilizados na simulação e condições de cultivo utilizando melaço cítrico como substrato.

Concentração inicial de células	0,5	g.L^{-1}
Concentração inicial de substrato no biorreator (melaço cítrico)	60	g.L^{-1}
Temperatura de cultivo	35	$^{\circ}\text{C}$
pH	7,0	
Fatores de conversão		
Substrato em célula ($Y_{X/S}$)	0,40	$\text{g}_{\text{cel}} \cdot \text{g}_{\text{substr}}^{-1}$
Nitrogênio em célula ($Y_{X/N}$)	7,42	$\text{g}_{\text{cel}} \cdot \text{g}_{\text{nit}}^{-1}$
Substrato em produto ($Y_{P/S}$)	0,54	$\text{g}_{\text{prod}} \cdot \text{g}_{\text{substr}}^{-1}$
Velocidade específica de crescimento na fase de crescimento exponencial	0,30	h^{-1}
Concentração celular final	61,6	g.L^{-1}
Conteúdo de biopolímero na célula seca	68,8	%
Tempo total de cultivo	42,0	h

A representação do crescimento celular e acúmulo de P(3HB) utilizado na simulação, assim como o perfil dos parâmetros relativos à cinética do microrganismo, são apresentados na seção 3.1.1.

Os nutrientes necessários para o desenvolvimento celular durante o cultivo e a concentração de cada componente no meio de reação são exibidos na Tabela 4.

Dois soluções de diferentes concentrações são preparadas e servirão de substrato ao microrganismo durante o cultivo. A primeira solução, utilizada para iniciar o cultivo, contém melaço cítrico em quantidade necessária para deixar o meio com 60 g.L^{-1} de ART, assim como os demais nutrientes necessários à multiplicação celular. A outra solução tem composição similar, porém apresenta diferente concentração de açúcares redutores e será adicionada no reator em forma de pulsos ao longo do cultivo. Os pulsos são realizados aproximadamente a cada duas horas a partir da 20ª hora de cultivo, momento em que foi verificado experimentalmente por Ienczak et al. (*no prelo*) que a concentração de nutrientes começa a se tornar insuficiente. Com a adição dos pulsos de nutrientes busca-se manter a concentração de açúcares redutores totais (ART) acima de 30 g.L^{-1} .

Ao todo são adicionados ao reator sete pulsos de nutrientes com 25% do volume útil do tanque, totalizando em 180% da quantidade de caldo presente no biorreator. A mesma quantidade de meio alimentado no tanque é retirada por meio da membrana de reciclo, a qual tem a função de concentrar as células e retorná-las ao biorreator. Junto ao caldo que é retirado na forma de permeado, é removido parte dos

nutrientes que estão solubilizados. Em cultivos realizados com *C. necator* foi determinado um fluxo médio de permeado de $4,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pela membrana de reciclo de células (tipo *cross-flow* de polissulfona, diâmetro interno de poro igual a 0,5 mm). Para a determinação da concentração dos nutrientes do meio de cultura inicial, foi considerado o volume de vapor condensado oriundo da esterilização do biorreator, o mesmo ocorrendo com os tanques de armazenamento dos meios utilizados nas alimentações efetuadas.

Tabela 4 – Concentração das soluções de nutrientes utilizadas no início do cultivo e ao longo do cultivo.

<i>Composto</i>	<i>Início do cultivo</i>	<i>Pulso</i>
Melaço cítrico	60,0 g.L ⁻¹	90,0 g.L ⁻¹
Ácido nitriloacético (NTA)		0,19
MgSO ₄ .7H ₂ O		0,50
Citrato de amônio e ferro III		0,06
CaCl ₂ .2H ₂ O		0,01
KH ₂ PO ₄		3
Oligoelementos (mL.L ⁻¹)		1,00
Solução mãe de oligoelementos (g.L ⁻¹)		
H ₃ BO ₃		0,30
CoCl ₂ .6H ₂ O		0,20
ZnSO ₄ .7H ₂ O		0,10
MnCl ₂ .4H ₂ O		0,03
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O		0,03
NiCl ₂ .6H ₂ O		0,02
CuSO ₄ .5H ₂ O		0,01
	Início do cultivo	1° Pulso
Ureia	8,6 g.L ⁻¹	8,6 g.L ⁻¹

Fonte: Ienczak et al. (*no prelo*)

No melaço cítrico, além da presença de glicose e frutose, há a existência de sacarose, a qual não é metabolizada pelo *C. necator*. Desse modo, a fim de utilizar todos os açúcares presentes no melaço como fonte de carbono para o microrganismo, reduzindo significativamente a quantidade de melaço necessária para a produção do biopolímero, optou-se por realizar a conversão desse açúcar em glicose e frutose. Essa conversão foi realizada por meio da adição da enzima invertase. As especificações relativas à conversão da sacarose presente no melaço cítrico são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros relativos a conversão de sacarose presente no melão cítrico pela adição de invertase e concentração de açúcares redutores totais.

<i>Melão cítrico</i>		
Concentração de açúcares redutores totais (ART)	90	g.L ⁻¹
Concentração de sacarose	20	g.L ⁻¹
Invertase		
Concentração da solução	0,01	g.L ⁻¹
Rendimento de conversão	95	%
Concentração final de ART no melão cítrico	109	g.L ⁻¹

Além dos nutrientes acima mencionados adiciona-se ureia ao biorreator como fonte de nitrogênio. A quantidade de ureia necessária foi determinada visando obter 4 gramas de nitrogênio por litro e foi adicionada no biorreator antes de se iniciar o cultivo e no primeiro pulso. Para agir sob o pH do meio de cultivo foram adicionadas soluções de NaOH e H₂SO₄, utilizando quantidade proporcional à que foi utilizada nos cultivos em que este estudo se baseou.

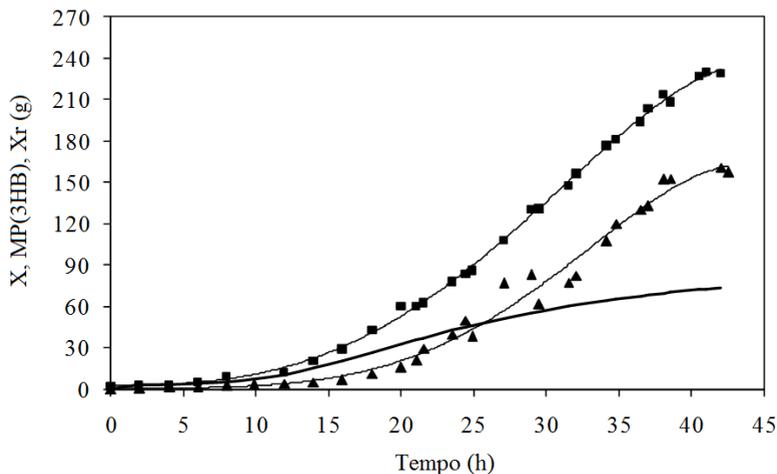
Idealizou-se o processo de assepsia e esterilização dos biorreatores e equipamentos relacionados e também a programação dos cultivos e operação dos demais equipamentos em cada batelada. As principais utilidades e matérias-primas utilizadas foram contabilizadas com o propósito da análise econômica do processo.

3.1.1 Curvas de crescimento

A seguir são apresentados os dados referentes ao crescimento celular e acúmulo de P(3HB) obtidos por Ienczak et al. (*no prelo*).

Na Figura 7 é apresentada a evolução do crescimento celular e acúmulo de biopolímero no interior da célula. Segundo os autores, os valores são apresentados em massa devido à variação do volume do reator em razão dos pulsos de nutrientes e do sistema de reciclo. Ao final do cultivo atingiu-se cerca de 234 g de biomassa, ou seja, 61,6 g.L⁻¹ considerando o volume do reator de 3,8 L. Dessa quantidade, 73,3 g (19,3 g.L⁻¹) e 161 g (42,2 g.L⁻¹) são referentes à biomassa residual (biomassa isenta de P(3HB)) e P(3HB), respectivamente, equivalente à 68,8% de biopolímero acumulado nas células e uma produtividade de 3,8 g.h⁻¹ (1,0 g.L⁻¹.h⁻¹).

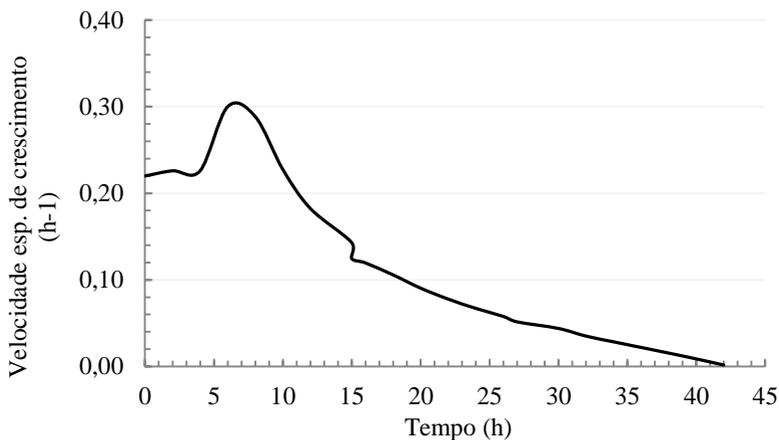
Figura 7 - Evolução do crescimento celular de *C. necator* e acúmulo de PHB em reator com volume final de 3,8 L. ((X, ■): biomassa total; (MP(3HB), ▲): massa de biopolímero intracelular; (Xr, —): massa celular residual;).



Fonte: Ienczak et al. (no prelo).

A partir dos dados de crescimento celular residual, pôde-se determinar a velocidade específica de crescimento, apresentada na Figura 8. Os autores desse estudo determinaram uma relação matemática entre a velocidade específica de crescimento celular residual e a velocidade específica de consumo de oxigênio (Q_{O_2}), permitindo assim determinar a demanda de oxigênio durante o cultivo ($Q_{O_2}X_r$). Desse modo, verificou-se que a velocidade de consumo de oxigênio foi aumentando até atingir cerca de $550 \text{ mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ no final da fase de crescimento (até 27 h de cultivo, momento que, segundo os autores ocorre limitação da fonte de nitrogênio e se inicia a fase de produção). A evolução da velocidade de consumo de oxigênio é apresentada na Figura 9. Q_{O_2} variou entre 40 e $135 \text{ mg}_{O_2} \cdot \text{g}_{\text{cel}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ na fase de crescimento e inferior a $30 \text{ mg}_{O_2} \cdot \text{g}_{\text{cel}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para a fase de produção.

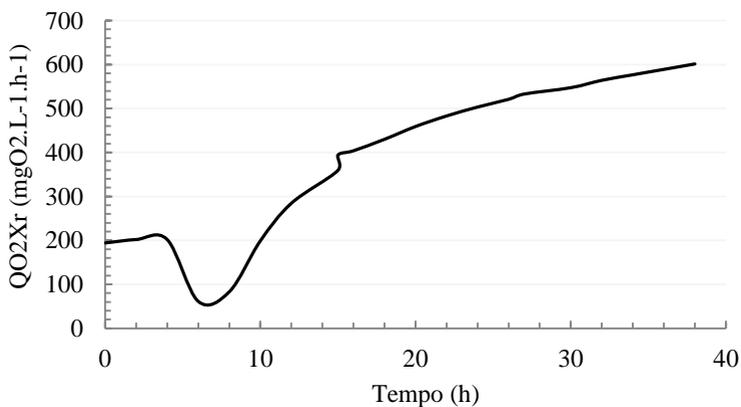
Figura 8 - Velocidade específica de crescimento da biomassa residual (μ_{xr}) durante o cultivo.



Fonte: Adaptado de Ienczak et al. (*no prelo*).

Verifica-se elevada velocidade específica de crescimento celular residual (μ_{xr}) nas quinze primeiras horas de cultivo, alcançando $0,30 h^{-1}$ (Figura 8). A partir da 35ª h de cultivo, os valores de μ_{xr} foram muito próximos de zero.

Figura 9 - Velocidade de consumo de oxigênio ($Q_{O_2X_r}$) ao longo do cultivo



Fonte: Adaptado de Ienczak et al. (*no prelo*).

3.2 MANUTENÇÃO DA TEMPERATURA DOS REATORES

A conversão de substrato em células tem por consequência a produção de calor, o qual deve ser retirado do sistema a fim de respeitar as condições ótimas de cultivo, ou seja, manter as células viáveis para crescimento e acúmulo de material de reserva. A remoção do calor gerado pode ser efetuada de diferentes maneiras, tal como o uso de camisas no reator, serpentinas inseridas no meio de cultivo ou, como se imaginou neste processo, utilizando um trocador de calor a placa anexo ao biorreator (BAILEY; OLLIS, 1986).

Assumindo que o propósito dessa troca energética seja manter a temperatura do meio constante, sendo as conversões em outras formas de energia negligenciáveis, tem-se que todo o calor gerado deve ser retirado pelo sistema de troca térmica. Outras considerações para este sistema são que o meio de cultivo se encontra bem agitado e aproximadamente a mesma temperatura, assim como não há troca energética por mudança de fase (evaporação e condensação).

Outra consideração importante é que a geração de calor proveniente da conversão de energia cinética provinda do sistema de agitação do reator é desprezível. Desse modo, busca-se determinar somente a quantidade de calor gerado pelos microrganismos ao longo do tempo. Assim, tem-se que o calor acumulado no meio é igual ao calor gerado pelo crescimento celular (equação (2)).

$$Q_{acum} = Q_{cresc} \quad (2)$$

Onde:

Q_{acum} = Velocidade de acúmulo de calor no meio (kW);

Q_{cresc} = Velocidade de geração de calor no crescimento das células (kW).

A velocidade de geração de calor é dependente da velocidade de crescimento celular, concentração residual de células e do chamado fator de rendimento energético, Y_{Δ} , o qual foi definido por BAILEY e OLLIS (1986) e é dependente da espécie de microrganismo, assim como do substrato utilizado, como mostra a equação (3).

$$Y_{\Delta} = \frac{Y_{x/s}}{(\Delta H_s - Y_{x/s} \Delta H_c)} \quad (3)$$

Onde:

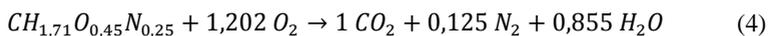
Y_{Δ} é o fator de rendimento energético ($g_{cel.} \cdot kJ^{-1}$);

$Y_{X/S}$ é o fator de conversão de substrato em célula ($g_{cel.} \cdot g_{substr.}^{-1}$);

ΔH_s é calor gerado por grama de substrato completamente oxidado ($kJ \cdot g_{substr.}^{-1}$). No caso da glicose esse valor é $15,58 kJ \cdot g_{substr.}^{-1}$;

ΔH_c é chamado de calor de combustão do material celular e representa a energia armazenada como biossíntese durante a geração de células ($kJ \cdot g_{cel.}^{-1}$).

Na ausência de valores experimentais, o calor de combustão do material celular pode ser estimado a partir da composição média da célula (BAILEY e OLLIS, 1986). Para tal, faz-se o balanço estequiométrico da oxidação de um mol de biomassa, nesse caso, de *C. necator*, representado pela fórmula geral $CH_{1,71}O_{0,45}N_{0,25}$, expresso na Equação (4) abaixo.



Como o calor de combustão por elétron transferido em uma ligação do tipo metano é $109,00 kJ$ por elétron equivalente, e uma molécula de O_2 apresenta quatro destes elétrons, tem-se que $436,00 kJ$ por mol de O_2 . Portanto, o calor de combustão para *C. necator* é dado pela equação (5), onde os termos entre parênteses no denominador são as massas atômicas dos elementos que compõem a representação química do microrganismo.

$$\Delta H_{total} = \frac{(1,202 \text{ mol } O_2)(436,0 \frac{kJ}{\text{mol } O_2})}{1(12) + 1,71(1) + 0,45(16) + 0,25(14)} = 23,10 \frac{kJ}{g} \quad (5)$$

Considerando uma fração de 10% da massa seca da célula como cinzas, tem-se o calor de combustão por grama de célula seca:

$$\Delta H_c = 23,10 * (0,90) = 20,79 \frac{kJ}{g_{célula}} \quad (6)$$

Substituindo o valor encontrado para o calor de combustão para a biomassa na equação (3) obtém-se o fator de rendimento energético. Assim, determina-se a velocidade de geração de calor pelo crescimento celular como mostra a equação (7).

$$Q_{cresc} = V_{reator} X_r \mu \frac{1}{Y_d} \quad (7)$$

Onde:

Q_{cresc} é a velocidade de geração de calor pelo crescimento celular (kJ/h);

V_{reator} é o volume útil do reator (L);

X_r é igual a concentração residual de células (g.L⁻¹);

μ é a velocidade de crescimento celular (residual) (h⁻¹)

Portanto, a partir da determinação da velocidade de geração de calor pelo crescimento celular é possível dimensionar o sistema de troca térmica responsável pela manutenção da temperatura do biorreator.

3.3 CARACTERÍSTICAS DO BIORREATOR ONDE OCORRE A PRODUÇÃO DE P(3HB)

A capacidade volumétrica do reator utilizado no cultivo celular é dependente da quantidade de biopolímero que se visa produzir. Porém foram utilizadas certas relações de proporcionalidade entre os componentes do biorreator para o dimensionamento do tanque e determinação dos parâmetros relacionados, essas são apresentadas na Tabela 6. Ainda na Tabela 6 são apresentadas as relações das dimensões dos reatores utilizados por Rushton et al (1950) e Bader (1986), autores que realizaram estudos sobre agitação e mistura em reatores. O esquema das dimensões utilizadas é exibido na Figura 10. Para promover a aeração do meio, imaginou-se um dispersor do tipo anel, posicionado equidistante do fundo do tanque e da turbina inferior com furos direcionados para baixo, evitando assim entupimento dos orifícios.

A base e o topo do reator apresentam geometria toro esférica, a qual permite uma boa distribuição da pressão na superfície dessas regiões e segue a normativa DIN 28011. A agitação se dá por quatro turbinas do tipo Rushton, dispostas equidistantes uma das outras, sendo a turbina inferior posicionada próxima ao fundo do reator, evitando a precipitação de sólidos. Cada turbina é composta por seis pás planas, para aumentar a eficiência da agitação. O fermentador é equipado com quatro chicanas, com espessura igual a 10% do diâmetro do tanque (WB/DT = 0,1).

Conforme mencionado anteriormente, para prover o resfriamento adequado um trocador de calor a placas foi imaginado. A relação entre a

altura de líquido sem aeração (H_L) e o diâmetro do tanque (D_T) é de $H_L/D_T = 2,22$, bem distinta da relação proposta por Rushton et al (1950) ($H_L/D_T = 1$), o qual é baseado na análise de sistemas com apenas uma turbina.

Figura 10 - Esquema proporcional e dimensões do reator utilizado na simulação. (a) Vista Frontal, (b) Vista superior.

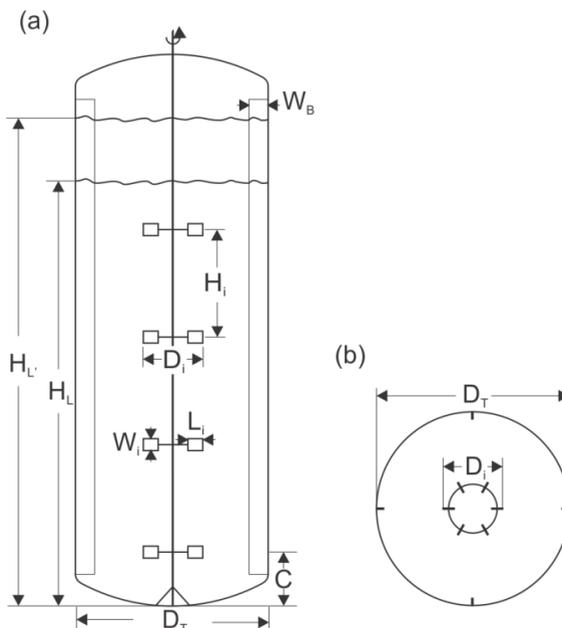


Tabela 6 - Relação das dimensões do reator e comparação com as dimensões de outros trabalhos envolvendo agitação e mistura.

	<i>Presente trabalho</i>	<i>Rushton et al. (1950)</i>	<i>Bader (1986)</i>
D_i	-	-	-
D_T	$3D_i$	$3D_i$	$3,33D_i$
H_i	$1,80D_i$	**	$1,78D_i$
H_L	$2,22D_T$	D_T	$2,07D_T$
H_L'	$2,55D_T$	***	$2,33D_T$
C	$0,90D_i$	D_i	$0,66D_i$
L_i	$0,25D_i$	$0,25D_i$	$0,25D_i$
W_i	$0,20D_i$	$0,20D_i$	$0,20D_i$
W_b	$0,10D_T$	$0,10D_T$	$0,10D_T$

* Foram utilizados reatores de diversas capacidades nos trabalhos de Rushton et al. (1950).

** Uso de somente um impelidor.

*** Reatores não aerados.

3.4 FORNECIMENTO DE OXIGÊNIO E POTÊNCIA REQUERIDA PARA O SISTEMA DE AGITAÇÃO

Em bioprocessos aeróbios, tendo em vista a baixa concentração de saturação de oxigênio em meios líquidos, oxigênio deve ser continuamente introduzido ao sistema, uma vez que sua falta leva à morte celular, resultando na inviabilidade do processo. Desse modo, decidiu-se dar atenção à transferência de oxigênio no interior do biorreator.

Sabe-se que em biorreatores de escala industrial haverá a formação de perfis de oxigênio dissolvido na fase líquida, tanto em meios viscosos, como os de baixa viscosidade (OOSTERHUIS; KOSSEN, 1983).

A fim de se tentar prever esse perfil de dissolução do oxigênio em reatores multi-turbinas, encontra-se na literatura estudos onde se imaginou a divisão do reator em diversos estágios, em que cada estágio contém uma turbina. Esta abordagem permite a análise do sistema como reatores separados, porém interconectados, o que possibilita a determinação dos parâmetros relativos à operação em cada estágio, ao invés de determinar um valor global para todo o reator, o que leva a uma avaliação mais precisa dos fenômenos que estão ocorrendo.

Esta abordagem matemática foi proposta nos trabalhos de Manfredini et al. (1983), Oosterhuis e Kossen (1983) e Bader (1987). Com exceção de Oosterhuis e Kossem (1983), os autores assumiram que há homogeneidade em cada estágio, hipótese válida para meios de baixa a média viscosidade.

Embora seja previsto esse gradiente nas condições de transferência de oxigênio em biorreatores de grande capacidade, optou-se por considerar o meio presente no interior do biorreator homogêneo, tanto para a concentração de oxigênio dissolvido, quanto concentrações de células e substrato, uma vez que a consideração desses perfis não traria vantagens consideráveis na avaliação econômica do processo.

Para a manutenção das condições adequadas em termos de transferência de oxigênio no interior do reator, optou-se por variar a velocidade de rotação dos impelidores.

Dessa forma, devem-se conhecer a priori as condições relacionadas à concentração de oxigênio dissolvido no meio para então determinar a velocidade de rotação adequada dos impelidores. Para tal, assumiu-se que essa concentração é mantida constante a 30% da concentração de saturação e que o reator seria alimentado com ar atmosférico contendo 20,9% de oxigênio.

Mediante a velocidade de consumo de oxigênio pelos microrganismos ao longo do cultivo ($Q_{O_2}X_r$), obtêm-se os valores para o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio necessário para suprir essa demanda. Pode-se assim, encontrar o perfil da velocidade de rotação dos impelidores correspondente ao k_La determinado. Os cálculos necessários para essa determinação, assim como os resultados encontrados, são apresentados no Apêndice A.

Outra condição de operação que pode ser facilmente alterada é a vazão de aeração. Ao aumentar a vazão de aeração, há o aumento da incorporação de ar na forma de bolhas no meio de cultura, o que eleva o gás *hold-up* e reduz a potência transferida. Entretanto, neste trabalho o valor do gás *hold-up* foi estimado baseado no trabalho de Bader (1986), dessa forma o sistema não considera as variações nas condições de agitação e aeração.

Vale mencionar, no entanto, que existe alternativa para se obter maiores concentrações de oxigênio dissolvido no meio, ou seja, promover o enriquecimento do ar que alimenta o biorreator com oxigênio, a fim de se aumentar a pressão parcial de oxigênio, obtendo maior transferência de oxigênio para a fase líquida. Atualmente essa opção é utilizada em biorreatores de porte industrial, porém, por acarretar elevados custos não foi contemplada neste estudo.

3.5 MÉTODO DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Conforme apresentado na seção 2.1.4, há diferentes métodos de extração e recuperação de P(3HB), os quais diferem entre si pela técnica de extração utilizada e apresentam diferentes capacidades de recuperação do biopolímero, assim como diferentes níveis de pureza do produto obtido.

No presente estudo, buscou-se avaliar as alternativas de extração e recuperação apresentadas no trabalho de Quines (2015). O estudo citado tem como um de seus objetivos avaliar a capacidade de recuperação e purificação de P(3HB), obtido a partir de *C. necator* com o emprego de carbonato de propileno (utilizado como solvente)

combinado com diferentes métodos mecânicos, os quais visam romper a parede celular e facilitar o acesso do solvente ao biopolímero.

Quines (2015) apresenta uma rota de extração e purificação do biopolímero, propondo uma etapa de tratamento do caldo cultivado, como primeira operação unitária do processo, a qual tem o propósito de facilitar a extração por meio do rompimento da parede celular, favorecendo a ação do solvente. As alternativas apresentadas foram: uso de alta pressão em um homogeneizador; uso de ondas mecânicas usando um equipamento de ultrassonificação; elevação da temperatura e uma rota sem tratamento da biomassa. Foram determinadas as melhores condições de operação dos equipamentos utilizados nos tratamentos mencionados, assim como a avaliação de diferentes razões das concentrações de P(3HB):solvente, além de estudos sobre a recuperação e reaproveitamento do solvente utilizado na extração. As condições de operação dos tratamentos e resultados de extração são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Condições dos tratamentos apresentados por QUINES (2015).

<i>Tratamento</i>	<i>Condições</i>	<i>Capacidade de recuperação (%)</i>
Sem tratamento	-	81,7 ± 0,78
Térmico	95 °C por 45 minutos	92,1
Alta pressão	900 bar	97,8 ± 0,05
Ultrassom	3 ciclos de 59 s a 200 W e 20 kHz	92,2

Os biopolímeros obtidos pelos diferentes tratamentos diferem entre si pela massa molar, índice de polidispersão (referente à homogeneidade da distribuição do tamanho das partículas), pureza e quantidade recuperada. Tais grandezas têm influência direta nas propriedades mecânicas, térmicas e físicas do polímero e, portanto, em sua aplicação (VASCONCELOS apud QUINES, 2015).

Procurou-se, no presente estudo, simular uma planta de grande capacidade de produção de P(3HB) a partir de *C. necator* baseando-se no processo de extração, recuperação e purificação apresentado por QUINES (2015), o qual é descrito sucintamente a seguir:

1. Submete-se o caldo cultivado (células com polímero acumulado e meio de cultura) pelas alternativas de tratamento citadas anteriormente.

2. O caldo tratado é centrifugado para que ocorra a separação do meio de cultivo das células e, em seguida, é lavado com água destilada.
3. Ocorre a secagem das células em estufa a 65 °C por 24 horas.
4. Mistura-se as células com o solvente carbonato de propileno a temperatura de 150 °C sob agitação visando à solubilização do P(3HB). Tempo de contato de 5 minutos para a alternativa de tratamento a alta pressão e 45 minutos para as demais.
5. Filtração a quente (100 °C) da mistura para separação dos resíduos celulares do carbonato de propileno com o biopolímero solubilizado.
6. Precipitação do P(3HB) com água a temperatura ambiente e sob agitação constante por 30 minutos.
7. Filtração a temperatura ambiente para separar o material polimérico da mistura água-solvente.
8. Secagem do biopolímero 65 °C por 24 horas.

Algumas etapas foram alteradas para corresponder à realidade da produção industrial. Entretanto os valores de rendimento e separação nas etapas citadas foram mantidos sem alteração, uma vez que não era possível a obtenção experimental desses valores nos equipamentos simulados no presente estudo.

A retirada da etapa de lavagem após a centrifugação do caldo fermentado foi uma das modificações realizadas, em relação ao trabalho que este estudo se baseou. O objetivo da lavagem é a retirada de substâncias remanescentes do cultivo celular, entretanto, presume-se que não ocorra redução significativa do teor de pureza do produto, uma vez que, posteriormente, é realizada a solubilização seguida de filtração do biopolímero (etapas 4 e 5).

Outra modificação realizada foi a alteração das condições de secagem, tanto as da secagem após a centrifugação quanto as da secagem final (itens três e oito). Dada a longa duração da etapa de secagem (24 horas), as condições ensaiadas em laboratório são inviáveis de serem praticadas em escala industrial, podendo levar ao comprometimento da capacidade produtiva e aumento exacerbado da área necessária da planta. Assim sendo, imaginou-se aplicar condições mais intensas de secagem. Essa operação seria realizada de forma contínua a temperatura de 140 °C. A temperatura atingida pela massa celular é menor que a temperatura de degradação do polímero, não

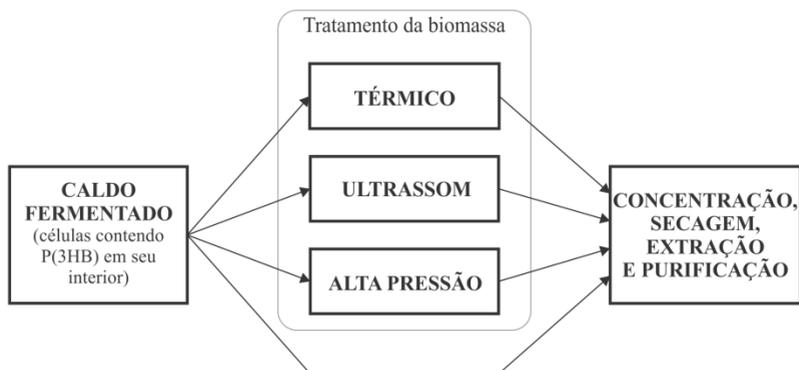
havendo redução de massa molar do biopolímero (GRASSIE; MURRAY; HOLMES, 1984).

Quines (2015) realizou a operação unitária de precipitação (item seis) com água destilada à temperatura ambiente. Na simulação ensaiada, a água utilizada nesta etapa foi parcialmente reciclada e retornou para ser reutilizada no processo. O mesmo ocorre com o solvente carbonato de propileno, utilizado na extração do P(3HB), o qual é separado da água e retorna ao processo. No presente trabalho, foi projetado um sistema de separação da mistura água-solvente utilizando destilação. Em estudos, verificou-se que o carbonato de propileno não perde sua eficiência de extração, mesmo depois de passar onze vezes pelo processo de recuperação (QUINES, 2015). Imaginou-se reutilizar o solvente por cinquenta ciclos de recuperação, essencialmente devido ao seu alto custo de aquisição. Já a água é completamente renovada após vinte ciclos.

3.5.1 Métodos de tratamentos avaliados

As alternativas de tratamento a serem comparadas no presente trabalho são as apresentadas por Quines (2015) e esquematizadas na Figura 11. As condições de tratamento e capacidade de extração das alternativas analisadas são as determinadas por Quines (2015) e exibidas na Tabela 7 (pág. 76).

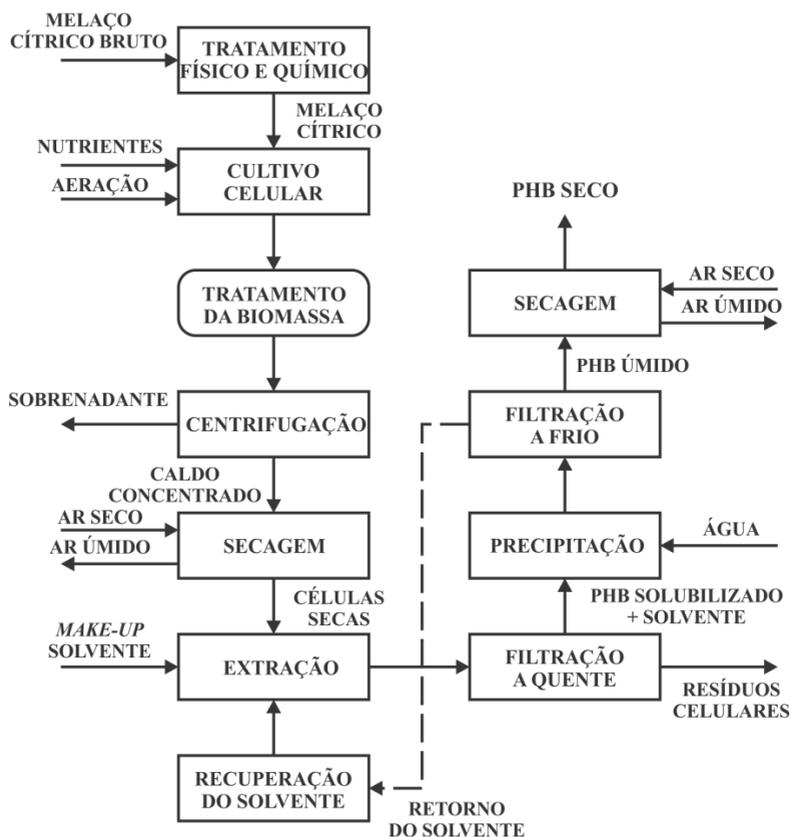
Figura 11 - Alternativas de tratamento da biomassa a serem avaliadas.



3.6 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE P(3HB) UTILIZANDO CARBONATO DE PROPILENO COMO SOLVENTE

A Figura 12 representa a série de operações que compreendem a produção do biopolímero para todas as alternativas avaliadas.

Figura 12 - Diagrama de blocos do processo de produção de P(3HB) utilizando carbonato de propileno como solvente e tratamento da biomassa.



O processo se inicia com o tratamento químico do melão cítrico proveniente da indústria de processamento de laranjas. Esse tratamento é composto pelo aquecimento do melão em trocador de calor e seguido pela adição da enzima invertase para a conversão da sacarose presente no melão em glicose e frutose, forma de açúcar metabolizado pelo

microrganismo. Após a conversão dos açúcares o melão deve passar por uma operação de separação com a finalidade de remover os sólidos insolúveis presentes.

Nos ensaios microbiológicos de produção de P(HB) a partir de melão cítrico realizados em laboratório o procedimento de remoção dos sólidos insolúveis foi realizado utilizando filtro de escoamento tangencial com tamanho de poro de 0,2 μm . Devido ao baixo fluxo de permeado obtido e aos elevados custos de aquisição da membrana optou-se por realizar essa operação de clarificação em um flotor por meio do emprego de ácido fosfórico. Ensaios de crescimento celular e extração e purificação do biopolímero utilizando o melão tratado por esse método de remoção de sólidos insolúveis não foram realizados, entretanto considerou-se que o processo é suficiente para a remoção dos sólidos em suspensão, não afetando o crescimento microbiológico e a pureza do polímero obtido.

Em seguida, o melão cítrico tratado é misturado com a solução dos demais nutrientes necessários para o cultivo e são esterilizados utilizando injeção direta de vapor (5 bar), seguido por um rápido resfriamento para então seguir para o tanque de armazenamento.

Além das soluções de nutrientes, preparam-se também soluções de ureia, que será utilizada como fonte de nitrogênio, e soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, para a manutenção do pH durante o cultivo. A esterilização dessas soluções são realizadas utilizando membrana de microfiltração com tamanho de poro de 0,2 μm , a um fluxo médio determinado experimentalmente de 5,4 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. Os nutrientes utilizados no preparo das soluções, assim como as concentrações a serem atingidas no interior do biorreator são apresentadas na Tabela 4 (pág. 66).

Os tanques de armazenamento de nutrientes, linhas, válvulas e trocadores de calor posteriores ao tratamento térmico são esterilizados com a injeção direta de vapor.

Adota-se o seguinte procedimento para a esterilização dos biorreatores: a) Adição de água. b) Injeção de vapor no tanque. c) Purga do ar. d) Fechamento da válvula de saída. e) Aumento da temperatura e manutenção a temperatura constante por determinado tempo. f) Realização da manobra inversa.

A produção da biomassa para inoculação no biorreator principal se dá inicialmente em um biorreator de escala laboratorial com capacidade de 20 L. Após o cultivo atingir a concentração de 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, todo o conteúdo é transferido para o pré-fermentador. Em seguida, a

biomassa desenvolvida no pré-fermentador é transferida para o biorreator principal.

O dimensionamento da capacidade do pré-fermentador foi baseado na premissa de se ter uma concentração celular inicial de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ no biorreator principal. Já a determinação da capacidade do biorreator principal foi baseada na produção anual de P(3HB) desejada, tratamento utilizado e nas concentrações de biomassa e P(3HB) obtidas no cultivo, como é apresentado da equação (8) a (11). Dessa forma, o volume do inóculo e a concentração celular inicial do pré-fermentador variam em função do tamanho do biorreator principal.

Os valores relativos ao inóculo no conjunto biorreatores utilizados no processo são apresentados na Tabela 8 e a título de ilustração são relativos a uma produção anual de 2.000 toneladas de PHB, utilizando tratamento a alta pressão, a qual se fazem necessários dois biorreatores e pré-fermentadores.

Tabela 8 - Tamanho do inóculo e concentração de células nos biorreatores utilizados no cultivo.

Biorreator laboratório (V. útil)	20	L		
Concentração final de biomassa	20	g.L^{-1}		
			Pré-fermentador	Biorreator principal
Tamanho do inóculo (%v/v)	0,52	%	2,5	%
Concentração celular inicial	0,10	g.L^{-1}	0,5	g.L^{-1}
Volume útil	3,84	m^3	153,7	m^3
Concentração final de biomassa	20	g.L^{-1}		

$$V_{pre} = \frac{X_{iB} V_B}{X_{fpre}} \quad (8)$$

$$X_{i_{pre}} = \frac{V_{lab} X_{flab}}{V_{pre}} \quad (9)$$

$$i_{pre} = \frac{V_{lab}}{V_{pre}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$i_B = \frac{V_{pre}}{V_B} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

V_{pre} = Volume útil do pré-fermentador (m^3)

X_{iB} = Concentração celular inicial do biorreator principal (g.L^{-1})

V_B = Volume útil do biorreator principal (m^3)

X_{fpre} = Concentração celular final do pré-fermentador (g.L^{-1})

$X_{i_{pre}}$ = Concentração celular inicial do pré-fermentador (g.L^{-1})

V_{lab} = Volume útil do biorreator de laboratório (m^3)

X_{flab} = Concentração celular final do biorreator de laboratório (g.L^{-1})

i_{pre} = Volume de inóculo no pré-fermentador (%)

i_{B} = Volume de inóculo no biorreator principal (%)

Tanto o pré-fermentador, quanto o biorreator principal são esterilizados com a injeção direta de vapor a 1,2 bar.

Definiu-se uma batelada como sendo o tempo para que ocorra o cultivo adicionado do tempo de carga, descarga e limpeza, estimado em 20% do tempo de cultivo do microrganismo. Como o cultivo utilizado na simulação dura 42 horas, uma batelada tem a duração de 50,4 horas. Desse modo, operando 24 horas por dia, 330 dias por ano, é possível a realização anual de 157 bateladas por biorreator. Há dois biorreatores operando simultaneamente fora de sincronia (se um biorreator entra em operação no tempo zero, a operação do outro se inicia no tempo $50,4 \div 2$).

Findo o cultivo no biorreator principal o caldo é enviado para um tanque pulmão agitado, a partir do qual se tem apenas equipamentos de operação contínua. Do tanque pulmão, o caldo passa pelo o equipamento onde ocorrerá o tratamento da biomassa (trocaador de calor a placas, homogeneizador, equipamento de ultrassonificação, ou a omissão dessa etapa, dependendo da alternativa que está sendo avaliada), e então segue para a operação de concentração em uma centrífuga de discos. O sobrenadante é enviado para a estação de tratamento e o concentrado contendo os microrganismos com o biopolímero em seu interior é seco em um equipamento do tipo *spray-dryer*.

A etapa de extração se dá com a mistura da massa de células secas com o solvente carbonato de propileno a alta temperatura em um tanque agitado na proporção de $105 \text{ g}_{\text{P(3HB)}} \cdot \text{L}_{\text{solvente}}^{-1}$. Passado o tempo necessário para que ocorra a solubilização do P(3HB) presente no interior das células a mistura ainda quente é filtrada em um filtro tipo pré-capa, onde ocorrerá a separação do solvente contendo o biopolímero solubilizado dos resíduos celulares. A corrente contendo os resíduos celulares apresenta uma quantidade de carbonato de propileno que, quando operando uma planta de grande capacidade pode representar um grande revés, uma vez que o custo de aquisição do carbonato de propileno é elevado. À vista disso, optou-se por realizar uma etapa de lavagem e filtração desses resíduos para recuperar parte do solvente. Em seguida os resíduos celulares são enviados para a seção de disposição de resíduos sólidos.

A partir de análises em laboratório, observou-se que a corrente de resíduos celulares que deixa a etapa de filtração apresenta 86% de

umidade em base seca. Diferentemente do processo em laboratório, onde foi utilizado filtro qualitativo no procedimento de separação dos resíduos celulares, neste estudo se imaginou utilizar um equipamento de grande capacidade de processamento e no qual é necessária a utilização de auxiliar de filtração. Eventualmente a umidade final da corrente de resíduos celulares divergir dos dados obtidos em laboratório, entretanto optou-se por se manter fiel aos resultados dos ensaios durante toda a simulação.

Nessa altura, tem-se uma mistura homogênea de solvente e P(3HB). A separação de fases se dá em um reator agitado onde, por meio da adição de água a temperatura ambiente e tempo de permanência de 30 minutos, ocorre a precipitação do P(3HB). A quantidade de água adicionada obedece a relação de $4 L_{\text{água}} \cdot L_{\text{solvente}}^{-1}$ (QUINES, 2015).

Parte-se então para a separação do biopolímero precipitado da mistura de carbonato de propileno e água. Essa mistura é passada por um filtro prensa e na saída deste obtém-se uma massa de PHB úmido, o qual é enviado para outro equipamento de secagem. Do processo de secagem é obtido grânulos de biopolímero, que após seu resfriamento, estão prontos para ser armazenados e comercializados.

O solvente carbonato de propileno e a água passam por um processo de separação utilizando evaporadores de múltiplo efeitos e uma coluna de destilação fracionada e voltam parcialmente ao processo.

As correntes de água utilizadas na precipitação do biopolímero solubilizado e no processo de filtração em filtro prensa são provenientes da seção de recuperação de água e solvente. Essas correntes apresentam uma pequena fração de carbonato de propileno em sua composição (0,015 em fração mássica). Nos experimentos realizados por Quines (2015) foi utilizado água destilada nas etapas mencionadas, porém no presente estudo a quantidade de solvente existente nas correntes que retornam da seção de recuperação é pequena e, portanto, supõe-se não interferir significativamente nas operações unitárias de solubilização e filtração.

Os resultados das operações unitárias de separação e mistura utilizados na simulação são correspondentes aos ensaios de extração e purificação realizados por Quines (2015). Considerou-se que o único local onde houve perda de biopolímero é na seção de extração com solvente.

Os resultados dos balanços de massa e energia obtidos a partir da simulação do processo são apresentados e descritos no Apêndice B (pág. 157).

3.7 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

3.7.1 Modelagem do processo e balanços de massa e energia

Para a modelagem do cultivo foram utilizados os dados de crescimento e produção obtidos experimentalmente utilizando substrato com moderada concentração da fonte de carbono (IENCZAK et al., no prelo). Para as demais operações unitárias, foram elaborados fluxogramas representativos e reproduzidos no simulador Aspen Plus[®] versão 7.2.1 (Aspentech). O estudo nesse *software* compreendeu as operações unitárias envolvidas no tratamento e esterilização do melão cítrico e demais nutrientes necessários para a produção de P(3HB) e as operações de concentração, extração, recuperação e purificação do biopolímero abordando as alternativas de tratamento baseadas em Quines (2015). Para todos os casos avaliados foram gerados balanços de massa e energia. O cálculo de área de troca térmica dos trocadores de calor e condensadores, refervedores e colunas de destilação foram realizados pelo Aspen. Por meio desse simulador e de planilhas eletrônicas utilizando o *software* Excel[®] (Microsoft), foram determinadas as quantidades de utilidades e matérias-primas envolvidas em cada caso.

As simulações foram efetuadas considerando o processo como contínuo, exceto o cultivo celular. O consumo de matérias-primas e utilidades, assim como a produção de P(3HB), foi determinado considerando uma operação contínua da planta, 24 horas por dia, 330 dias por ano.

3.7.2 Dados de entrada no *software* Aspen Plus

O simulador Aspen realiza cálculos de balanços de massa e energia, equilíbrio líquido-vapor, além de diversas outras determinações usuais das indústrias químicas. O software apresenta um banco de dados amplo, contendo uma série de informações físico-químicas de diversas substâncias. Os componentes que não fazem parte do banco de dados do Aspen podem ser adicionados à simulação pelo usuário por meio da atribuição de suas propriedades, rotinas de cálculos ou por sua fórmula química. As informações requisitadas na introdução de uma nova substância no programa dependerão da rotina de cálculo que o usuário

deseja realizar, porém são fundamentais as propriedades como densidade e entalpia (PUTSCHE, WOOLEY, 1996).

Na análise do equilíbrio líquido-vapor da mistura do solvente orgânico carbonato de propileno e água, utilizou-se a rotina NRTL (*Non Random Two Liquid*).

Pode-se dar entrada em componentes utilizando três classes distintas: convencionais, não convencionais e sólidos. Na Tabela 9 são apresentadas as definições dos componentes utilizados na simulação com Aspen.

q

Tabela 9 - Definição dos componentes no simulador Aspen Plus.

<i>Componente</i>	<i>Identificação</i>	<i>Tipo</i>	<i>Nome</i>
Água	WATER	Convencional	WATER
Carbonato de propileno	PROP	Convencional	PROPYLENE-CARBONATE
Resíduo celular	BIOM	Sólido	-
Poli(3-hidroxibutirato)	PHB	Não	-
- PHB		Convencional	
Nitrogênio	NITRO-01	Convencional	NITROGEN
Oxigênio	OXYGEN-01	Convencional	OXYGEN

A seguir são apresentadas as propriedades dos compostos incluídos na base de dados do simulador.

3.7.2.1 Componente “PHB” (Poli(3-hidroxibutirato))

É o biopolímero que deve ser extraído do interior da célula. O modelo utilizado para representar esse componente foi o GENANAL (*General Constituent Analysis*), empregado para componentes não convencionais, os quais podem se apresentar na forma de mistura (a composição percentual em massa de cada componente deve ser conhecida). Sólidos não convencionais são materiais caracterizados em termos de fatores empíricos e nunca participam de equilíbrio químico ou de fases. Para dar entrada nesse tipo de componente o simulador necessita, no mínimo, das propriedades a seguir. Foram considerados os dados fornecidos para P(3HB) apresentados por Mantelatto (2011).

- Capacidade calorífica (modelo para dar entrada do dado no simulador: ENTHGEN): $0,46 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Densidade (modelo para dar entrada do dado no simulador: DNSTYGEN): 1.210 kg.m^{-3}

- Composição em massa dos componentes da mistura: considerado sendo constituído somente de P(3HB), portanto ELEM1=100%.

3.7.2.2 Componente “BIOM” (resíduo celular)

Considerou-se a célula como sendo constituída de P(3HB) (PHB) e resíduos celulares (BIOM). Assim como o componente PHB, os resíduos celulares permanecem sólidos ao longo de todo o processo. Os valores utilizados para dar entrada no simulador são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados de entrada para biomassa (BIOM) utilizados no simulador Aspen Plus.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
Fórmula geral para C. necator	$\text{CH}_{1,71}\text{O}_{0,45}\text{N}_{0,25}$	-
Massa molar	24,5	g.mol^{-1}
Entalpia de formação*	$9,71 \cdot 10^{10}$	kJ.kmol^{-1}
Capacidade calorífica*	35,91	$\text{kJ.kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Volume específico*	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

* Dados de massa celular obtidos em PUTSCHE e WOOLEY (1996).

3.7.3 Dimensionamento dos equipamentos para avaliação econômica

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado baseando-se na vazão mássica e energética, exigências do processo e recomendações dos fabricantes. Para tal, utilizou-se tanto o simulador Aspen quanto as planilhas eletrônicas. Todos os equipamentos foram dimensionados para operar em sua capacidade máxima. Não será analisado o *layout* da instalação, portanto as bombas foram selecionadas a partir da vazão necessária.

O equipamento utilizado no tratamento da biomassa por ultrassonificação foi o UIP10000 (Hielscher Ultrasonics, Alemanha), com potência de 10 kW e frequência ajustável. Segundo o fabricante, esse equipamento tem capacidade de operação de $2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ quando utilizado para extração celular. Esse equipamento pode ser adquirido em módulos, onde cada um possui a capacidade acima mencionada.

No tratamento a alta pressão optou-se pelo homogeneizador GEA Niro Soavi, modelo NS5180, com vazão de operação de $6,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ na pressão de 900 bar.

O equipamento utilizado no tratamento térmico foi um trocador de calor a placas. A área de troca térmica necessária foi determinada utilizando o simulador Aspen Plus.

3.7.4 Capacidade de produção

Imaginou-se que a planta de produção de P(3HB) seria construída anexa às instalações da unidade processadora de laranja da empresa Citrosuco na cidade de Matão (SP). Estima-se que essa unidade tenha capacidade nominal de processamento de 55 milhões de caixas de laranja de 40,8 kg por ano. Dessa quantidade processada é gerado 116.205 toneladas de melão cítrico (rendimento laranja:melão de 5,2% em massa), que é suficiente para uma produção de aproximadamente 2.000 toneladas de P(3HB) por ano. Dessa forma, o processo produtivo foi projetado para utilizar todo o melão cítrico dessa unidade.

3.8 ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA

No sentido de realizar comparações entre as alternativas estudadas foram efetuados levantamentos dos investimentos necessários para construir as instalações e dar início à produção, assim como a determinação dos custos diretos e indiretos envolvidos no fabrico e gastos com utilidades, materiais, insumos e mão de obra envolvidos no processo de produção do P(3HB).

Para a seleção da alternativa mais viável do ponto de vista econômico e financeiro, geraram-se os fluxos de caixa e foram avaliados os critérios: Valor Presente Líquido, Taxa Interna de Retorno e Período de *Payback*.

A metodologia escolhida para a determinação do investimento necessário e custo de produção foi baseada em PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003), onde os componentes do cálculo do investimento em capital são funções do custo de compra dos equipamentos.

3.8.1 Aspectos de custo

3.8.1.1 Custeio do processo produtivo

O custo de produção é constituído dos custos com matérias-primas, utilidades, mão de obra de operação e supervisão, manutenção e reparos e custos com laboratório. Estão inclusos no custo total de fabricação os gastos com seguro, taxas com a propriedade e gastos indiretos, como administração, distribuição e vendas e pesquisa e desenvolvimento.

O investimento em capital foi obtido a partir da cotação dos principais equipamentos da planta, os demais componentes de custo de produção incluem edificações, instalações elétricas, tubulações, instrumentação e controle e como parte dos investimentos chamados de indiretos, foram considerados os gastos com engenharia e supervisão, despesas de construção e empreiteiros, despesas judiciais, gastos de contingências e foi considerado o capital de giro. Foi considerado que os equipamentos e bens dos ativos imobilizados são depreciados linearmente no período de dez anos, ou seja, perdem seu valor devido ao uso e desgaste, ação da natureza e obsolescência normal.

3.8.1.2 Custeio da matéria-prima, insumos e utilidades

O custo de aquisição das matérias-primas é proveniente de fornecedores e do preço unitário pago na importação (média dos últimos vinte e quatro meses) (BRASIL, 2014). Os valores utilizados são exibidos na Tabela 11 abaixo e estão corrigidos pelo índice IGP-M para agosto de 2014.

Tabela 11 - Custo de aquisição das principais matérias-primas utilizadas no processo. Valores em agosto de 2014.

<i>Matéria-prima</i>	<i>Valor (US\$/kg)</i>
Carbonato de propileno	1,46
Ureia	0,34
NaOH	0,56
H ₂ SO ₄	0,02
KH ₂ PO ₄	0,99
H ₃ PO ₄	0,96
Ácido nitriloacético (NTA)	2,55
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,74
Citrato de amônio e ferro III	5,03
CaCl ₂ .2H ₂ O	2,14
Oligoelementos	
H ₃ BO ₃	0,72
CoCl ₂ .6H ₂ O	19,12
ZnSO ₄ .7H ₂ O	2,13
MnCl ₂ .4H ₂ O	277,47
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	18,84
NiCl ₂ .6H ₂ O	4,64
CuSO ₄ .5H ₂ O	31,44
Auxiliar de filtração (Celite)	3,17
Invertase	48,83

Por se tratar de um resíduo e seu possível reaproveitamento se dar dentro da própria indústria de processamento de laranjas, considerou-se o custo de aquisição do melão cítrico como nulo. No caso da planta de processamento de laranja não utilizar esse subproduto e seu destino ser tratamento e descarte, poder-se-ia ter atribuído um custo “negativo” ao melão, ou seja, considerar a não realização do tratamento químico necessário ao descarte. Uma maneira de estimar esse valor seria a determinação do custo de tratamento de resíduos por DQO (demanda química de oxigênio) de melão (US\$/DQO_{melão}), desse modo, conhecendo a carga orgânica específica do melão (DQO/kg_{melão}) seria possível determinar seu custo. Vale ressaltar que esse “custo negativo” não é apresentado na forma de receita, mas sim em quanto se estaria poupando na não realização do inevitável tratamento de resíduo. Entretanto, por carência de dados relativos ao investimento em capital para a realização do tratamento do melão para descarte ou do reaproveitamento deste na produção de outros subprodutos, optou-se por conferir um custo nulo ao melão.

Os valores considerados para os insumos são apresentados na Tabela 12 e são referentes ao mês de agosto de 2014.

Tabela 12 - Custo dos principais insumos utilizados no processo

<i>Insumo</i>	<i>Valor</i>	<i>Fonte</i>
Energia elétrica	88,74 US\$.MW ⁻¹ .h ⁻¹ *	ANEEL (2014)
Água para indústria	1,67 US\$.m ⁻³	PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)
Água de resfriamento	0,41 US\$.m ⁻³	PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)
Tratamento e disposição de efluentes líquidos	0,98 US\$.m ⁻³	PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)
Eliminação de resíduos sólidos	23,21 US\$.t ⁻¹	PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)
Vapor**		EIA (2013)
Pressão (bar)	(US\$.t ⁻¹)	
1,2	5,03	
2,5	5,10	
5	5,16	
10	5,22	
30	5,27	

* Média para indústria de 2003 a 2014.

** Proveniente de caldeira a carvão.

Como se imagina que a planta será construída associada à uma unidade de processamento onde já há a produção de vapor, não é necessário considerar o valor da caldeira, somente o custo de produção do vapor.

3.8.1.3 Custeio de equipamentos

O valor de compra dos equipamentos foi cotado no mercado, obtido a partir de dados de MANTELATTO (2011) e estimado a partir da metodologia apresentada por PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003). Todos os valores foram atualizados pelo índice IGP-M.

Para determinar o custo para diferentes capacidades de um mesmo equipamento utilizou-se a relação mostrada na Equação (12), onde o fator de escala, “a” vale 0,6.

$$custo_2 = custo_1 \left(\frac{capacidade_2}{capacidade_1} \right)^a \quad (12)$$

Onde:

$Custo_2$ = Estimativa do valor de compra do novo equipamento.

$Custo_1$ = Valor de compra cotado do equipamento conhecido.

$Capacidade_2$ = Capacidade de operação (massa, comprimento, área, volume, vazão, etc.) do equipamento a ser estimado.

$Capacidade_1$ = Capacidade do equipamento conhecido

a = Fator de escala

A equação (12) não é utilizada na determinação do custo de aquisição dos equipamentos utilizados no tratamento térmico e a alta pressão. Nesses, foi considerado o valor de compra total do equipamento, ou seja, se a vazão da corrente a ser tratada é maior do que a capacidade suportada por um equipamento, outro do mesmo modelo é adquirido.

3.8.1.4 Custeio de mão de obra

O valor de mão de obra considerada foi o valor médio para operadores especializados incluindo encargos para o Brasil segundo o relatório da Engineering News-Record (2007) e atualizado pelo índice IGP-M, ou seja, $7,94 \text{ US}\$.h^{-1}.\text{operador}^{-1}$. A quantidade de operadores por turno foi determinada a partir da metodologia de PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003), a qual considera o tamanho da planta, tecnologia empregada e ramo da indústria química.

3.8.2 Preço final do produto

Sabe-se que o custo de fabricação de um produto tende a ser menor com o aumento da capacidade de produção, conceito conhecido como economia de escala (BANNOCK et al., 1977). Como se está avaliando a produção de P(3HB) em uma escala relativamente pequena, o custo de produção se torna elevado, dessa forma o preço de venda do produto aumenta para a produção se tornar viável.

Um dos objetivos deste trabalho é a comparação econômica das alternativas de tratamento da biomassa na produção de P(3HB). Desse modo, o preço de venda do produto para todas as alternativas foi definido como o preço necessário para que a alternativa menos atraente economicamente tenha o Valor Presente Líquido (VPL) igual a zero, ou

seja, o preço que tornaria o fluxo de caixa acumulado e convertido para a data presente igual a zero.

3.8.3 Impostos, taxas de câmbio e índices de correção monetária

No estudo realizado considerou-se uma taxa fixa de imposto de 30%. Os itens que foram cotados em diferente moeda tiveram seu valor convertido para dólar utilizando a cotação da data em que o preço foi gerado. Todos os valores obtidos foram atualizados para o mês de agosto de 2014 utilizando o índice IGP-M.

3.8.4 Avaliação de diferentes cenários

Como mencionado na seção 3.5 (pág. 75), no presente trabalho buscou-se determinar a melhor rota de extração entre as alternativas propostas por Quines (2015).

O processo foi simulado para produzir a mesma quantidade de P(3HB) independente da alternativa avaliada. A partir da interpretação dos resultados dos indicadores econômicos, selecionou-se a alternativa de tratamento que se mostrou mais atraente do ponto de vista econômico. Em seguida, para essa alternativa foram realizadas as seguintes análises de sensibilidade:

- Variação do custo de produção do P(3HB) e indicadores econômicos em função da escala de produção.
- Variação do custo de produção do P(3HB) e indicadores econômicos em função da concentração celular final do cultivo.

Tanto nas análises para a definição da melhor alternativa quanto nas de sensibilidade, foi considerado uma taxa mínima de atratividade (TMA) de 12% ao ano, tempo de vida do projeto de 20 anos, imposto de renda de 30%.

3.8.5 Avaliação de incertezas

Dado que no mercado os preços dos insumos não são fixos, a variação de somente uma variável pode representar uma simplificação excessiva. Desse modo, foi realizada a análise de Monte Carlo para a alternativa eleita como a melhor, onde o preço de aquisição do solvente carbonato de propileno, energia elétrica e o custo de aquisição da

membrana de reciclo de células foram variados. Ao total 10.000 cenários diferentes foram avaliados.

As simulações foram realizadas no *software* @RISK (Palisade Corporation).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos na simulação do processo e análise econômica da produção de P(3HB) por *C. necator* utilizando carbonato de propileno como solvente.

Com o propósito de ilustrar as determinações realizadas neste trabalho, os resultados dos balanços de massa e energia mostrados anteriormente à análise econômica são referentes à produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão, em uma planta com capacidade anual de 2.000 toneladas de biopolímero. Para tal produção optou-se pela utilização de dois biorreatores de 153,7 m³ de volume útil. Essa alternativa, como a subsequente avaliação demonstra, é a mais viável em termos econômicos.

4.1 CRESCIMENTO CELULAR E PARÂMETROS RELACIONADOS

4.1.1 Cultivo do microrganismo e acúmulo de P(3HB)

Ao final do cultivo, o caldo fermentado é enviado para o tanque pulmão onde é armazenado e enviado para o tratamento da biomassa e segue para a seção de extração e purificação. A quantidade de caldo produzido depende da capacidade de produção da planta, dessa maneira, para uma produção anual de 2.000 toneladas de PHB, utilizando tratamento a alta pressão, são necessários dois biorreatores de 153,7 m³ de volume útil. O caldo fermentado foi considerado como sendo constituído de biomassa, P(3HB) e água. A quantidade de cada componente no caldo é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Composição do caldo fermentado de um biorreator de 153,7 m³.

<i>Componente</i>	<i>Valor</i>	
Água	144.205,01	kg
P(3HB)	6.512,71	kg
Biomassa residual	2.953,44	kg
Total de caldo fermentado	153.671,15	kg

4.1.2 Matérias-primas

A seguir são apresentadas as matérias-primas utilizadas para a realização do cultivo em um biorreator de 153,7 m³.

Tabela 14 – Matérias-primas consumidas no *upstream* do processo - Produção de 2.000 toneladas por ano de P(3HB), utilizando tratamento a alta pressão.

<i>Matéria-prima</i>	<i>Valor</i>	<i>Matéria-prima</i>	<i>Valor</i>
Melaço cítrico (bruto)	352,46 m ³	Citrato de amônio e ferro III	25,59 kg
Água de processo	102,21 m ³	CaCl ₂ .2H ₂ O	4,26 kg
Vapor (5 bar)	6,21 t	Invertase	3,07 kg
Ureia	2.665,36 kg	H ₃ BO ₃	0,13 kg
NaOH	1.233,60 kg	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,09 kg
H ₂ SO ₄	408,15 kg	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,04 kg
KH ₂ PO ₄	1.279,31 kg	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,01 kg
H ₃ PO ₄	140,98 kg	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,01 kg
Ácido nitriloacético (NTA)	81,02 kg	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,01 kg
MgSO ₄ .7H ₂ O	213,22 kg		

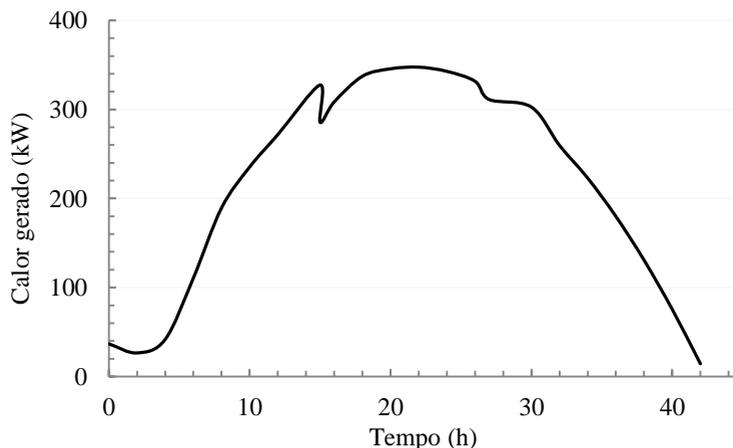
4.1.3 Manutenção da temperatura dos reatores

Com a finalidade de manter os biorreatores operando na temperatura ótima para a multiplicação do *C. necator*, 35 °C, calor deve ser retirado do sistema ao longo do cultivo, uma vez que a atividade metabólica leva ao aumento da temperatura do meio. Conforme mencionado na seção 3.2 (pág. 70), na ausência de dados experimentais os valores de geração de calor podem ser determinados a partir da estrutura química média do microrganismo e do substrato que está sendo consumido.

Tomando o calor de combustão da glicose como 15,57 kJ.g⁻¹, obtém-se a partir da Equação (3) (pág. 70) o fator de rendimento energético, Y_Δ, como sendo 9,6.10⁻² g_{células}.kcal⁻¹. Substituindo esses valores na Equação (7) chega-se ao calor gerado pelo crescimento celular. A partir dessas determinações e utilizando a curva da velocidade

crescimento celular ao longo do processo, Figura 8 (pág. 69) apresentada anteriormente, pode-se estimar o desprendimento de energia por meio do crescimento celular durante todo o cultivo. Esses resultados são expressos na Figura 13, e são válidos para um biorreator com 153,7 m³ de capacidade útil.

Figura 13 - Calor gerado pelo crescimento celular durante o cultivo de *C. necator* em biorreator de 137,5 m³



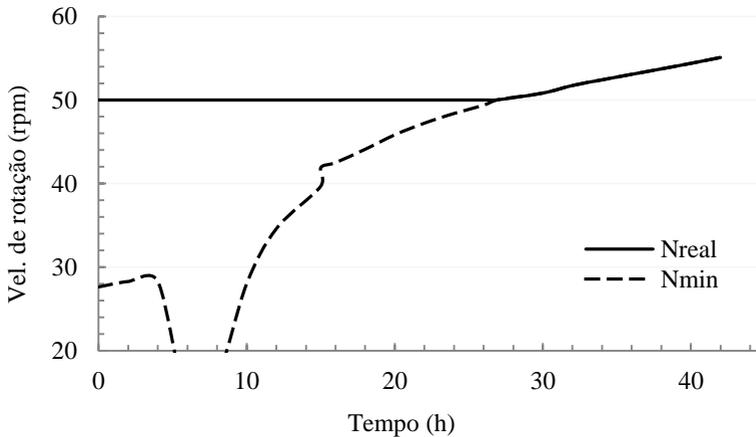
Observa-se uma região de elevada geração de calor que compreende da 15^a à 30^a h de cultivo. O dimensionamento do trocador de calor que realizará a manutenção da temperatura do meio foi feito para que este seja capaz de retirar a máxima energia produzida pelo conjunto de células.

4.1.4 Fornecimento de oxigênio e potência requerida para o sistema de agitação

Na Figura 14, observa-se o comportamento da necessidade de frequência de agitação ao longo do cultivo. Verifica-se que, nos períodos em que a velocidade de consumo de oxigênio (Figura 9) é maior, se faz necessário que a velocidade de agitação dos impelidores aumente a fim de suprir essa demanda, atingindo 55,1 rotações por minuto.

Optou-se por trabalhar com a velocidade de rotação dos impelidores maior que a necessária, pelo fato do modelo utilizado para determinar as necessidades de aeração e agitação não contemplar fatores que podem ser de grande importância no sistema, como redução da concentração de oxigênio dissolvido, tornando-a menor que o valor definido, ou haver aumento considerável da viscosidade do meio, o que resultaria na redução da transferência de oxigênio. Na determinação dos gastos em eletricidade com agitação, são adicionados aos valores de potência encontrados 15% relativo às perdas no motor.

Figura 14 - Velocidade mínima de rotação dos impelidores (N_{\min}) para que a concentração de oxigênio na fase líquida seja suficiente para suprir a demanda celular durante o cultivo e velocidade real de rotação (N_{real}).



4.2 CUSTOS DO PROCESSO

4.2.1 Equipamentos

Na análise do investimento, foi considerada a capacidade máxima de processamento da planta de produção de P(3HB). Os principais equipamentos foram cotados no exterior, e seus valores são dados em dólares. A partir dos resultados dos balanços de massa e energia do processo produtivo, foram determinadas as capacidades dos equipamentos. Isto posto, a seguir são apresentadas as necessidades de

investimento em equipamentos, os quais são classificados de acordo com sua utilização no processo.

Na Tabela 15 são apresentados os investimentos com os principais equipamentos para o preparo e esterilização das soluções de nutrientes necessárias para o cultivo celular, válido para a alternativa de tratamento à alta pressão e capacidade anual de produção de 2.000 toneladas de P(3HB).

Na Tabela 16 são apresentados investimentos com os principais equipamentos necessários à seção de cultivo. Os investimentos em equipamentos referentes ao tratamento da biomassa, concentração e secagem, extração e purificação de P(3HB) são apresentados na Tabela 17.

. Os investimentos necessários com os principais equipamentos da seção de recuperação do solvente são apresentados na Tabela 18.

Tabela 15 - Investimento com os principais equipamentos necessários para o preparo e esterilização dos nutrientes – Capacidade de produção de 2.000 ton.ano⁻¹, utilizando tratamento a alta pressão.

<i>Equipamento</i>	<i>Identificador</i>	<i>Especificação</i>		<i>Valor (US\$)</i>
Flotador	FLOTADOR	15,5	m ³ .h ⁻¹	63.890,76
Esterilização melão e nutrientes				
Bomba de melão bruto	MELBRUTO	15,5	m ³ .h ⁻¹	11.179,18
Bomba água de aquecimento melão	VAPOR	0,7	m ³ .h ⁻¹	2.529,67
Aquecedor mel. Bruto	TC-1	8,51	m ²	6.339,60
Bomba de melão clarificado	MELCLAR	13,51	m ³ .h ⁻¹	10.283,04
Bomba de nutrientes	NUTRIENT	0,37	m ³ .h ⁻¹	1.741,89
Bomba de água	-	2,40	m ³ .h ⁻¹	3.643,96
Aquecedor mel. Clarificado	TC-2	41,60	m ²	16.422,87
Bomba de mosto para armazenamento	MELEST	17,76	m ³ .h ⁻¹	12.116,25
Tanque pulmão de mosto (início)	-	186,4	m ³	62.040,91
Bomba de alim. de melão (início)	-	84,6	m ³ .h ⁻¹	19.412,43
Tanque agitado estocagem melão (pulso)	-	317,4	m ³	85.369,17
Bomba de alim. de melão (pulso)	-	33,8	m ³ .h ⁻¹	9.313,24
Esterilização Ureia/NaOH				
Filtro de fluxo tang. (0,22 µm)	-	0,24	m ²	320,00
Bomba de circulação do filtro tangencial	-	13,2	m ³ .h ⁻¹	6.162,32
Tanque pulmão de Uréia	-	6,6	m ³	9.246,58
Tanque pulmão de NaOH	-	15,4	m ³	15.374,26
Tanque pulmão de H ₂ SO ₄	-	0,5	m ³	2.448,31
Bomba dosadora de uréia	-	2,6	m ³ .h ⁻¹	20.645,13
Bomba dosadora de NaOH	-	1,8	m ³ .h ⁻¹	16.187,88
Bomba dosadora de ácido sulfúrico	-	0,1	m ³ .h ⁻¹	2.119,53
SUBTOTAL				376.786,97

Tabela 16 - Características e investimento com os principais equipamentos necessários para o cultivo celular – Capacidade de produção de 2.000 ton.ano⁻¹, utilizando tratamento a alta pressão.

<i>Equipamentos</i>	<i>Especificação</i>	<i>Valor (US\$)</i>	
		Unitário	Total
Biorreatores	2 unid.		
Biorreator principal (vol. total)	192,1 m ³	927.535,32	1.855.070,64
Pré-fermentador (vol. total)	4,80 m ³	71.501,61	143.003,22
Membrana de reciclo de células	271,6 m ²	1.548.475,64	3.096.951,27
Compressor de ar	9.461 m ³ .h ⁻¹	201.183,03	201.183,03
Resfriamento reator principal			
Trocador de calor a placas	129,4 m ²	32.444,53	64.889,06
Bomba de inóculo	4,8 m ³ .h ⁻¹	2.469,35	4.938,70
Bomba de reciclo de células	122,2 m ³ .h ⁻¹	23.262,75	46.525,50
Bomba de resfr. do caldo	153,7 m ³ .h ⁻¹	25.027,42	50.054,84
Bomba de água de resfriamento	39,3 m ³ .h ⁻¹	11.036,26	22.072,53
Reuso da água			
Torre de resfriamento	39,33 m ³ .h ⁻¹	6.263,91	6.263,91
Bomba de água (<i>make-up</i>)	0,11 m ³ .h ⁻¹	4.738,51	4.738,51
		SUBTOTAL	5.495.691,21

Tabela 17 – Características e investimento com os principais equipamentos constituintes das seções de tratamento da biomassa, concentração e secagem, extração e purificação de P(3HB)

<i>Equipamentos</i>	<i>Identificador</i>	<i>Especificação</i>	<i>Pot. (kW)</i>	<i>Material</i>	<i>Valor (US\$)</i>
Tratamento da biomassa					
Tanque pulmão agitado		184,5 m ³	63,3		61.645,55
Bomba de caldo ferm. - TCP	-	6,10 m ³ .h ⁻¹		AISI316	6.380,83
Homogeneizador	-	6,1 m ³ .h ⁻¹	168,9	-	454.327,20
				SUBTOTAL	522.353,58
Concentração e secagem					
Centrífuga de discos	CENTRIF	6,1 m ³ .h ⁻¹	8,94		226.031,58
Spray dryer	SECADOR	320 kg _{H2O} .h ⁻¹			247.154,83
Radiador de ar	ARFRIO	19.131 kg.h ⁻¹			50.611,10
Armazenamento biomassa seca		22 m ³			17.203,09
				SUBTOTAL	541.000,60
Extração, recuperação e purificação					
Tanque arm. Solvente	-	159,4 m ³		AISI304	132.322,89
Bomba de solvente (entre tanques)	-	0,9 m ³ .h ⁻¹		AISI316	2.930,65
Tanque arm. Solvente (<i>make-up</i>)	-	0,9 m ³		AISI304	5.856,56
Bomba de solvente (<i>make-up</i>)	-	0,005 m ³ .h ⁻¹		AISI316	--
Resfriamento solvente recuperado	TC-1	0,343 m ²		AISI316	922,67
Tanque agitado extração	EXTRACAO	0,30 m ³	0,25	AISI316	6.471,37
Bomba do efluente do reator de extr.	CELSOLV1	2,84 m ³ .h ⁻¹	0,29	AISI316L	5.162,71
Bomba de alimentação de aux. de filtração	-	0,03 m ³ .h ⁻¹		AISI316	419,05
Filtro pré-capa (Schenk)*	FILTRAQ	20,71 m ²	21,8	-	1.918.800,94
Bomba de água lavagem - Beltpress	H2O-R3	2,62 m ³ .h ⁻¹		AISI316	5.634,40
Filtro Beltpress (resíduos celulares)	FILT-BP	36,5 m ²	81,7	-	200.063,68
Bomba água/slv para resfriamento	H2O-R5	2,6 m ³ .h ⁻¹		AISI316	5.634,40

Bomba de água- precipitação	H2O-RESF	10,8	m ³ .h ⁻¹		AISI316	13.176,12
Tanque agitado precipitação	PRECIPIT	5,81	m ³	4,98	AISI316	36.467,69
Bomba de PHB precipitado+água/slv	PSOLVH2O	12,51	m ³ .h ⁻¹		AISI316L	12.567,33
Filtro Belt press	FILTRAF	17,3	m ²	38,8	-	127.916,21
Turbo dryer	SECADOR2	-		7,94	-	130.221,38
Radiador de ar	ARFRIO2	13.229	kg.h ⁻¹		-	40.562,02
Coletor de pó	-	-			-	18.814,10
Reuso da água						
Torre de resfriamento	H2O-R6	10,5	m ³	0,54	-	2.595,59
Bomba de água (<i>make-up</i>)	MKUP-H2O	0,83	m ³ .h ⁻¹		AISI316	2.827,81
					SUBTOTAL	2.669.367,56

* Quatro unidades. US\$ 479.700,23 por unidade com 20,71 m² de área de filtração.

Tabela 18 - Investimento com os principais equipamentos constituintes da seção de recuperação do solvente

<i>Equipamento</i>	<i>Identificador</i>	<i>Especificação</i>	<i>Valor (US\$)</i>
Bomba água/slv para recuperação	AGUASOLV	13,0 m ³ .h ⁻¹	14.723,21
Evaporador múltiplo efeito a vácuo			
Primeiro efeito	EV-1	66,4 m ²	290.185,87
Segundo efeito	EV-2	85,4 m ²	332.483,83
Terceiro efeito	EV-3	75,8 m ²	311.619,55
Quarto efeito	EV-4	41,7 m ²	225.713,82
Quinto efeito	EV-5	77,1 m ²	314.636,82
Bomba fase leve cond. EV-1	EV-1-L2	1,3	3.743,68
Bomba fase leve cond. EV-2	EV-2-L2	1,4 m ³ .h ⁻¹	3.945,67
Bomba fase leve cond. EV-3	EV-3-L2	1,6 m ³ .h ⁻¹	4.144,06
Bomba fase leve cond. EV-4	EV-4-L2	1,8 m ³ .h ⁻¹	4.432,93
Bomba fase leve cond. EV-5	EV-5-L2	1,8 m ³ .h ⁻¹	4.557,80
Bomba de vácuo	-	68,2 m ³ .h ⁻¹	12.851,53
Coluna destilação	COLUNA		101.481,74
Reboiler	-	145,9 m ²	219.749,17
Bomba fase leve condensada	COL-L2	2,5 m ³ .h ⁻¹	5.531,56
Bomba de solvente recuperado	COL-P1	2,5 m ³ .h ⁻¹	5.489,31
Condensador água/slv recuperado	TC-2	15,3 m ²	9.027,64
Bomba saída condensador	B-H2O	10,5 m ³ .h ⁻¹	12.944,45
SUBTOTAL			1.877.262,65

Na seção de preparo e esterilização dos nutrientes, os desembolsos mais expressivos são com a aquisição do flotor e tanque de armazenamento de mosto, totalizando 56% do investimento com equipamentos nessa seção.

Em relação ao cultivo do microrganismo, tem-se que, devido ao elevado volume de meio de cultura a ser filtrado pela membrana de reciclo de células e baixo fluxo de permeado, foi necessário uma área de membrana de 271,6 m², resultando em um custo vultoso e ultrapassa o valor de aquisição dos biorreatores.

Na Tabela 19, encontra-se o investimento total necessário com os equipamentos para a produção de P(3HB), dado pela soma dos investimentos em cada seção do processo. Conforme pode ser observado, a alternativa de tratamento a alta pressão apresenta um investimento em equipamentos de US\$ 11.482.462,57, dos quais 48% são destinados aos equipamentos utilizados no cultivo do microrganismo.

Tabela 19 - Investimento total com os equipamentos constituintes da planta classificados por seção do processamento.

<i>Seção</i>	<i>Valor (US\$)</i>	<i>Fração do total</i>
Preparo dos nutrientes	376.786,97	3%
Cultivo celular	5.495.691,21	48%
Tratamento da biomassa	522.353,58	5%
Concentração e secagem	541.000,60	5%
Extração, recuperação e purificação	2.669.367,56	23%
Recuperação do solvente	1.877.262,65	16%
TOTAL	11.482.462,57	

Mantelatto (2011) apresenta o valor de US\$ 3.082.472,10 (US\$ 3.637.610,53 em valores atuais) para o investimento em equipamentos apenas no *downstream* (etapas que seguem a partir do fim do cultivo celular) da produção de P(3HB) a partir de *C. necator* utilizando propionato de isoamila como solvente, em uma planta com produção de 2.034 toneladas anuais. O valor encontrado para o *downstream* é de US\$ 5.609.984,39, consideravelmente maior que o valor encontrado por Mantelatto (2011). Tal diferença se deve principalmente pela etapa de recuperação do solvente, a qual requer US\$ 1.877.262,65 em equipamentos, enquanto que no estudo citado o valor encontrado é US\$ 180.900,62 (US\$ 213.479,95 na data atual).

4.2.2 Matérias-primas e utilidades

Na Tabela 20 são apresentadas as matérias-primas consumidas na produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão em homogeneizador. A soma dos custos de todas as matérias-primas consumidas no período de um ano equivale a US\$ 1.955.655,53. Os itens mais significativos foram o solvente carbonato de propileno, fosfato monopotássico (KH_2PO_4) e ureia, que totalizam, aproximadamente US\$ 1.300.000. Vale ressaltar que, devido ao fato da planta de produção de P(3HB) ser projetada na área anexa à unidade de processamento de laranjas, não há desembolso com a aquisição do melão cítrico.

Tabela 20 - Investimento com matérias-primas na produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão em uma planta com produção de 2.000 toneladas por ano.

<i>Matéria-prima</i>	<i>Quantidade (ano⁻¹)</i>	<i>Unitário (US\$)</i>	<i>Valor (US\$ ano⁻¹)</i>
Água	42.888,24 m ³	1,67	71.680,52
Vapor (5 bar)	1.948,45 t	5,16	10.054,02
Melaço cítrico (bruto)	110.671,42 m ³	0,00	0,00
Ureia	836,92 t	0,34	282.128,18
Carbonato de propileno	437,41 t	1,46	638.615,74
NaOH	387,35 t	0,56	218.579,29
H ₂ SO ₄	128,16 t	0,02	2.240,64
KH ₂ PO ₄	401,70 t	0,99	396.889,65
H ₃ PO ₄	44,27 t	0,96	42.434,82
Auxiliar de filtração	27,31 t	3,17	86.502,59
Ácido nitriloacético (NTA)	25,44 t	2,55	64.875,21
MgSO ₄ .7H ₂ O	66,95 t	0,74	49.583,31
Citrato de amônio e ferro III	8,03 t	5,03	40.376,08
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,34 t	2,14	2.861,85
Invertase	0,96 t	48,83	47.019,32
Oligoelementos			
H ₃ BO ₃	40,17 kg	0,72	28,88
CoCl ₂ .6H ₂ O	26,78 kg	19,12	512,01
ZnSO ₄ .7H ₂ O	13,39 kg	2,13	28,57
MnCl ₂ .4H ₂ O	4,02 kg	277,47	1.114,62
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	4,02 kg	18,84	75,70
NiCl ₂ .6H ₂ O	2,68 kg	4,64	12,44
CuSO ₄ .5H ₂ O	1,34 kg	31,44	42,09
	TOTAL		1.955.655,53

Na Tabela 21 é apresentado o custo anual com o tratamento e eliminação de resíduos.

Tabela 21 - Custo anual com tratamento e eliminação de resíduos.

	<i>Quantidade</i>		<i>Unitário</i> (US\$)*	<i>Valor</i> (US\$ ano ⁻¹)
Água residual	42.783,47	m ³ .ano ⁻¹	0,98	42.108,74
Eliminação de resíduos sólidos	5.633,92	t.ano ⁻¹	23,21	130.780,01
	TOTAL			172.888,75

*Peters, Timmerhaus e West (2003).

As despesas com utilidades são apresentadas na

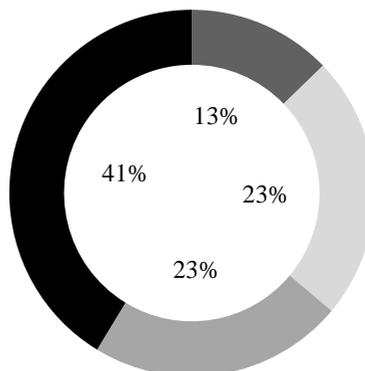
Tabela 22. Dessas, destaca-se o desembolso com energia elétrica. Para melhor se compreender os gastos com eletricidade, a distribuição entre as principais fontes de consumo é exibida na Figura 15.

Tabela 22 - Custo anual de insumos consumidos na produção P(3HB) pela alternativa a alta pressão

<i>Utilidade</i>	<i>Quantidade</i> (ano ⁻¹)		<i>Unitário</i> (US\$)	<i>Valor</i> (US\$ ano ⁻¹)
Vapor (1,2 bar)	5.565,40	t	5,03	27.993,96
Vapor (2,5 bar)	3.285,57	t	5,10	33.512,80
Vapor (10 bar)	20.992,95	t	5,22	109.583,19
Vapor (35 bar)	16.097,47	t	5,27	84.833,67
Água de resfriamento	31.547,84	m ³	0,41	12.835,00
Eletricidade	5.918,68	MW.h ⁻¹	88,74	525.225,54
	TOTAL			793.984,17

Figura 15 - Discriminação do consumo de eletricidade na produção de P(3HB).

- Aeração (compressor de ar) - 13%
- Agitação - 23%
- Tratamento da biomassa - 23%
- Demais equipamentos - 41%



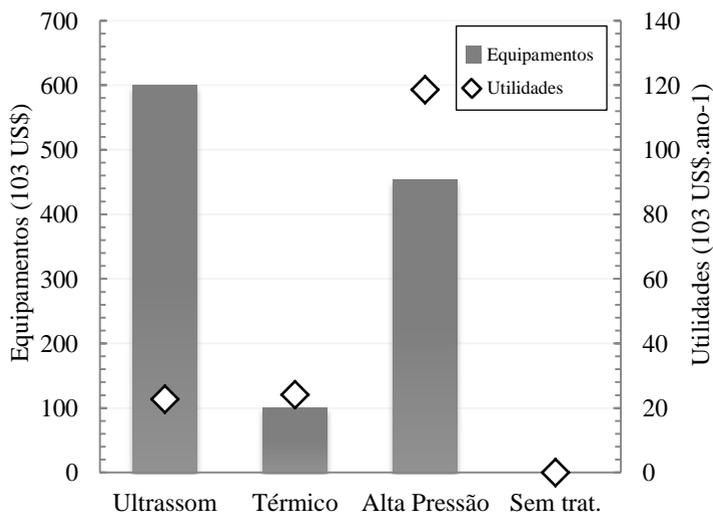
Tanto os biorreatores onde ocorre o cultivo quanto os tanques de armazenamento de nutrientes são continuamente agitados a fim de evitar precipitação, como consequência há um elevado consumo de energia. Outro elemento que apresenta alto consumo de eletricidade é o homogeneizador responsável pelo tratamento da biomassa. A potência nominal desse equipamento é de 180 kW, e devido ao uso ser contínuo, há a utilização de uma expressiva quantidade de energia elétrica. Uma maneira de reduzir o consumo seria realizar a concentração do caldo fermentado antes deste passar pelo homogeneizador, porém a eficiência no rompimento celular utilizando caldo concentrado deve ser avaliada.

A comparação entre os diferentes tratamentos de recuperação do polímero estudados neste trabalho quanto ao investimento necessário em equipamentos e em utilidades em cada alternativa é apresentado na Figura 16. Observa-se que a alternativa que apresenta maior gasto com utilidades é a que emprega alta pressão no tratamento da biomassa. Já as alternativas de tratamento Ultrassom e Térmico exibiram gastos com utilidades similares, em torno de 23 mil dólares. Entretanto, os tipos de utilidades consumidas sejam diferentes, uma vez que a fonte de energia para a realização do tratamento térmico é proveniente de vapor e o equipamento de ultrassonificação utiliza energia elétrica. No tratamento térmico, são gastos 2.400 kg de vapor por tonelada de P(3HB) produzido, já no tratamento a alta pressão e no que utiliza ultrassom são consumidos 688,1 kW.h e 127,9 kW.h por tonelada de P(3HB),

respectivamente. No que diz respeito ao investimento em equipamento, a alternativa que utiliza ultrassom apresentou o maior valor, seguida pela alternativa de tratamento a alta pressão. Para a realização do tratamento térmico em uma planta com capacidade de produção de 2.000 toneladas por ano é necessário um trocador de calor a placas com 271 m² de área de troca térmica.

Evidentemente, não ocorrem investimentos ou gastos na seção de tratamento quando a alternativa de produção sem tratamento da biomassa é avaliada.

Figura 16- Investimento em equipamentos (barra vertical) e desembolsos com utilidades (◊) na seção de tratamento da biomassa das alternativas de tratamentos avaliadas. Dados para uma produção anual de 2.000 toneladas de P(3HB).



É possível obter um entendimento mais abrangente a respeito do consumo de matérias-primas e utilidades quando estas são dadas em função da quantidade de produto fabricado. Na Tabela 23 são apresentadas as quantidades das principais matérias-primas e utilidades necessárias na fabricação de uma tonelada de P(3HB).

Tabela 23 - Consumo das principais matérias-primas e utilidades por tonelada de P(3HB) produzido na alternativa de tratamento a alta pressão.

<i>Principais matérias-primas</i>	<i>Quantidade</i> <i>(kg.t⁻¹_{P(3HB)})</i>	
Melaço cítrico (bruto)*	55.335,7	
Água (utilização no processo)	16.046,2	
Ureia	418,5	
Carbonato de propileno	218,7	
KH ₂ PO ₄	200,9	
NaOH	193,7	
H ₂ SO ₄	64,1	
MgSO ₄ .7H ₂ O	33,5	
H ₃ PO ₄	22,1	
Auxiliar de filtração	13,7	
Ácido nitriloacético (NTA)	12,7	
Citrato de amônio e ferro III	4,0	
Invertase	0,5	
Principais Insumos		
Eletricidade	10,7	GJ.t ⁻¹
Vapor (base 10 bar, saturado)	25,3	t _{vapor} .t ⁻¹
Água de resfriamento	15,77	m ³ .t ⁻¹

* Dado em L.t⁻¹_{P(3HB)}.

Observa-se elevado consumo de melaço cítrico com cerca de 55 m³ por tonelada de P(3HB) produzido. Dado que a soma dos volumes dos pulsos de nutrientes ao longo do cultivo totaliza 180% do volume do biorreator e, de acordo com o já reportado, a adição de nutrientes visa manter o meio com concentração de ART acima de 30 g.L⁻¹. Tem-se que considerável quantidade de açúcares é perdida na forma de permeado pela membrana de reciclo de células.

Conforme mencionado, há elevado consumo de eletricidade na alternativa que utiliza o tratamento a alta pressão. O consumo específico dessa utilidade é de 10,7 GJ.t⁻¹. Posada et al.(2010) relatam o consumo de 4,98 GJ.t⁻¹ de energia elétrica na produção de P(3HB) utilizando alta pressão (700 bar a 110 °C) e dodecil sulfato de sódio como solvente e glicerol como fonte de carbono.

A quantidade de vapor utilizada no presente estudo foi de $25,3 t_{\text{vapor}} \cdot t_{\text{P(3HB)}}^{-1}$. Enquanto que Mantelatto (2011) calculou o consumo de 43,88 toneladas de vapor (base 10 bar) por tonelada de P(3HB) produzido, considerando somente o *downstream* do processo.

Na Tabela 24, as estimativas de investimento são agrupadas de acordo com sua distribuição no processo, onde *upstream* é referente às etapas que compreendem do preparo dos nutrientes ao fim do cultivo do microrganismo e *downstream* são todas as etapas posteriores ao cultivo.

Tabela 24 - Distribuição relativa dos investimentos em equipamentos, matérias-primas e utilidades em *upstream* e *downstream*.

	<i>Upstream</i>	<i>Downstream</i>
Equipamentos (US\$)	51%	49%
Matérias-primas (US\$/ano)	62%	38%
Utilidades (US\$/ano)	22%	78%

Observa-se que o investimento em matérias-primas é maior no *upstream* do processo, enquanto que os gastos com utilidades são muito mais significativos no *downstream*. Considerando o *downstream*, são despendidas elevadas quantidades de vapor no aquecimento do ar de secagem, aquecimento da mistura binária carbonato de propileno-água na seção de recuperação do solvente e há também, elevado consumo de energia elétrica na operação dos equipamentos de extração e recuperação de P(3HB).

A comparação da estimativa de investimento em equipamentos, custo anual de matéria-prima e utilidades entre as alternativas de tratamento é apresentado na Tabela 25.

Verifica-se que a alternativa que não apresenta tratamento da biomassa é a que mais consome recursos. Tal fato se deve ao baixo rendimento de extração obtido nesse tratamento necessitando assim, de maiores quantidades de caldo fermentado e equipamentos de maiores dimensões para produzir a mesma quantidade de biopolímero que as demais alternativas.

Tabela 25 - Tabela comparativa dos investimentos em equipamentos e custos anuais de matérias-primas e utilidades.

	<i>Alta pressão</i>	<i>Ultrassom</i>	<i>Térmico</i>	<i>Sem tratamento</i>
Equipamentos	1,00	1,06	1,01	1,09
Matérias-primas	1,00	1,07	1,08	1,25
Utilidades	1,00	0,99	0,97	1,05

4.2.3 Investimento em capital e custo de produção

O investimento total em capital foi determinado pela metodologia de Peters, Timmerhaus e West (2003) e é apresentado na Tabela 26. Como pode ser observado, é necessário um investimento de US\$ 70,48 milhões para uma planta com capacidade de 2.000 toneladas de P(3HB) por ano, ou seja, US\$ 35.240/t de P(3HB) produzido.

Tabela 26 - Investimentos em capital fixo por seção e capital de giro que compõem o investimento total para a alternativa que utiliza alta pressão e planta com capacidade anual de 2.000 toneladas de P(3HB).

	<i>Fração</i>	<i>Valor (Milhões US\$)</i>
Investimento direto		
Aquisição dos equipamentos		11,48
Transporte, fração do preço de compra	0,1	1,15
Subtotal:		12,63*
Instalação dos equipamentos	0,47	5,94
Instrumentação e controle	0,36	4,55
Tubulação (instalado)	0,68	8,59
Instalações elétricas	0,11	1,39
Edificações	0,18	2,27
Melhoramentos na planta	0,1	1,26
Serviços e facilidades	0,7	8,84
Investimento direto:		45,47
Engenharia e supervisão	0,33	4,17
Despesas de construção	0,41	5,18
Despesas judiciais	0,04	0,51
Despesas com empreiteiros	0,22	2,78
Contingências	0,44	5,56
Investimento indireto:		18,19
Investimento em capital fixo:		63,66
Capital de giro	0,15	6,82
Investimento total:		70,48

* As determinações seguintes na tabela foram feitas com base no valor de 12,62 milhões de dólares.

A partir das informações de investimento em capital, custo de matéria-prima, utilidade e mão de obra (Tabela 27) foi possível determinar o custo de produção do P(3HB) para cada alternativa avaliada.

Tabela 27 - Custo anual de mão de obra em uma planta com capacidade anual de 2.000 toneladas em todas as alternativas avaliada.

Operadores por turno*	7
Turnos por dia	3
Remuneração (com encargos) (US\$.h ⁻¹)	7,94
Custo de mão de obra (US\$.ano ⁻¹)	486.894,35

* Determinado a partir da metodologia de Peters, Timmerhaus e West (2003).

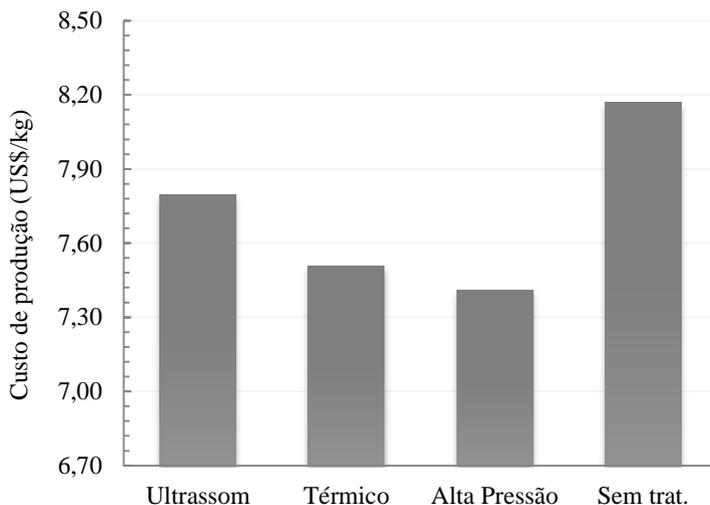
A estimativa do custo de produção apresentando cada item que compõe seu o cálculo é exibida na Tabela 28. Na Figura 17 são comparados os preços de produção para cada método de tratamento avaliado.

Tabela 28 - Custo de produção considerando a alternativa a alta pressão e uma planta com capacidade de 2.000 toneladas de P(3HB) por ano.

			<i>Base</i>	<i>(10⁻⁶) US\$.ano⁻¹</i>
Matérias-primas				1,96
Utilidades				0,94
Mão de obra de operação				0,49
Supervisão de mão de obra	0,15	do custo com MdO*.	0,49	0,07
Manutenção e reparos	0,06	do capital fixo	63,66	3,82
Suprimentos para operação	0,15	da manutenção e reparos	3,82	0,57
Custos com laboratório	0,15	do custo com MdO.	0,49	0,07
Limpeza	0,01	do custo de prod. total	14,82	0,15
		Custos diretos:		8,07
Taxas (propriedade)	0,02	do capital fixo	63,66	1,27
Financiamento	0	do capital fixo	63,66	0,00
Seguro	0,01	do capital fixo	63,66	0,64
Arrendamentos	0	do capital fixo	63,66	0,00
Depreciação		Calculado separadamente		
		Encargos fixos:		1,91
<i>Overhead</i> da planta	0,6	da MdO./superv./manut.	4,38	2,63
		Custo de produção:		12,61
Administração	0,2	da MdO./superv./manut.	4,38	0,88
Distribuição e vendas	0,05	do custo de prod. total	14,82	0,74
Pesquisa e desenvolvimento	0,04	do custo de prod. total	14,82	0,59
		Despesas gerais		2,21
Custo total de fabricação (sem depreciação)				14,82
		Custo do produto (US\$/kg):		7,41

*MdO é referente à mão de obra.

Figura 17 - Custo de produção do P(3HB) em uma planta com capacidade anual de 2.000 toneladas para todas as alternativas estudadas.



Como se pode observar, a alternativa que trata a biomassa em homogeneizador sob alta pressão teve o menor custo de produção. O P(3HB) produzido utilizando o método de tratamento térmico apresentou custo de produção muito próximo ao do que foi tratado a alta pressão, US\$ 7,51 e US\$ 7,41 por quilo, respectivamente. Vale ressaltar o apresentado na Figura 16 (pág. 109), onde se verifica que o custo dos equipamentos necessários para o tratamento a alta pressão é 4,50 vezes o custo do utilizado no tratamento térmico da biomassa. Ainda na mesma figura, nota-se que o gasto com utilidades do método a alta pressão é 4,92 vezes o necessário para tratar utilizando o método térmico. Tais valores levam a compreender a importância que a eficiência de recuperação do método utilizado tem no resultado final, uma vez que o tratamento térmico e a alta pressão apresentam 92,2% e 97,8% de recuperação polimérica, respectivamente.

O método de extração de P(3HB) que não utiliza tratamento da biomassa apresenta um custo de produção elevado, US\$ 8,17 por quilo. Ainda que essa alternativa não necessite de dispêndio de capital com tratamento da biomassa, a recuperação do polímero é baixa (81,7%), exigindo equipamentos de maior capacidade e uma quantidade maior de

matéria-prima para se produzir a mesma quantidade de polímero que outros métodos.

Por se tratar de uma planta de baixa capacidade de produção, os valores encontrados não são referência para o mercado. Entretanto, sabe-se que o preço de venda do polímero de P(3HB) Mirel na forma de *pellets* é de US\$ 4,96/kg (Metabolix, planta com capacidade de 50 mil toneladas por ano) (DIGREGORIO, 2009). Para comparação, o preço do polipropileno é de US\$ 1,87/kg (agosto de 2014).

4.3 DESEMPENHO FINANCEIRO

A fim de determinar os indicadores de desempenho econômico deve-se primeiro, montar o fluxo de caixa do empreendimento. Para tal, se faz necessário quantificar a entrada de capital. Conforme mencionado, o preço de venda definido para o P(3HB) está acima do valor de mercado, tendo significado apenas comparativo. Na Tabela 29 são apresentados os valores relativos à montagem do fluxo de caixa.

Tabela 29 – Valores relativos às receitas anuais com vendas, taxa mínima de atratividade e imposto de renda para todas as alternativas avaliadas.

Preço de venda	14,63 US\$/kg
Produção	2.000 t. ano ⁻¹
Receitas anuais	US\$ 29,25 milhões
Taxa mínima de atratividade (TMA)	12,0% a.a.
Imposto de renda	30%

Considerou-se uma TMA de 12,0% ao ano e imposto de renda de 30%. Não foi ponderado o efeito da inflação no estudo e nem o custo de aquisição do terreno para construção da planta. O primeiro ano do projeto (ano zero) é apenas para construção, não havendo produção de P(3HB), já no ano seguinte a planta opera com 80% da capacidade total, imaginando que nesse período seriam realizados os ajustes e pequenas modificações no processo. O fluxo de caixa operacional é apresentado na Tabela 30 e Tabela 31.

Tabela 30 - Fluxo de caixa do processo de produção de P(3HB) na alternativa com o uso de alta pressão e capacidade de produção de 2.000 toneladas por ano do ano zero (construção) ao 10º ano de operação.

<i>Ano</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Aquisição da terra	0										
Capital fixo	-63,7										
Capital de giro	-6,8										
Capital total	-70,5										
Capacidade de op.	0%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Receita bruta de vendas		23,4	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3
- Custo total de produção		-13,2	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8
= Lucro bruto		10,2	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
- Depreciação		-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4
= Lucro antes do IR		3,8	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
- IR/CS		1,1	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
= Lucro líquido		2,7	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Fluxo de caixa simples	-70,5	9,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Saldo	-70,5	-61,4	-49,4	-37,4	-25,4	-13,4	-1,4	10,6	22,7	34,7	46,7

Tabela 31 - Fluxo de caixa do processo de produção de P(3HB) na alternativa com o uso de alta pressão e capacidade de produção de 2.000 toneladas por ano do 11º ao final da vida do projeto.

<i>Ano</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>	<i>20</i>
Capacidade de op.	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Receita bruta de vendas	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3
- Custo total de produção	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8	-14,8
= Lucro bruto	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
- Depreciação										
= Lucro antes do IR	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
- IR/CS	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
= Lucro líquido	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
Fluxo de caixa simples	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
Saldo	56,8	66,9	77,0	87,1	97,2	107,3	117,4	127,5	137,6	147,7

A partir dos dados obtidos no fluxo de caixa é possível a determinação dos indicadores econômicos. Os valores encontrados para os critérios analisados são exibidos na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultado dos indicadores econômicos avaliados - Produção anual de 2.000 toneladas utilizando o método a alta pressão de tratamento da biomassa.

<i>Indicadores econômicos</i>	
Valor presente líquido (VPL)	13,12 Milhões de US\$
Taxa interna de retorno (%)	14,94%
Período <i>Payback</i>	6,1 anos
Índice de lucratividade	1,19

Do índice de lucratividade, verifica-se que para cada US\$ 1,00 investido foi gerado US\$ 1,19. O valor encontrado para o tempo necessário para recuperar o capital investido, período de *payback*, é de 6,1 anos, considerado um tempo curto, tendo em vista elevado investimento em capital realizado.

Observa-se que o valor presente líquido é positivo, indicando que o empreendimento gerou riqueza. Além disso, a TIR obtida é maior que a taxa mínima de atratividade determinada (12%), portanto o que a planta proporcionou em termos monetários supera o que as fontes de capital requerem para disponibilizar recursos a esta. A partir da avaliação desses dois fatores, conclui-se que o projeto deve ser aprovado, ou seja, é uma alternativa viável dentro das considerações realizadas.

4.3.1 Escolha do melhor projeto

Para poder selecionar o melhor projeto entre as alternativas avaliadas, devem-se comparar os indicadores econômicos de cada uma. Desse modo, a análise realizada na seção 4.3 é executada para as demais alternativas. O resultado encontrado é apresentado na Tabela 33.

Tabela 33 – Necessidade de capital e resultados econômicos para todas as alternativas avaliadas – Produção anual de 2.000 toneladas de P(3HB).

	<i>Ultrassom</i>	<i>Térmico</i>	<i>Alta pressão</i>	<i>Sem trat.</i>
Capital total investido (10 ⁶ US\$)	74,70	70,90	70,48	76,72
Valor Presente Líquido (10 ⁶ US\$)	5,59	11,78	13,12	0,00
Taxa interna de retorno (%)	13,20	14,63	14,94	12,00
Período de <i>payback</i> (anos)	6,7	6,2	6,1	7,2
Índice de lucratividade	1,07	1,17	1,19	1,00

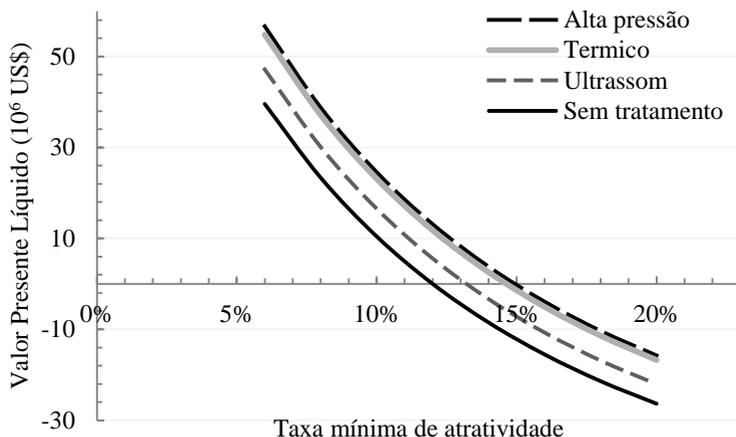
Como pode ser observado, a alternativa de tratamento que utiliza alta pressão apresentou os melhores resultados em todos os indicadores econômicos. Entretanto, o projeto que faz uso do tratamento térmico da biomassa apresentou resultados muito próximos aos da alternativa eleita como a melhor. Dado o valor presente líquido dos projetos como critério de seleção, a alternativa de tratamento a alta pressão deve ser escolhida, pois gerou mais riqueza.

As alternativas de tratamento Ultrassom e Térmico apresentam capacidade de extração muito similares, 92,2% e 92,1%, respectivamente. Entretanto, a diferença no investimento total em capital e no custo de produção (Figura 17, pág. 116), fazem essas alternativas apresentarem discrepâncias significativas nos indicadores econômicos.

O projeto que não faz uso do tratamento da biomassa apresentou os piores resultados entre as alternativas examinadas. Dessa forma, o preço de venda do P(3HB) no mercado foi calculado de modo que o valor presente líquido dessa alternativa fosse igual a zero. Como consequência, observa-se que o valor obtido para a taxa interna de retorno é igual ao definido para a taxa mínima de atratividade, mostrando que o empreendimento pagou os rendimentos esperados pelos detentores de capital, porém não gerou nenhuma riqueza a esses (VPL igual a zero).

Na Figura 18 é apresentada a influência da taxa mínima de atratividade sobre o VPL. Por se tratar de projetos muito similares, as curvas traçadas na Figura 18 apresentam o mesmo comportamento e, portanto, a escolha da melhor alternativa (maior VPL) não depende da TMA aplicada.

Figura 18 - Valor presente líquido em função (VPL) da taxa mínima de atratividade (TMA) para todas as alternativas de tratamento avaliadas – Produção anual de 2.000 toneladas por ano.



A taxa mínima de atratividade que torna o VPL igual a zero é numericamente igual a taxa interna de retorno. Desse modo, pode-se considerar o aumento da TMA pelos fornecedores de capital até o valor da taxa interna de retorno, a partir do qual o projeto passa a ser recusado (VPL negativo).

4.4 ANÁLISE DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO

Como a fonte de carbono utilizada no cultivo celular é proveniente do processamento de laranja pela indústria, a disponibilidade desse substrato e, portanto, a capacidade de operação da planta de produção de P(3HB) está atrelada à quantidade de laranja processada. Conforme mencionado, o dimensionamento da planta apresentada foi feito para atender a produção de melão da unidade de Matão da empresa Citrusuco. Estima-se que a quantidade de melão cítrico produzida por essa unidade de processamento seja equivalente a 19,32% da quantidade de melão gerada no estado de São Paulo, conforme exposto na Tabela 34.

Tabela 34 - Quantidade de melão cítrico consumido na produção de 2.000 t de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão em relação à quantidade de melão gerado na indústria de processamento de laranjas no estado de São Paulo.

Produção de melão cítrico no estado de São Paulo*	572.832 t.ano ⁻¹
Melão consumido na produção de 2.000 t de P(3HB)	110.671 t.ano ⁻¹
Parcela utilizada	19,3%

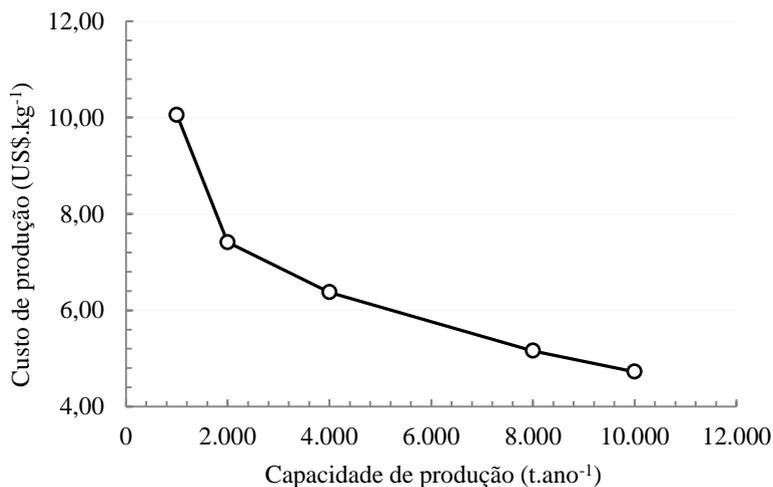
* Estimativa para safra 2014/2015. Fonte: Citrusbr.

Assim, se for imaginado uma expansão da capacidade de produção de P(3HB), deve-se considerar a quantidade de melão cítrico disponível. Supondo que a nova capacidade de produção da planta consuma 100% do melão cítrico gerado no estado de São Paulo seria possível produzir 10.352 toneladas de P(3HB) por ano.

4.5 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DA MELHOR ALTERNATIVA

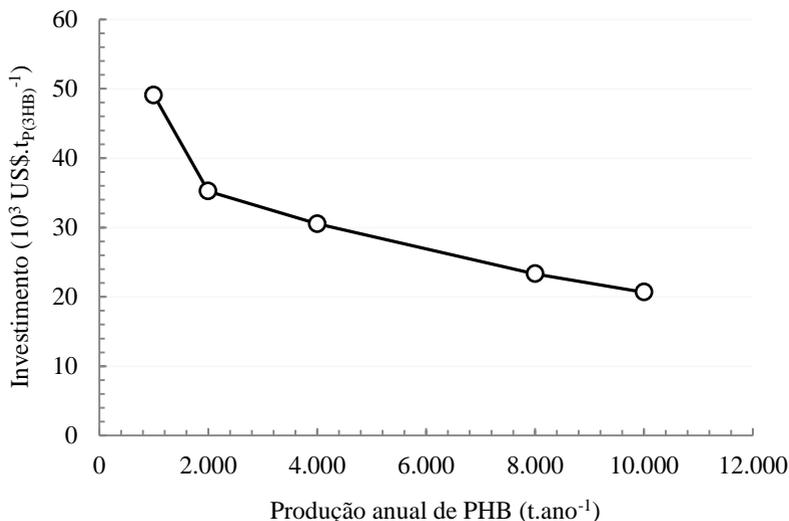
Na Figura 19 é apresentada a análise de sensibilidade avaliando a influência do aumento de escala sobre o custo de produção do P(3HB) utilizando o método de tratamento a alta pressão. Conforme pode ser observado, na capacidade de 10.000 toneladas por ano o custo de produção unitário é de aproximadamente US\$ 4,72, havendo ainda tendência de redução com o aumento da escala. Portanto, para uma unidade industrial produtora de P(3HB) ser implantada, recomenda-se que esta tenha capacidade de produção de, pelo menos, 10.000 toneladas por ano. Entretanto, como a disponibilidade de melão cítrico é limitada e além do mais, deve haver a aquisição e transporte do melão de outras unidades processadoras de laranjas do estado de São Paulo, o custo de produção do polímero sofrerá um aumento significativo em relação ao calculado.

Figura 19 - Variação do custo de produção em função da capacidade da planta - alternativa de tratamento a alta pressão.



Poder-se-ia avaliar o efeito da variação da produção anual de P(3HB) nos indicadores econômicos, como por exemplo, a taxa interna de retorno e período de *payback*, entretanto o preço de venda do polímero foi definido com propósito comparativo, não correspondendo ao preço de mercado. Dessa forma, o resultado dessa análise não traria grandes contribuições ao estudo. Por outro lado, a avaliação do investimento relativo, ou seja, quanto foi investido em capital por quilo de P(3HB) produzido, pode ser realizada sem a necessidade de estabelecer o preço de venda. Essa análise é apresentada na Figura 20.

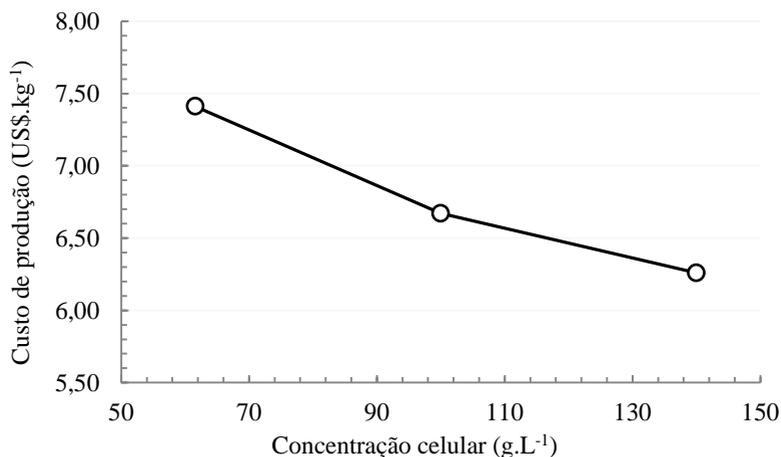
Figura 20 - Variação do investimento em capital por quilo polímero produzido em função da capacidade de produção anual da planta.



Verifica-se que o investimento necessário por tonelada de P(3HB) produzido em uma planta com capacidade de 2.000 t por ano é em torno de US\$ 30 mil, quando a capacidade de produção da planta é de 10.000 t esse valor é reduzido para pouco mais de US\$ 20.000/t_{P(3HB)}.

Por se tratar de um produto intracelular, a quantidade de P(3HB) produzida em um cultivo é dependente da concentração final de células. Desse modo, é apresentada na Figura 21 a variação do custo de produção do biopolímero com o aumento da concentração celular. Essa avaliação é referente à produção de 2.000 toneladas de P(3HB) por ano, utilizando o método de tratamento a alta pressão.

Figura 21 - Custo de produção de P(3HB) em função da concentração celular no final do cultivo



Observa-se, o aumento da concentração celular leva à redução dos custos de produção. Como se objetiva produzir a mesma quantidade de polímero por ano, o aumento da concentração celular leva à redução da capacidade, principalmente, dos equipamentos relacionados ao cultivo, como pode ser verificado na Tabela 35.

Tabela 35 - Relação da concentração celular contendo 68,8% de biopolímero acumulado ao final do cultivo com o volume útil do biorreator necessário para a produção de 2.000 toneladas por ano na alternativa de tratamento a alta pressão.

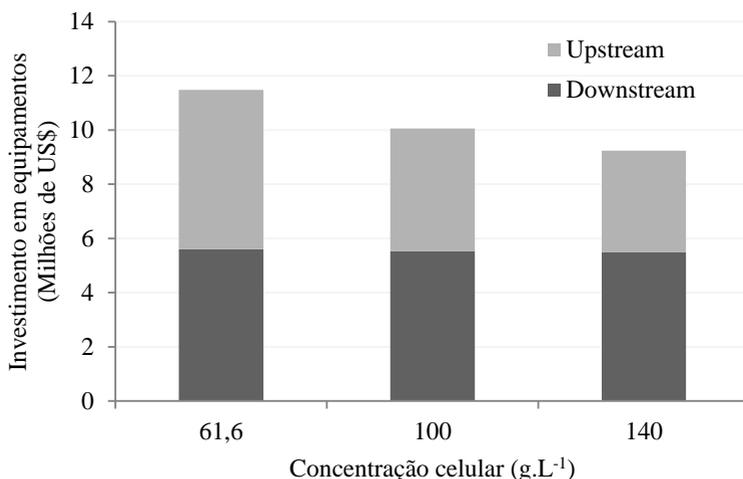
Concentração celular (g.L ⁻¹)	61,6	100,0	140,0
Volume útil do biorreator (m ³)*	153,7	94,7	67,6

* Duas unidades.

Após o cultivo e armazenamento em tanque pulmão, a primeira etapa do *downstream* é o tratamento da biomassa com homogeneizador. Em relação ao caldo fermentado do cultivo padrão (concentração celular de 61,6 g.L⁻¹), a vazão dos caldos contendo elevada concentração celular é menor, porém esses apresentam igual quantidade em massa de P(3HB) e resíduo celular (pois se pretende produzir a mesma quantidade de polímero). Após o tratamento a alta pressão o caldo passa por uma centrifuga, resultando em uma corrente de caldo concentrado de mesma vazão e composição, independente da concentração celular obtida no

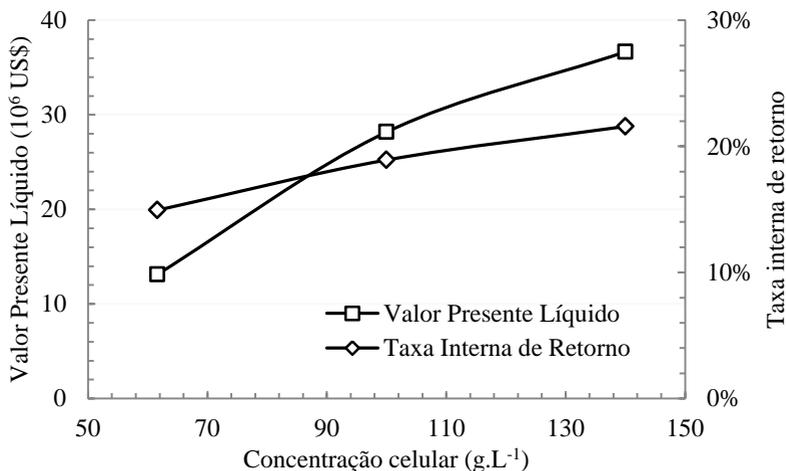
biorreator. Dessa forma, a capacidade dos equipamentos posteriores à etapa de centrifugação segue inalterada em relação ao cultivo padrão e, portanto, seus custos de aquisição. O investimento em equipamentos como função da concentração celular é apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Investimento em equipamentos no *upstream* e *downstream* em função da concentração celular. Planta com capacidade de produção de 2.000 t.ano⁻¹ de P(3HB).



Verifica-se na Figura 23, o efeito da concentração de células nos indicadores econômicos VPL e TIR. Ambos os indicadores apresentam uma variação positiva com o aumento da concentração celular. O valor presente líquido se torna 2,79 vezes maior na concentração de 140 g.L⁻¹ em relação ao cultivo padrão. Já a TIR, que vale em torno de 13% no cultivo com 61,6 g.L⁻¹ de células, equivale à 21,6% no processo com 140 g.L⁻¹.

Figura 23 - Influência do aumento da concentração celular sobre Valor Presente Líquido e na Taxa Interna de Retorno



4.6 ANÁLISE DE INCERTEZAS

Devido aos tratamentos Térmico e Alta Pressão terem apresentados resultados muito próximos, realizou-se a análise de incertezas para os dois casos. A distribuição e o intervalo de valores utilizados na simulação de Monte Carlo para ambos os tratamentos são apresentados na Tabela 36. Utilizando os valores pertencentes ao intervalo apresentado foram avaliados 10.000 cenários distintos para uma produção de P(3HB) de 2.000 toneladas por ano. O preço de venda, a taxa mínima de atratividade e a alíquota de imposto de renda permanecem inalterados em relação às análises anteriores (Tabela 29, pág. 117).

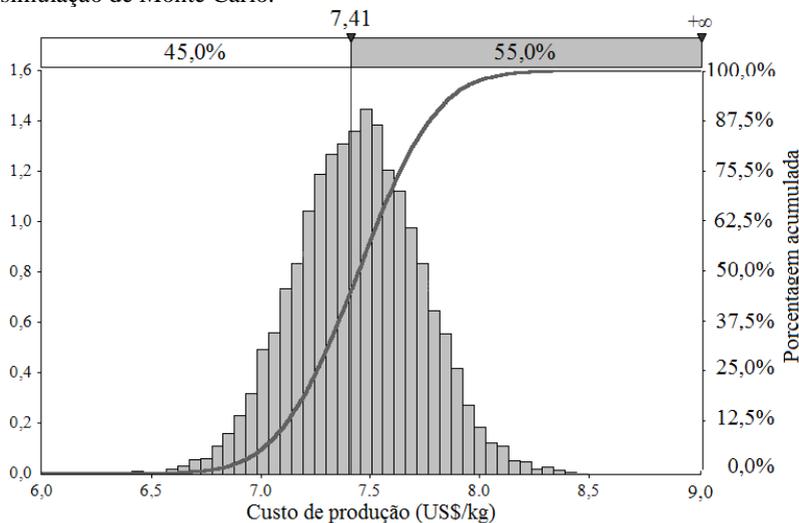
Tabela 36 - Função de distribuição e intervalo de valores das variáveis utilizadas na análise de incertezas.

	<i>Distribuição</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mais provável</i>	<i>Máximo</i>	<i>Unidade</i>
Eletricidade	Triangular	79,87 (-10%)	88,74	128,67 (+45%)	US\$. MW ⁻¹ .h ⁻¹
Carbonato de propileno	Uniforme	1,24	-	1,68	US\$.kg ⁻¹
Membrana de reciclo	Normal*	-	5.700,00	-	US\$.m ⁻²

* Desvio padrão $\sigma = 6,6\%$.

Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos na simulação na forma de histogramas para o tratamento a alta pressão.

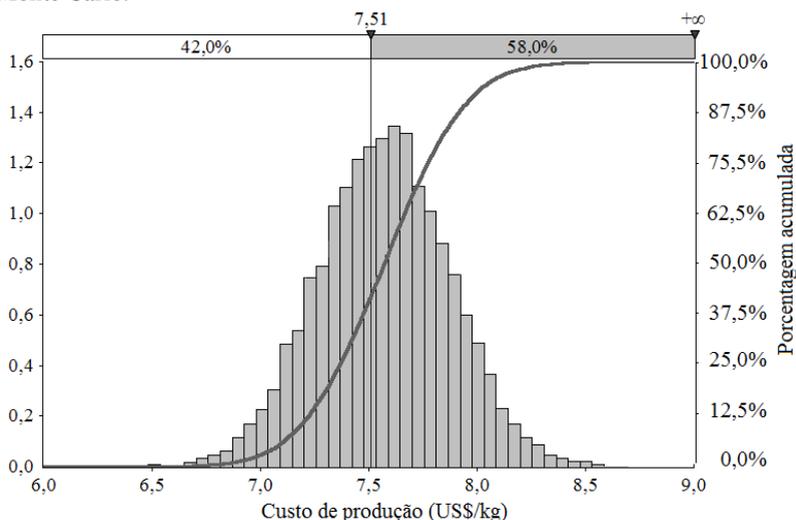
Figura 24 - Histograma de probabilidade e porcentagem acumulada do custo de produção de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão resultante da simulação de Monte Carlo.



Verifica-se que a maior parte dos valores obtidos nas simulações se concentra entre US\$ 7,00 e US\$ 8,00 e, quando comparado com o custo de produção calculado pela análise determinística (US\$ 7,41 - Figura 17, pág. 116) tem-se que em 55,0% dos 10.000 casos avaliados foram encontrados valores superiores.

Os resultados da aplicação do método de Monte Carlo para o processo de produção de P(3HB) pelo tratamento térmico são exibidos na Figura 25.

Figura 25 - Histograma de probabilidade e porcentagem acumulada do custo de produção de P(3HB) utilizando o tratamento térmico resultante da simulação de Monte Carlo.



Assim como na alternativa a alta pressão, a maioria dos resultados obtidos para o processo com tratamento térmico compreende o intervalo US\$ 7 – 8, entretanto, como pode ser observado na Tabela 37, a média do custo de produção é superior à determinada para o tratamento a alta pressão.

Tabela 37 - Valores mínimos, máximo, médios e desvios padrão obtidos na simulação de Monte Carlo para o tratamento térmico e a alta pressão.

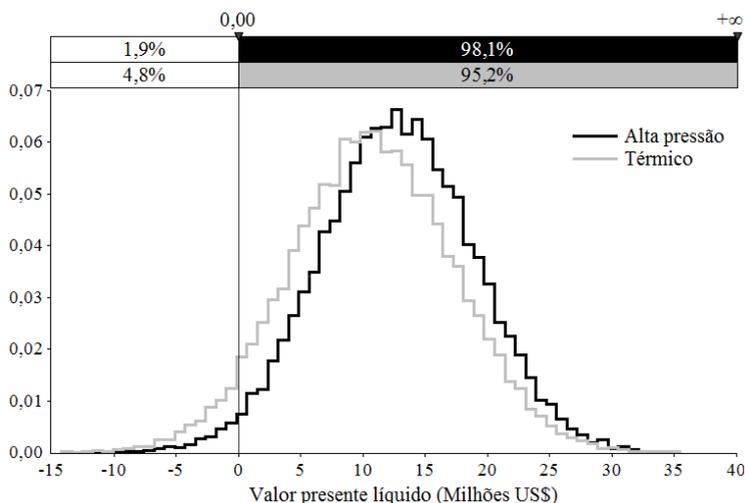
	<i>Alta pressão</i>	<i>Térmico</i>
Mínimo	6,41	6,48
Máximo	8,49	8,70
Média	7,44	7,57
Desvio padrão	0,28	0,30

Uma vez que a aleatoriedade (dos preços das matérias-primas e equipamentos) entre os métodos Alta pressão e Térmico é essencialmente a mesma, dado que foram utilizados os mesmos intervalos e distribuições para as variáveis apresentadas na Tabela 36 em ambos os métodos, foram contadas as frequências em que a alternativa Alta pressão apresentou custo de produção mais baixo que a Térmico, totalizando uma média de 6.204 em 10.000 casos. O valor

encontrado é a média de dez contagens, visto que a ordem que os valores de custo se apresentam influi no resultado. Portanto, o custo de produção de P(3HB) no processo que trata a biomassa por alta pressão é mais barato que a alternativa que utiliza tratamento térmico com 62,0% de certeza.

A seguir, na Figura 26, são apresentados os histogramas de densidade de probabilidade referente ao valor presente líquido para os tratamentos a alta pressão e térmico.

Figura 26 – Distribuições de densidade de probabilidade para o valor presente líquido dos tratamentos Alta pressão e Térmico decorrente da simulação de Monte Carlo.



Verifica-se que o VPL foi positivo em 98,1% das simulações realizadas para o processo que utiliza tratamento a alta pressão e 95,2% para o tratamento térmico, indicando que o empreendimento foi capaz de gerar riqueza aos fornecedores de capital na maior parte dos casos avaliados.

Mesmo após a análise de incertezas, as alternativas de tratamento se mostraram bastante semelhantes, com uma ligeira vantagem do cenário Alta pressão em relação ao Térmico. Dessa forma, como variações no preço de matérias-primas e equipamentos no mercado são frequentes, conclui-se que a produção de P(3HB) tratando a biomassa, tanto por alta pressão quanto pela elevação da temperatura, são atraentes do ponto de vista econômico dentro das considerações realizadas.

5 RECOMENDAÇÕES

Alguns pontos a serem estudados e aprimoramentos no processo são sugeridos:

- Devido ao volume de meio a ser permeado pela membrana de reciclo de células, uma elevada área de filtro se faz necessária, resultando em grandes investimentos. Portanto, um estudo direcionado a reduzir o volume dos pulsos de nutrientes, a fim de reduzir a área de filtro de reciclo traria grandes benefícios em termos econômicos ao processo.
- Há elevado consumo de melaço cítrico durante o cultivo, como se trata de um resíduo não há aumento dos gastos, porém limita a possibilidade de expansão da planta. Poder-se-ia realizar estudos visando reduzir o consumo de melaço, como por exemplo, por meio da adição de outro substrato quando a concentração de ART no meio for menor do que a utilizada no estudo em que esse trabalho se baseou (30 g.L^{-1} , Ienczak et al, no prelo).
- Os equipamentos utilizados no tratamento da biomassa utilizando ultrassom e alta pressão apresentam elevado custo de aquisição. Portanto, sugere-se efetuar a centrifugação do caldo fermentado como etapa anterior ao tratamento da biomassa, reduzindo assim o volume a ser tratado e, portanto, permitindo a utilização de equipamentos de menor capacidade e menor custo.
- Quines (2015) apresenta estudos de extração utilizando solvente recuperado em até 11 vezes. Para reduzir a quantidade de solvente utilizada, no presente estudo, imaginou-se descartar o solvente somente após 50 vezes. A fim de corresponder aos resultados de extração obtidos por Quines (2015), propõe-se que a quantidade de ciclos de utilização de solvente seja reduzida.
- No presente estudo, houve a reutilização da água no processo. Entretanto, estudos de precipitação com água recuperada não foram realizados. Como mencionado, a água reutilizada é composta em massa por 1,5% de carbonato de propileno. Dessa forma estudos de precipitação utilizando água com essa composição são necessários.

Dados os altos custos de produção e, portanto, de venda do P(3HB) quando comparado os custos dos polímeros de origem petroquímica, sua concretização no mercado é dificultada. Desse modo, se houvessem políticas governamentais de incentivos fiscais ou legislações a respeito da incorporação do P(3HB) em polímeros de origem petroquímica na forma de blendas, poderia haver uma diluição significativa no preço do biopolímero. Outra maneira de se incentivar o uso dos plásticos biodegradáveis é por meio da taxação dos polímeros derivados do petróleo, isto é, poderia se estimar e considerar o custo do descarte de plásticos do petróleo em seu preço de compra. No caso de produtos de alto valor agregado que utilizem grandes quantidades de plástico em sua composição, poderiam ser impostas políticas de responsabilidades pelo pós-uso do produto ao fabricante, como o recolhimento e reciclagem do polímero. Além disso, a planta de produção de P(3HB) poderia adotar uma estratégia de diferenciação do produto com foco em algum mercado específico, fabricando produtos especializados, agregando valor ao polímero. Por ser biocompatível, poder-se-ia fabricar o P(3HB) para fins médicos, como implantes e enxertos, aumentando assim seu preço de venda.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos das simulações efetuadas no *software* Aspen Plus e, de acordo com as análises realizadas para o processo de produção de P(3HB), foi possível concluir que:

- Por meio dos balanços de massa e energia realizados, foi possível identificar as possibilidades de troca regenerativa de utilidades e energia, assim como reconhecer os gargalos e limitações presentes no processo. Tendo como exemplo a identificação da perda de solvente incorporado aos resíduos celulares, onde foi proposta uma etapa de lavagem e filtração para sua recuperação. Além disso, identificaram-se oportunidades de reutilização da água no processo, reduzindo significativamente o consumo dessa matéria-prima. O uso deste *software* também permitiu a realização de um pré-dimensionamento dos equipamentos de troca de calor e coluna de destilação, importantes para a realização da análise econômica.
- Na realização do escalonamento de processos, modificações em relação ao proposto em escala de laboratório são necessárias para adequar o processo à realidade industrial. Pode-se citar a alteração das condições de secagem da biomassa e a proposição de um método de tratamento do melaço cítrico alternativo à utilização de membranas de microfiltração.
- Foi possível, através das simulações e das análises, comparar as alternativas de tratamento em termos econômicos. Em relação ao custo de produção, o processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão apresentou a quantia de US\$ 7,41 por quilo de P(3HB) produzido. Para as alternativas foram determinados os custos de US\$ 7,51, US\$ 7,79, US\$ 8,17, utilizando o tratamento Térmico, Ultrassom e Sem tratamento, respectivamente.
- Baixos desembolsos em equipamentos e utilidades com o tratamento da biomassa não garantem por si só um baixo custo de produção, como por exemplo, a rota de processo que não utiliza tratamento, que obteve o custo de produção mais elevado entre as alternativas. Assim como que apenas uma elevada capacidade de recuperação do método pode não

ser determinante na definição do melhor tratamento, dado que o tratamento a alta pressão (97,8% de recuperação) apresentou custo de produção muito próximo ao tratamento térmico (92,1% de recuperação). Portanto, nos processos avaliados, os desembolsos com o tratamento e a capacidade de recuperação do método foram simultaneamente importantes na definição do custo de produção do P(3HB).

- A capacidade de recuperação polimérica do método empregado tem impacto direto no tamanho dos equipamentos e consumo de matérias-primas. Para a alternativa que não utiliza tratamento da biomassa e apresenta 81,7% de recuperação, foi necessário um investimento em matéria-prima 1,25 vezes o da alternativa de tratamento a alta pressão (97,8% de recuperação). O investimento em equipamentos foi 1,09 vezes maior na alternativa sem tratamento quando comparada com o método a alta pressão.
- Análise de sensibilidade apresentada na Figura 20 demonstra a influência do aumento da capacidade de produção sobre investimento relativo. O valor encontrado para a capacidade de produção de 2.000 t.ano^{-1} foi de $\text{US\$ } 35.240.t_{P(3HB)}^{-1}$ já em uma planta com capacidade de $10.000 \text{ t.ano}^{-1}$ o investimento relativo é de $\text{US\$ } 20.677.t_{P(3HB)}^{-1}$, evidenciando a vantagem de se operar com maiores capacidades de produção.
- A concentração celular atingida no cultivo é de grande importância no custo final de produção do P(3HB). Uma elevada concentração celular requer equipamentos de cultivo de menor capacidade para a produção da mesma quantidade de polímero. Na análise de sensibilidade realizada, verificou-se que um cultivo que atinja $61,6 \text{ g.L}^{-1}$ de células necessita de dois biorreatores de $153,7 \text{ m}^3$, enquanto que com a concentração de biomassa de 140 g.L^{-1} , dois biorreatores com capacidade útil de $66,7 \text{ m}^3$ são suficientes para a produção na mesma quantidade de P(3HB). Nesse caso, a economia no investimento em capital fixo gerada foi de 20%.
- Os indicadores econômicos Taxa Interna de Retorno, Valor Presente Líquido e período de *payback* apresentaram resultados similares para as alternativas Alta pressão e

Térmico, sendo as formas de recuperar o produto final apontadas como as mais adequadas no sentido econômico. Mediante análises de incertezas pelo método de Monte Carlo, verificou-se que o tratamento a alta pressão tem uma pequena vantagem sobre o tratamento térmico, apresentando VPL positivo em 98,1% dos cenários analisados, contra 95,2%. Além disso, o custo de produção de P(3HB) é menor utilizando-se a alternativa a alta pressão do que quando se utiliza tratamento térmico em 62,0% das ocorrências.

- Por meio da análise de sensibilidade foi constatada a influência do aumento de escala sobre custo de produção, entretanto a quantidade de melão cítrico disponível na indústria não permite um preço de P(3HB) competitivo. Utilizando quase todo melão gerado no estado de São Paulo o custo de produção no P(3HB) foi de US\$ 4,72 por quilo (capacidade de produção de 10.000 t). Entretanto, vale ressaltar que neste processo é utilizada elevada quantidade de melão cítrico por tonelada de P(3HB) produzido.
- Dadas as modificações realizadas em relação ao trabalho de Quines (2015), mais estudos são necessários para poder aferir quantitativamente a respeito da qualidade e características do produto obtido.
- Uma vez que os custos de produção foram determinados para uma planta com pequena capacidade de produção, esses valores podem não representar uma boa referência ao mercado.

REFERÊNCIAS

- AIBA, S.; HUMPHREY, A.E. MILLIS, N.F. **Biochemical engineering**. 2.ed. Tóquio, University of Tokio Press, 1973.
- ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiological Reviews**, v. 54, p. 450-472, 1990.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em: 28 ago. 2014.
- ARAGÃO, G.M.F.; SCHMIDELL, W.; IENCZAK, J.L., SCHMIDT, F.C.; DALCANTON, F.; FIORESE, M.L.; RODRIGUES, R.; DEUCHER, R.; MARANGONI, C. Preparation Of polyhydroxyalkanoates from a citric residue. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT), WO2009/149529 A1, 2009.
- BADER, F.G. Modelling Mass Transfer and Agitator Performance in Multiturbine Fermentors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 37-51, julho, 1987.
- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. **Biochemical engineering fundamentals**. 2.ed., Nova York, McGraw-Hill Book Co., 1986.
- BANNOCK, G.; DAVIS, E.; BAXTER, R. The Penguin dictionary of economics. Middlesex: Penguin Books, 1977.
- BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- BELFARES, L.; PONS, M.N.; ENGASSER, J.M. Study of dissolved oxygen control parameters in multiturbine fermentors. **American Control Conference**, p. 2430-2435, 1989.
- BIOCYCLE – PHB INDUSTRIAL S/A. Disponível em <www.biocycle.com.br>. Acessado em dezembro de 2014.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. “Balança Comercial do Agronegócio – Dezembro/2013”. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2013.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). Sistema de análise das informações de comercio exterior via internet (Aliceweb). Brasília, 2014. Disponível em: <<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K.F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v. 65, p. 127-161, 1998.

CASAROTTO F^o, N.; KOPITTKE, B. H. **Análise de investimentos**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 1996.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, 2014. “Relatório PIBAGRO Brasil – agosto de 2014”. São Paulo, 2014. Disponível em: http://www.cepea.esalq.usp.br/comunicacao/Cepea_PIB_BR_ago14.pdf. Acesso em 20/11/2014.

CHEN, G.Q. Polyhydroxyalkanoates. In: Smith, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.

CHEN, G.Q.; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, 2005.

CITRUSBR – Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos, 2014. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/>. Acesso em: 20/11/2014.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Safra Agrícola de laranja do Estado de São Paulo, Encerramento Safra Agrícola 2009/10, 1ª Previsão Safra 2010/11. <http://www.conab.gov.br/.../11_01_21_13_47_43_boletim_safra_de_laranja..pdf> 01 Fev. 2011.

Confederação Nacional da Agricultura - CNA (2013). Disponível em: <

COOPER, C.M.; FERNSTROM, G.A.; MILLER, S.A., Performance of agitated gas-liquid contactors. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 36, n. 6, p. 504-09, 1944.

DIGREGORIO, B.E. Biobased performance bioplastic: Mirel. **Chemistry & Biology**, v. 16, p. 1-2, 2009.

DUARTE, M.A.T.; HUGEN,R.G; MARTINS, E.S; JULIO, C.F.; PEZZIN, A.P.T.; PEZZIN, S.H. Estudo do processamento de P(3HB) e de blendas P(3HB)/PCL por injeção em molde. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2004.

EIA - Energy Information Administration. **Annual Energy Outlook 2013**. Disponível em: <www.eia.gov/>. Acesso em: 28 ago. 2014

ENGINEERING NEWS-RECORD, The MacGraw-Hill Companies, Nova York, 2007. (ISSN 0891-9526)

EPA, Environmental profile for propylene carbonate, Cincinnati, OH: National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development, U.S. **Environmental Protection Agency**, 1998.

FERRAZ, J.C; KUPFER, B; HAUGUENAUER, L. Made in Brazil: desafios competitivos para a indústria. Rio de Janeiro: Campus, 1997.

GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E.; SANTOS, V.E.; MERCHUK, J.C. Oxygen uptake rate in microbial processes: An overview. **Biochem. Eng. J.**, Spain, 2010.

GHATNEKAR, M.S.; PAI, J.S.; GANESH, M. Production and recovering of poly(3-hydroxybutyrate) from methyl bacterium sp. V49. **Journal Chem Technol Biotechnol**, v. 77, p. 444-448, 2001.

GOGATE, P.R.; BEENACKERS, A.A.C.M.; PANDIT A.B. Multiple-impeller systems with special emphasis on bioreactors: a critical review. **Biochemical Engineering Journal**, n. 6, p.109-144, 2000.

GOODRICH, R.M.; BRADDOCK, R.J. By-Products of the Florida Citrus Processing Industry. **Florida Cooperative Extension Services EDIS Publication**, 2004. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/files/FS/FS041>>. Acessado em 18 ago. 2014.

GRASSIE, N; MURRAY, E.J.; HOLMES, P.A. The thermal degradation of poly(-D)- β -hydroxybutyric acid): Part 2 – Changes in molecular weight. **Polymer Degradation and Stability**, v. 6, p. 95-103, 1984.

HENDRICKSON, R.; KESTERSON, J.W. By-products of Florida citrus.. **Agricultural Experiment Station**, nº698, p. 75, 1965.

HOLMES, P.A. Applications of P(3HB) – A microbial produced biodegradable thermoplastic. **Physical Technology**, v. 16, p. 32-36, 1985.

HUDCOVA, V.; MACHON, V.; NIENOW, A.W. Gas-liq. dispersion with dual Rushton turbine impellers. **Biotechnol. and Bioeng.**, vol. 34, p.617-28, 1989.

IENCZAK, J.L.; SCHMIDT, M.; QUINES, L. K.; ZANFONATTO, K.; PRADELLA, J.G.C.; SCHMIDELL, W.; ARAGÃO, G.M.F. Poly(3-hidroxibutirato) production by repeated batch culture with cell recycle using a medium with low carbon source concentration. No prelo.

JAMBECK, J.R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T.R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, Vol. 347, n. 6223, p. 768-771, 2015.

KELLIHER, C. F.; MAHONEY, L. S. Using Monte Carlo simulation to improve long-term investment decisions. **The Appraisal Journal**, Chicago, v. 68, n. 1, p. 44-56, 2000.

KESTERSON, J.W.; BRADDOCK, R.J., “By-products and specialty products of Florida”. **Citrus Bulletin** nº 784, p. 1-119. University of Florida, Gainesville, Florida, 1976.

KIM, B.S.; LEE, S.C.; LEE, S.Y.; CHANG, H.N.; CHANG, Y.K., WOO, S.I. Production of polyhydroxybutyrate by fed batch with glucose concentration control in *Ralstonia eutropha*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 43, p. 892-898, 1994.

KOLLER, M. Poly(hydroxyalkanoates) for food packaging: Application and attempts towards implementation. **Applied Food Biotechnology**, v. 1, p. 3-15, 2014.

LAFFERTY, R.M.; HEINSLE, E. Use of cyclic carbonic acid esters as solvents for poly-(β -hydroxybutyric acid). **U.S. Patent** n° 4.140.741, 1979.

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 167-198, 2003.

LEE, S.Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 1-14, 1996.

LEE, S.Y.; CHOI, J.; WONG, HH. Recent advances in polyhydroxybutyrate production by bacterial fermentation: mini-review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 25, p. 31-36, 1999.

LEWIS W.K.; WHITMAN W.G. Principles of gas absorption. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 16, p. 1215-1220, 1924.

MANTELATTO, P.E. Desenvolvimento de tecnologia para extração e recuperação de polihidroxialcanoatos obtidos a partir de sacarose de cana de açúcar. Tese de doutoramento, Universidade Federal de São Carlos, 2011.

McCHALICHER, C.W.J.; SRIENC, F.; ROUSE, D.P. Solubility and degradation of polyhydroxyalkanoate biopolymers in propylene carbonate. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 1616-1625, 2009.

NETO, C.; FIGUEIREDO, J. Elaboração e avaliação de projetos de investimento: considerando o risco. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. São Paulo: Markestrat/CitrusBR, 2011.

NONATO, R.V., MANTELATTO, P.E., ROSSELL, C.V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, p. 1 -5, 2001.

OHYAMA, Y.; ENDOH, K. Power characteristics of gas-liquid contacting mixers. **Chem. Eng. (Japão)**, vol. 19, p. 2-11, 1955.

OOSTERHUIS, N.M.G.; KOSSEN, N.W.F. Dissolved Oxygen Concentration Profiles in a Production-Scale Bioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, p. 546-550, 1984.

PENG, Y.U.; LO, C.C.W., WU, H.S. The isolation of poly(3-hydroxybutyrate) from recombinant Escherichia coli XLI-BLUE using the digestion method. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 77-83, 2013.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5ª Edição, Nova York: McGraw-Hill, 2003.

PETRIDES, D; HARRISON, R., TODD, P., RUDGE, S., **Bioseparations Science and Engineering**. New York:Oxford University Press, 2002.

PORTER, Michael E. Estratégia competitiva: técnicas para análise de indústrias e da concorrência. Rio de Janeiro: Campus, 1992.

POSADA, J.A.; NARANJO, J.M.; LOPEZ, J.A.; HIGUITA, J.C.; CARDONA, C.A. Design and analysis of poly-3-hydroxybutyrate production process from crude glycerol. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 310-317, 2010

PRADELLA, J.G.C. Biopolímeros e Intermediários Químicos , *Em: Relatório Técnico nº 84 396-205*, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP. http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf, acessado em março de 2014, 2006.

RAMSAY, B.A. *Physiological factor affecting PHA production, in: Physiology, kinetics, production and use of biopolymers. Proceedings of the Symposium on Physiology, Kinetics, Production and use of Biopolymers*, may 13-15, 1994, Schloss Seggau, Austria, 1994.

RAMSAY, J.A.; BERGER, E.; VOYER, R.; CHAVARIE, C.; RAMSAY, B.A. Extraction of poly(3-hydroxybutyrate) using chlorinated solvents. **Biotechnol. Tech.**, v. 8, p. 589-594, 1994.

RICHARDS, J.W., Studies in aeration and agitation. **Prog. Ind. Microbiol.**, vol. 3, p. 143, 1961.

RUSHTON, J.H.; COSTICH, E.W.; EVERETT, H.J. Power characteristics of mixing impellers. **Chemical Engineering Prog.**, v. 46, p. 395, 1950.

RYU, D.Y.; HUMPHREY, A.E. A Reassessment of Oxygen Transfer Rates in Antibiotics Fermentations. **J. Ferm. Technol.**, vol. 50, p. 424-431, 1972.

SAITO, Y.; NAKAMURA, S.; HIMATSU, M.; DOI, Y. Microbial synthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-polyhydroxybutyrate). **Polym. Int.**, v. 39, p. 169,174, 1996.

SCHMIDELL, W.; Agitação e Aeração em Biorreatores In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial - Engenharia Bioquímica**, São Paulo: Blucher, p. 277-322, 2001.

SERAFIM, L.S., LEMOS, P.C., ALBUQUERQUE, M.G.E., REIS, M.A.M. Strategies for PHA production by mixed cultures and renewable waste materials. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 81, 615–628, 2008.

SOLAIMAN, D.K.Y., ASHBY, R.D., FOGLIA, T.A., MARMER, W.N. Conversion of agricultural feedstock and coproducts into poly(hydroxyalkanoates). **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 71, p. 783–792, 2006.

STANIER, R.Y.; INGRAHAM, J.L.; WHEELIS, M.L.; PAINTER, P.R. **The microbial word**. Nova York, Prentice-Hall, 1986.

STEINBÜCHEL, A.; HUSTEDE, E.; LIEBERGESELL, M.; PIEPER, U.; TIMM, A.; VALENTIN, H. Molecular-basis for biosynthesis and accumulation of polyhydroxyalkanoic acids in bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 103, p. 217-230, 1992.

STEINBÜCHEL, A.; VALENTIN, H.E., **FEMS Microbiol. Lett.**, v. 128, p. 219, 1995.

SUDESH, K.; IWATA, T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. **Clean**, vol. 36, p. 433,442, 2008

SWEARD, L.E; DOANE, D. Estatística Aplicada à Administração e Economia. McGraw-Hill, 4ª edição. 2012.

TANAKA, K.; ISHIZAKI, A.; KANAMURU, T.; KAWANO, T. Production of poly-(D-3-hydroxybutyrate) from CO₂, H₂ and O₂ by high cell density autotrophic cultivation of *Alcaligenes eutrophus*. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 45, p. 268-275, 1994

TIM, A.; STEINBUCHHELL, A. Formation of polyester consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acids from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other fluorescent *Pseudomonas*. **Applied and Environ. Microbiol.**, vol. 56, p. 3360-3367, 1990.

URTUBIA, V.; VILLEGAS, P.; GONZÁLEZ, M.; SEEGER, M. Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. **Int. Journal of Biological Macromolecules**, vol. 70, p. 208-2013, 2014.

WANG, Y.; YIN, J.; CHEN, G.Q. Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 30, p. 59-65, 2014.

WELTY, J.R.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**, 3ª ed., p. 629-648, Nova York, Wiley, 1984.

WONG, H.H.; LEE, S.Y. poly(3-hydroxybutyrate) production from whey by high cell density cultivation of recombinant *Escherichia coli*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, p. 30-33, 1998.

WOOLEY, R.J.; PUTSCHE, V. Development of na ASPEN PLUS Physical Propert Database for Biofuels Componets. **National Renewable Energy Laboratory**, Estados Unidos da América, 1996.

YAGI, H.; YOSHIDA, F. Gas absorption by Newtonian and now-Newtonian fluids in sparged agitation vessels. **Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.**, vol. 14, p. 488, 1975.

YAMANAKA, H.T. Sucos Cítricos. São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 25 out. 2014.

APÊNDICE A – FORNECIMENTO DE OXIGÊNIO E POTÊNCIA TRANSFERIDA

Os parâmetros e variáveis são dados nas unidades do sistema internacional, porém algumas grandezas serão indicadas nas unidades que são usualmente encontradas na literatura. As pressões dadas ou calculadas são as pressões absolutas.

Para ter conhecimento numérico das necessidades de aeração e fornecimento de potência no presente estudo, é preciso inicialmente conhecer a pressão no interior do biorreator.

A pressão no fundo do reator é dada pelo peso da coluna de meio de cultura mais a pressão no topo do reator, ou seja:

$$P_{fundo} = P_{topo} + P_{meio} \quad (13)$$

Onde:

P_{fundo} = Pressão no fundo do reator (atm)

P_{topo} = Pressão no topo do reator (*head space*) (atm)

P_{meio} = Pressão hidrostática causada pela coluna de meio de cultura (líquido + ar) (atm)

A fim de se manter a assepsia, além de aumentar a eficiência da transferência de oxigênio, imaginou-se trabalhar com uma sobre-pressão no topo de 0,40 atm, ou seja, uma pressão no topo de $P_{topo} = 1,40$ atm.

Na parte superior do biorreator há disponível um espaço para a expansão causada pelo ar no meio líquido (*gás hold-up*). Assume-se, que a distribuição deste gás no meio seja uniforme. O volume de *hold-up* deve ser compatível com a aeração imposta de 0,50 v.v.m. (vazão específica de aeração) e a definição de seu valor foi baseada no trabalho de Bader (1986) que, da mesma maneira, determinou um valor para a expansão do líquido no reator. Entretanto, sabe-se que o *hold-up* é função da agitação e aeração aplicada. Assim, para se ter dados mais precisos sobre o sistema, deve-se relacionar essas grandezas ao gás *hold-up*.

A pressão hidrostática exercida pela coluna de caldo sob aeração é dada por:

$$P_{meio} = \frac{(V_{liq} + V_{exp})\rho_{meio}g}{\frac{\pi D_T^2}{4} 1,013 \cdot 10^5} \quad (14)$$

Onde:

P_{meio} = Pressão hidrostática causada pela coluna de meio de cultura (líquido + ar) (atm)

V_{liq} = Volume total de líquido (m^3)

V_{exp} = Volume disponível para a expansão do líquido causada pela incorporação de ar (considerado como 15% do volume de líquido) (m^3)

ρ_{meio} = Densidade aparente do meio (líquido + ar) ($1.043,6 \text{ kg/m}^3$)

g = Aceleração da gravidade (m/s^2)

D_T = Diâmetro do tanque (m)

A densidade aparente do meio foi determinada a partir da equação (15).

$$\rho_{meio} = \frac{(m_{liq} + m_{ar})}{(V_{liq} + V_{exp})} \quad (15)$$

Onde:

m_{liq} = Massa de líquido contida no volume V_{liq} (considerando a densidade do líquido como 1.200 kg/m^3) (kg).

m_{ar} = Massa de ar contida no volume V_{exp} (estimada utilizando a lei geral dos gases) (kg).

Assim, é possível calcular a pressão média no biorreator sob aeração, \bar{P} , ou seja:

$$\bar{P} = \frac{P_{topo} + P_{fundo}}{2} \quad (16)$$

Utilizando a equação (13), e considerando um tanque com volume total de líquido de $153,7 \text{ m}^3$, diâmetro de $4,50 \text{ m}$ e densidade do líquido como sendo 1200 kg.m^{-3} , encontra-se para a pressão exercida pelo líquido $1,29 \text{ atm}$ e para a pressão no fundo do tanque, P_{fundo} , o valor $2,69 \text{ atm}$. Desta forma, a pressão média no biorreator é $2,05 \text{ atm}$.

A.1 Transmissão de potência ao líquido pelo sistema de agitação

Pretende-se através da agitação, movimentar o líquido para tornar o meio tão homogêneo quanto possível. Pode-se quantificar esse movimento através do conceito de transferência de potência. A capacidade de um impelidor de transmitir potência ao líquido é função de diversos fatores, tais como, o tipo e diâmetro do impelidor utilizado, frequência de agitação, geometria do reator e das características reológicas do meio.

Para efetuar o cálculo da potência transmitida, imagina-se o líquido estando à temperatura de 35°C, de forma que a densidade seria de 1200 kg/m³ e considerando a viscosidade como 0,01 kg/m.s (AIBA et al., 1973).

Em seus trabalhos, Rushton et al. (1950) empregaram a análise dimensional para determinar a influência de possíveis variáveis sobre a potência transmitida, além de determinações da potência transmitida para diversos impelidores e em diferentes geometrias para sistemas não aerados. Na Figura 27 têm-se os resultados dos autores mencionados na utilização de turbinas de disco e pás planas (*flat-blade*) e tipo hélice (*marine propeller*) em reatores com geometria padrão. Os dados obtidos são a correlação do adimensional Número de Potência (N_p) com o adimensional Número de Reynolds (N_{Re}). Para tanques com chicanas para a quebra do vórtice, podendo-se escrever:

$$N_p = f(N_{Re}) \quad (17)$$

com:

$$N_{Re} = \frac{ND_i^2 \rho_{liq}}{\mu_l} \quad (18)$$

$$N_p = \frac{P_0}{N^3 D_i^5 \rho_{liq}} \quad (19)$$

Onde:

N_p = Número de Potência (adimensional)

N_{Re} = Número de Reynolds (adimensional)

P_0 = Potência transmitida (W)

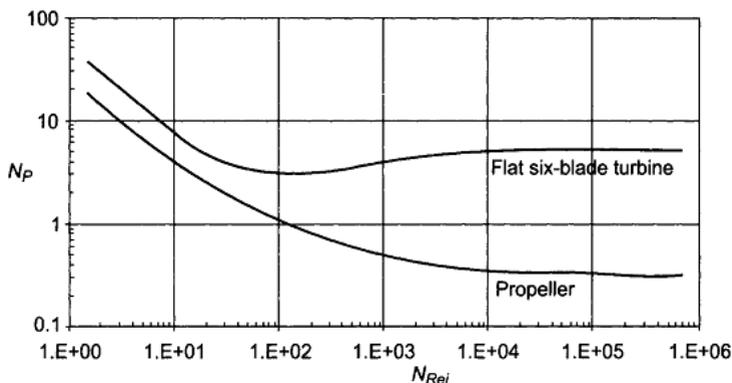
ρ_{liq} = Densidade do líquido (kg.m⁻³)

N = Velocidade de rotação do impelidor (s⁻¹)

D_i = Diâmetro do impelidor (m)

μ_l = Viscosidade do líquido ($\approx 0,01$ kg.m⁻¹.s⁻¹)

Figura 27 - Número de potência como função do número de Reynolds para turbinas tipo hélice (*marine propeller*) e pás planas de 6 pás (*flat six-blade*).



Fonte: Rushton et al. (1950).

A partir da figura acima se pode definir três regiões distintas, quando $Re < 10$, tem-se região laminar, a partir desse valor, observa-se um estado de transição e para valores de $Re > 10^4$ se tem regime turbulento, no qual o N_p tem valor constante independente do N_{Re} .

Rearranjando a equação (19), pode-se escrever que a potência transmitida é:

$$P_0 = N_p N^3 D_i^5 \rho \quad (20)$$

Dado a consideração que os impelidores operam com velocidade mínima de rotação de 50 rpm, pode-se obter a partir da equação (18), o Número de Reynolds, N_{Re} , o qual vale aproximadamente $1,93 \cdot 10^5$, indicando que o regime é turbulento, o que, segundo os dados de Rushton et al. (1950) (Figura 27), leva à determinação de $N_p = 6,2$.

Substituindo os valores relativos ao reator sob análise na equação (20), tem-se que a potência transmitida vale:

$$P_0 = N_p N^3 D_i^5 \rho = 6,2 * 0,83^3 * 1,39^5 * 1200 = 88,9 \text{ kW} \quad (21)$$

Desta forma, a potência total dissipada pelos quatro impelidores seria de 88,9 kW.

Segundo resultados de Hudcova et al. (1989), um distanciamento mínimo entre turbinas (H_i/D_i) $\approx 1,8$ permite que o fluxo gerado por uma turbina não influencie no desempenho das demais, promovendo o

máximo de potência transmitida. Desse modo, imaginou-se que o biorreator utilizado segue essa relação proposta, portanto sem aeração as turbinas estariam transferindo a mesma potência.

Em sistemas onde há o uso de aeração (borbulhamento de ar) o cálculo da potência transmitida deve ser corrigido. A presença de bolhas de ar no líquido levará à redução da densidade aparente do líquido, provocando uma redução na potência transmitida em relação à potência transferida ao líquido não aerado.

A fim de calcular a potência dissipada por cada turbina, quando submetidas à aeração, calcula-se o Número de Aeração (N_A), introduzido por Ohyama e Endoh (1955) e dado pela equação (22).

$$N_A = \frac{Q}{ND_i^3} \quad (22)$$

Onde:

Q = Vazão de aeração (nas condições de pressão e temperatura presentes no reator) ($m^3 \cdot s^{-1}$)

N = Velocidade de rotação do impelidor (s^{-1})

D_i = Diâmetro do impelidor (m)

A vazão de ar responsável pela aeração do meio vale 0,5 v.v.m, neste caso, $4.610 m^3 \cdot h^{-1}$ (CNTP), corrigindo para a pressão média no biorreator e temperatura de $35^\circ C$, encontra-se $2.541,96 m^3 \cdot h^{-1}$. Determinou-se para o Número de Aeração (equação (22), pág. 151) o valor de 0,32. O valor encontrado é coerente com os dados obtidos por Hudcova et al. (1989). Esse autor relaciona os valores de N_a com a razão P_g/P (potência no sistema aerado e potência no sistema não aerado), desse modo, pôde-se obter a potência desprendida em um sistema sob aeração. Na Figura 10 do mencionado artigo, observa-se P_g/P é praticamente constante a partir de valores de $N_A=0,12$. Desta forma, a relação P/P_g para os impelidores é de aproximadamente 0,7.

Assim, a potência transferida para meio aerado em um biorreator de $153,7 m^3$ com os impelidores operando a 50 rpm é:

$$P_g = 88,9 * 0,7 = 62,2 \text{ kW} \therefore 0,40 \frac{kW}{m^3} = 0,54 \frac{HP}{m^3} \quad (23)$$

O valor encontrado se situa abaixo da faixa de valores descrita por AIBA et al. (1973), ou seja, de 0,7 a $2,2 kW/m^3$. Dessa forma,

entende-se que o líquido no interior do reator encontra-se sob agitação moderada.

A.2 Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio

A velocidade de transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida é altamente influenciada pela vazão de aeração e pela agitação empregada. Além disso, à medida que se efetua essa transferência de massa ocorre, simultaneamente, o consumo do oxigênio dissolvido pelos microrganismos. Portanto, o balanço de oxigênio no meio líquido pode ser equacionado, como mostra a equação (24).

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^{sat} - C) - Q_{O_2} X_r \quad (24)$$

Onde:

C = Concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1}$)

$k_L a$ = Coeficiente volumétrico de transferência de massa (h^{-1})

C^{sat} = Concentração de saturação do oxigênio dissolvido no meio líquido ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1}$)

$Q_{O_2} X_r$ = Velocidade de consumo de oxigênio pela biomassa residual ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

A determinação do $k_L a$ em um fermentador é essencial, a fim de se verificar se a aeração está sendo eficiente e quantificar a influência das demais grandezas sobre o processo. Para melhor descrever o processo de transferência de massa, buscam-se desenvolver relações semi-empíricas, ou seja, os valores de certos parâmetros devem ser obtidos experimentalmente, pois são fortemente dependentes da geometria do sistema, tipo de impelidor utilizado, assim como da potência transferida ao meio.

Uma relação para a determinação do valor do $k_L a$ em meios agitados e aerados foi proposta por Richards (1961) (equação (25)):

$$k_L a = c \left(\frac{P_g}{V_{liq}} \right)^{0,4} (V_s)^{0,5} N^{0,5} \quad (25)$$

Os valores de V_s são dados pela equação (26).

$$V_s = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_T^2}{4}} \quad (26)$$

Onde:

c = Constante de proporcionalidade (adimensional)

P_g = Potência transferida ao meio aerado (kW)

V_{liq} = Volume de líquido (m^3)

V_s = Velocidade superficial do gás ($m \cdot s^{-1}$)

N = Velocidade de rotação dos agitadores (s^{-1})

Q = Vazão de aeração ($m^3 \cdot s^{-1}$)

D_T = Diâmetro do reator (m)

Desse modo, substituindo-se os valores encontrados na seção anterior na equação (25) determina-se o valor de $k_L a$. O valor do coeficiente c é dependente da composição e viscosidade do meio, assim como das unidades utilizadas e, neste caso, vale 284,07 (RICHARDS, 1961).

Nas equações (25) e (26) o valor de $k_L a$ é dado na unidade do sistema internacional (s^{-1}), porém é mais comum encontrar em h^{-1} , portanto o valor encontrado será convertido para a medida usual, esse resultado é apresentado na Tabela 38.

Tabela 38 - Valores obtidos para velocidade superficial do gás e para o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ($k_L a$).

Velocidade superficial ($10^2 m \cdot s^{-1}$)	$k_L a$ (h^{-1})
4,40	38,1

Vale ressaltar que o valor obtido para $k_L a$ é referente à velocidade de rotação mínima estipulada para os impelidores. Assim sendo, o valor da velocidade de rotação dos impelidores varia ao longo do cultivo para corresponder às necessidades de respiração do microrganismo.

O reator é alimentado com ar atmosférico contendo 20,9% de oxigênio. Dado a baixa solubilidade do oxigênio em água, utiliza-se a lei de Henry para calcular a concentração de saturação do oxigênio, como é mostrado na equação abaixo.

$$\overline{P_{O_2}} = \frac{x_{O_2} P_{fundo} + P_{O_2\ saída}}{2} \quad (27)$$

$$C^{sat} = He \overline{P_{O_2}} \quad (28)$$

Onde:

$\overline{P_{O_2}}$ = Pressão parcial média de oxigênio (atm)

x_{O_2} = Fração molar de oxigênio na fase gasosa

P_{fundo} = Pressão no fundo do reator (atm)

$P_{O_2\ saída}$ = Pressão parcial de oxigênio na saída do reator (equivalente a sobre-pressão exercida, 0,4) (atm)

He = Constante de Henry (33,4 mg_{O₂}.L⁻¹.atm⁻¹, a 35°C)

C^{sat} = Concentração de saturação de oxigênio no meio líquido (mg.L⁻¹)

O oxigênio será consumido no interior do reator, dessa forma, o ar que chega aos estágios superiores do biorreator contém menor fração de oxigênio do que o que é inserido na parte inferior. Portanto, utiliza-se a pressão parcial média de oxigênio para a determinação da concentração de saturação para o oxigênio dissolvido.

O valor da concentração de saturação para o oxigênio foi determinado como sendo 16,08 mg.L⁻¹ e ressaltando a consideração de que a concentração de oxigênio dissolvido no meio é 30% do valor de saturação em condições ambientais de temperatura e pressão, tem-se o valor de 2,09 mg.L⁻¹ para essa grandeza.

Ao considerar a concentração de oxigênio dissolvido no meio como constante, a equação (24) se torna:

$$Q_{O_2} X_r = k_L a (C^{sat} - C) \quad (29)$$

Dado que para o oxigênio ser consumido deve haver a transferência desse da fase gasosa para a fase líquida. Assim, a partir dos valores experimentais do consumo de oxigênio pelos microrganismos ($Q_{O_2} X$) é possível, por meio da equação (29), determinar o $k_L a$ mínimo para que as necessidades dos microrganismos em termos de respiração sejam supridas e portanto, a velocidade mínima de rotação dos impelidores. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 39.

Imaginou-se fixar a velocidade de rotação em 50 rpm durante os períodos de menor exigência de transferência de oxigênio e, mediante um controlador, aumentar a velocidade de rotação quando necessário.

Na Tabela 40 encontram-se os valores médios e máximos encontrados para a potência transferida ao meio pelo sistema de agitação na unidade do sistema internacional e medida usual. Esses valores serão utilizados na quantificação do uso de energia elétrica necessária para operar a planta.

Tabela 39 - Resultados para k_L a mínimo, velocidade de rotação mínima e real (N_{min} e N_{real} , respectivamente) e potência transferida pelos impelidores em um biorreator de $137,5 \text{ m}^3$.

<i>Tempo</i> (h)	$Q_{O_2}X$ ($\text{mg}_{O_2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	k_L a min. (h^{-1})	N_{min} (rpm)	N_{real} (rpm)	<i>Pot. transf.</i> (kW)
0,0	194,21	13,9	27,6	50,0	54,1
2,0	201,93	14,4	28,3	50,0	54,1
4,0	201,93	14,4	28,3	50,0	54,1
6,0	61,34	4,4	14,0	50,0	54,1
8,0	83,00	5,9	16,8	50,0	54,1
10,0	198,78	14,2	28,0	50,0	54,1
12,0	284,45	20,3	34,6	50,0	54,1
14,9	358,91	25,7	39,7	50,0	54,1
15,0	393,94	28,2	41,9	50,0	54,1
16,0	403,81	28,9	42,5	50,0	54,1
18,0	429,92	30,7	44,1	50,0	54,1
20,0	459,01	32,8	45,8	50,0	54,1
22,0	483,00	34,5	47,2	50,0	54,1
24,0	503,31	36,0	48,4	50,0	54,1
26,0	520,94	37,3	49,4	50,0	54,1
27,0	532,89	38,1	50,0	50,0	54,2
30,0	547,33	39,1	50,8	50,8	56,8
32,0	564,07	40,3	51,7	51,7	59,9
34,0	576,69	41,2	52,4	52,4	62,3
36,0	589,00	42,1	53,1	53,1	64,7
38,0	601,35	43,0	53,7	53,7	67,1

Tabela 40 - Valor médio e máximo da potência transferida ao meio pelos impelidores.

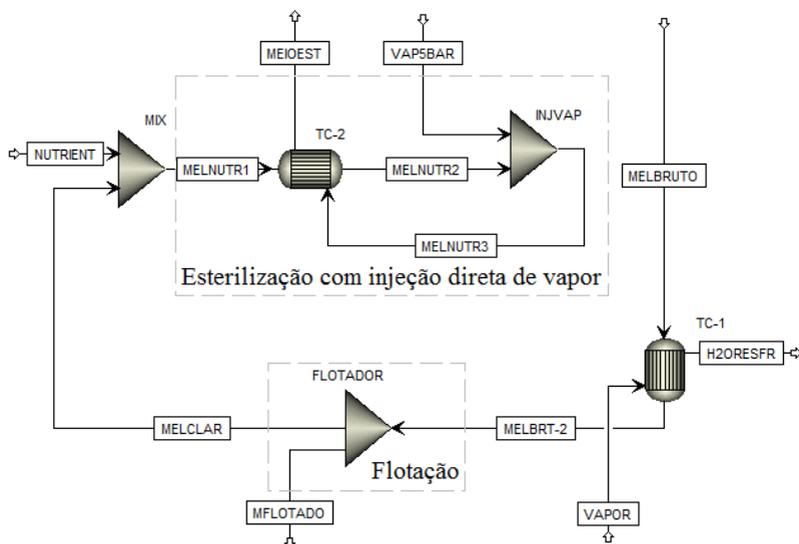
	<i>kW</i>	$\text{kW} \cdot \text{m}^{-3}$	<i>HP</i>	$\text{HP} \cdot \text{m}^{-3}$
Média	56,0	0,36	75,22	0,49
Máximo	67,1	0,44	90,09	0,59

APÊNDICE B – RESULTADOS DE BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA OBTIDOS VISANDO O DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS E QUANTIFICAÇÃO DO USO DE MATÉRIAS-PRIMAS E UTILIDADES.

B.1 - PROCESSO DE PREPARO E ESTERILIZAÇÃO DO SUBSTRATO, NUTRIENTES E EQUIPAMENTOS

Conforme comentado na seção 3.6, o melão antes de ser utilizado como substrato deve ter os sólidos insolúveis presentes em sua composição retirados e sofrer a adição da enzima invertase. Na Figura 28 está representado o fluxograma do processo de flotação do melão cítrico e esterilização de todos nutrientes necessários para o desenvolvimento celular e acúmulo de P(3HB). Ambas as soluções de nutrientes são esterilizadas no mesmo conjunto de equipamentos.

Figura 28 - Fluxograma do processo de flotação do melão cítrico e esterilização do substrato utilizado no crescimento celular.



Inicialmente deve-se ajustar a temperatura do melão cítrico bruto (MELBRUTO) em 68 °C, temperatura em que ocorrerá a etapa de clarificação. A água que foi utilizada no aquecimento do melão (H2ORESFR) é resfriada e retorna parcialmente ao processo. Na

operação de flotação (FLOTADOR) ocorre a injeção de ar e adição de ácido fosfórico (não representadas no fluxograma), porém a quantidade necessária, os equipamentos e matérias-primas utilizados foram contabilizado na análise econômica.

A capacidade do equipamento foi determinada a partir da quantidade de melão cítrico que será utilizada. Adotaram-se as recomendações do fabricante, apresentadas na Tabela 41, sobre a quantidade de matéria-prima e condições de operação necessárias para atingir as especificações desejadas.

Tabela 41 - Recomendações do fabricante para operação de um flotador.

Concentração de ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	250	g.(t M.S. de melão) ⁻¹
Agente decolorante	10	g.(t M.S. de melão) ⁻¹
Vazão de ar	0,03	m ³ de ar . m ⁻³ de melão
Temperatura de operação	68	°C
Redução de volume na clarificação	12,5	%

Os sólidos insolúveis retirados do melão no flotador são representados pela corrente MFLOTADO, a qual é encaminhada para a seção de tratamento de resíduos. O melão clarificado (MELCLAR) é misturado com a solução de nutrientes (NUTRIENT) previamente preparada e que estava armazenada em tanques de pequena capacidade. A mistura contendo melão e nutrientes (MELNUTR1) é aquecida através da passagem em trocador de calor (TC-2). A corrente aquecida recebe a injeção direta de vapor a pressão de 5 bar (VAP5BAR) e é esterilizada no interior da tubulação, em seguida é resfriada (TC-2), transferindo calor para a mistura de nutrientes a ser esterilizada, e está pronta para ser armazenada e utilizada no cultivo celular (MEIOEST).

O tempo de uso dos equipamentos de esterilização foi dividido da seguinte maneira:

- O volume total a ser utilizado por reator em uma batelada e que, portanto, deve ser esterilizado é dado pela soma das duas soluções, ou seja, 399,2 m³, nos quais:
 - 308,4 m³ – Melão cítrico clarificado
 - 67,98 m³ – Água
 - 22,80 m³ – Demais nutrientes
- Considerando 5 horas para limpeza e manutenção dos equipamentos de esterilização e tanque de armazenamento, tem-se 22,7 horas para tratar o volume de meio necessário

para cada um dos dois biorreatores, portanto uma vazão de $17,58 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Na Tabela 42 são exibidas as quantidades de nutrientes, melão e utilidades utilizadas por um biorreator de $153,7 \text{ m}^3$ (relativo a uma produção anual de 2.000 toneladas de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão) durante uma batelada nas etapas de preparo e esterilização do substrato.

Tabela 42 - Quantidade de matérias-primas e utilidades utilizadas nos equipamentos de flotação e esterilização por reator por batelada.

	<i>Unidade</i>	<i>Tanque 1 Iniciar cultivo</i>	<i>Tanque 2 Pulsos</i>
Melão cítrico clarificado	m^3	86,4	222,0
Nutrientes (exceto ureia)	m^3	8,4	28,0
Água	m^3	54,4	-
Vapor (5 bar)	kg	2.320	3.885
TOTAL	m^3	149,2	253,91
Vapor (2,5 bar) - <u>utilidade</u>	kg	5.860	8.979
Ácido fosfórico	kg	39,47	101,51

Assim, partindo do volume das soluções de nutrientes necessário, determina-se a área do filtro de reciclo de células, apresentado na Tabela 43.

Tabela 43 – Características e condições de operação do sistema de reciclo de células.

Tempo de op./batelada	22	h
Volume de permeado	268,9	$\text{m}^3 \cdot \text{batelada}^{-1}$
Fluxo médio	0,045	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Vazão de permeado	12,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Vazão de reciclo	122,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Área de filtro	271,6	m^2

Na Tabela 44 são apresentados os resultados de fluxo de massa e energia para as operações unitárias de flotação e esterilização discutidas relativos ao chamado Tanque 1 (nutrientes para iniciar o cultivo).

Tabela 44 - Resultados dos fluxos de massa e energia das etapas de flotação do melaço cítrico e esterilização do mosto para utilização no início do cultivo.

	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Fração de vapor (-)</i>	<i>Vazão mássica (kg.h⁻¹)</i>
MELBRUTO	28,0	1,01	0,0	11.600,00
MELBRT-2	68,0	1,01	0,0	11.600,00
VAPOR	127,5	2,50	1,0	690,83
H2ORESFR	38,0	2,50	0,0	690,83
MELCLAR	68,0	1,01	0,0	10.150,00
MFLOTADO	68,0	1,01	0,0	1.450,00
NUTRIENT	28,0	1,01	0,0	7.410,00
MELNUTR1	48,8	1,01	0,0	17.560,00
MELNUTR2	100,2	1,01	0,025	17.560,00
VAP5BAR	151,9	5,00	1,0	273,58
MELNUTR3	120,0	3,00	0,0	153.600,00
MEIOEST	58,8	3,00	0,0	17.833,58

A esterilização dos biorreatores é realizada utilizando vapor a 1,2 bar. Determinou-se o tempo necessário para se atingir a temperatura de esterilização utilizando o método da capacitância global e a massa do reator foi considerada sendo a área superficial multiplicada pela espessura média. A mesma metodologia foi utilizada na determinação do consumo de vapor para a esterilização dos tanques de armazenamento dos nutrientes.

Por segurança, imaginou-se um acréscimo de 30% sobre a quantidade de vapor calculada. Na Tabela 45 encontram-se os resultados dos cálculos realizados para a esterilização de um tanque de 192,1 m³ (153,7 m³ de volume útil).

Tabela 45 - Consumo de vapor na esterilização dos biorreatores.

<i>Biorreator principal</i>		
Volume do reator	192,1	m ³
Diâmetro do tanque	4,50	m
Área troca térmica	128,97	m ²
Temperatura de assepsia (T _{asep.})	100	°C
Coefficiente de troca térmica (U)	850	W.m ⁻² .°C ⁻¹
Aquecimento da massa do reator		
Tempo de aquecimento	0,28	h
(Método da capacitância global)		
Energia necessária para atingir T _{asep.}	2.229	MJ
Consumo de vapor	994	kg
Vapor para preencher o reator	136	kg
Consumo de vapor total (reator principal)	1.130	kg
Determinação análoga para o pré-fermentador		
Pré fermentador (4,80 m ³ de volume total)	28	kg
TOTAL: 1.506	kg de vapor por batelada por conjunto de biorreator e pré-fermentador.	

B.2 - PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO, EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E SECAGEM DO P(3HB)

Nesta seção são abordadas as etapas que compõem o processo de extração, purificação e secagem do P(3HB) simulado no *software* Aspen. Na Figura 29, é apresentado o fluxograma do processo e, nas páginas seguintes são detalhadas e discutidas as operações unitárias envolvidas.

Os resultados de fluxo de massa e energia apresentados são referentes ao processo de fabricação de P(3-HB) utilizando o tratamento com homogeneizador com alta pressão e são relativos à produção anual de 2.000 toneladas de biopolímero.

A etapa de tratamento da biomassa não é apresentada na forma de bloco no fluxograma da Figura 29, porém precede a primeira etapa do fluxograma (CENTRIF). Da mesma maneira não são exibidos os blocos alusivos às bombas. Na simulação considerou-se que os tratamentos não produzem alteração na composição da biomassa contendo o biopolímero e nem em sua vazão mássica. Já as perdas relativas à capacidade de extração da alternativa de tratamento são consideradas na etapa de filtração a quente (FILTRAQ).

Conforme mencionado, a seguir as operações unitárias mostradas no fluxograma (Figura 29) são isoladas e detalhadas. Assim sendo, na Figura 30 é apresentado o fluxograma das etapas de centrifugação e secagem. O caldo cultivado que sofreu tratamento (CALDOFER) passa por uma centrífuga (CENTRIF) com a finalidade de concentrar a solução contendo células com biopolímero em seu interior. A fase sobrenadante, corrente denominada SOBREN, é enviada para a estação de tratamento de efluentes enquanto que o caldo concentrado (CALDOCON) é submetido a um fluxo de ar quente (ARQUENTE) a 140 °C no interior do secador (SECADOR), resultando em um fluxo de ar úmido (ARUMIDO) e uma corrente de células secas. Considerou-se que não há perdas de células e polímero no efluente líquido da centrífuga e nem perdas por arraste no ar de secagem. As demais condições operacionais consideradas são apresentadas na Tabela 46 e os resultados obtidos, na Tabela 47 e Tabela 49.

Figura 30 - Fluxograma da operação de concentração e secagem do caldo cultivado.

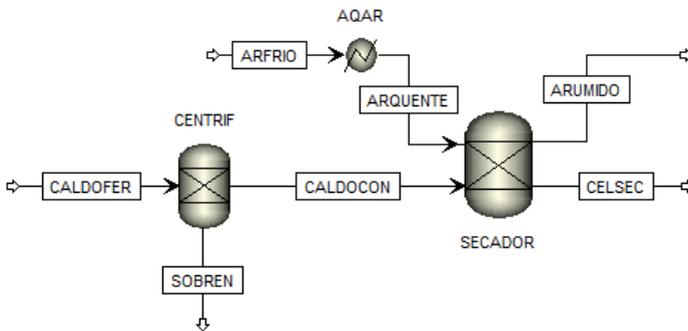


Tabela 46 - Condições de umidade das correntes efluentes das etapas de centrifugação e secagem que permanecem no processo.

	<i>Centrifuga</i>	<i>Secador</i>
Teor de umidade do efluente (base seca)	84%	0,9%

Tabela 47- Fluxo de massa da concentração do caldo cultivado.

Parâmetro ou Componente	Unidade	Correntes		
		CALDOFER	CALDOCON	SOBREN
Temperatura	°C	35,0	35,0	35,0
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	0,0	0,0	0,0
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	6.098,04	691,18	5.406,87
WATER		5.722,41	315,54	5.406,87
BIOM		117,20	117,20	
PHB		258,44	258,44	

A composição do ar de secagem utilizado na etapa de secagem é apresentada na Tabela 48. O conteúdo de água da corrente de ar úmido foi determinado a partir dos dados psicrométricos nas condições ensaiadas. Ar com a mesma composição é utilizado na secagem final do polímero (SECAGEM2).

Tabela 48 - Composição em fração mássica do ar de secagem.

Componente	Ar seco	Ar úmido
Água	0,019	0,035
Nitrogênio	0,753	0,740
Oxigênio	0,228	0,225

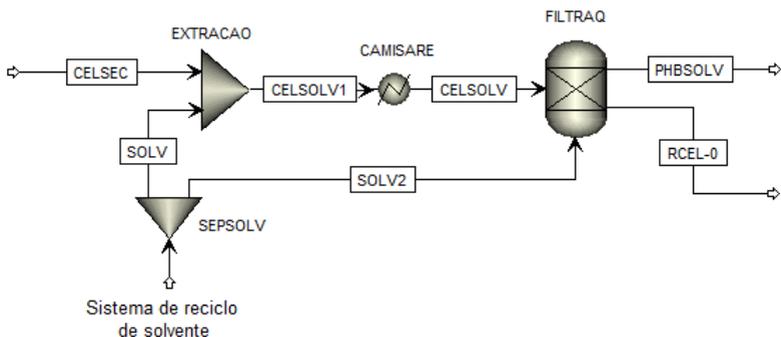
Tabela 49 - Fluxo de massa da etapa de secagem do caldo concentrado.

Parâmetro ou Componente	Unidade	Correntes			
		ARQUENTE	ARUMIDO	CALDOCON	CELSEC
Temperatura	°C	140,0	98,7	35,0	98,7
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	1,0	1,0	0,0	0,0
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	19.130,51	19.442,67	691,18	379,02
WATER		363,48	675,64	315,54	3,38
NITRO-01		14.401,45	14.401,45	0,00	0,00
OXYGE-01		4.365,58	4.365,58	0,00	0,00
BIOM		0,00	0,00	117,20	117,20
PHB		0,00	0,00	258,44	258,44

As operações unitárias subsequentes à secagem são esquematizadas na Figura 31. A massa de célula e biopolímero (CELSEC) são enviados para a seção de extração onde, em um tanque agitado e encamisado (representado pelos blocos EXTRACAO e

CAMISARE) é misturada com parte do solvente (SOLV) carbonato de propileno a alta temperatura proveniente da seção de reciclagem de solvente e água. É no tanque de extração onde ocorre a extração do biopolímero das células e solubilização no solvente. A partir dos dados experimentais de Quines (2015) o dimensionamento do reator de extração foi feito para que este apresentasse um tempo de retenção de 5 minutos no tratamento utilizando alta pressão e 45 minutos nos demais, tempos onde se obteve melhores resultados de extração. Além disso, essa operação deve ocorrer a 150 °C. A quantidade de solvente utilizada foi seguindo as recomendações de Quines (2015), ou seja, $105 \text{ g}_{\text{células}} \cdot \text{L}_{\text{solvente}}^{-1}$. Os resultados de fluxo de massa dessa etapa são apresentados na Tabela 52.

Figura 31 - Fluxograma do processo de extração e filtração a quente.



A corrente efluente do tanque de extração (CELSOLV), que contém solvente, P(3HB) e resíduos celulares, é submetida a uma filtração em filtro tipo pré-capa (FILTRAQ) com a finalidade de remover os resíduos celulares, os quais são lavados e enviados para a seção de eliminação de resíduos sólidos na corrente RCEL-0. Para o funcionamento adequado do filtro deve-se adicionar previamente o agente de filtração (terra diatomácea), feito por intermédio da corrente de solvente SOLV2. Não foi considerado o agente de filtração como um componente da simulação no *software* Aspen, porém a quantidade necessária e seu custo são contabilizados na análise econômica. A área de filtração e a dosagem de auxiliar de filtração foram determinadas utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 50, os valores encontrados são exibidos na Tabela 51.

Tabela 50 - Parâmetros operacionais do filtro de pratos tipo pré-capa..

Carga de lodo por m ² de filtro (base seca)	16,8	kg.m ⁻²
Dosagem de pré-capa (terra diatomácea)	1,0	kg.m ⁻²
Concentração da suspensão de auxiliar de filtração	0,1	kg.L ⁻¹ _{solv}
Carga de lodo e auxiliar de filtração por m ² de filtro (base seca)	17,8	kg.m ⁻²
Altura da torta final nas bandejas (máxima)	55	mm
Densidade da torta na bandeja (base úmida)	1380	kg.m ⁻³

Fonte: MANTELATTO, 2011

Tabela 51 - Dados operacionais do filtro de pratos tipo pré-capa na produção de 2.000 toneladas por ano de P(3HB) utilizando o tratamento a alta pressão.

Carga de lodo (biomassa + PHB não extraído)	122,9	kg.h ⁻¹
Tempo de operação	6	h
Unidades	4	
Área de filtração	20,71	m ²
Quantidade de auxiliar de filtração	3,45	kg.h ⁻¹

Para fins de simulação, considerou-se que as perdas de biopolímero relativas à deficiência na extração (vinculados ao valor de recuperação de cada tratamento) são consideradas apenas na etapa de filtração, ou seja, não ocorre perda de material polimérico em nenhuma outra operação do processo.

Tabela 52 - Fluxo de massa do processo de extração – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

Parâmetro ou Componente	Unidade	Correntes			
		CELSEC	SOLV	CELSOLV1	CELSOLV
Temperatura	°C	98,7	160	150	156,3
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	379,02	2.461,33	2.840,35	2.840,35
WATER		3,38	2,44	5,83	5,83
PROP		0,00	2.458,89	2.458,89	2.458,89
BIOM		117,20	0,00	117,20	117,20
PHB		258,44	0,00	258,44	258,44

Tabela 53 - Fluxo de massa do processo de filtração a quente – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

Parâmetro ou Componente	Unidade	Correntes			
		CELSOLV	SOLV2	PHBSOLV	RCEL-0
Temperatura	°C	150	160	150,3	150,3
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	2.840,35	69,04	2.680,82	228,57
WATER		5,83	0,07	5,89	0,00
PROP		2.458,89	68,97	2.422,17	105,68
BIOM		117,20	0,00	0,00	117,20
PHB		258,44	0,00	252,75	5,69

A partir de dados experimentais, obteve-se que a umidade em base seca da corrente RCEL-0 é de 86%. Devido à diminuta quantidade de água nas correntes de entrada na etapa de filtração (FILTRAQ), considerou-se que a umidade da corrente efluente de resíduos celulares é composta somente por carbonato de propileno (PROP).

Como observado na Tabela 53, perde-se uma quantidade considerável de solvente na corrente de resíduos celulares (RCEL-0). Em uma planta de grande capacidade essa perda representa um grande revés, uma vez que o custo de aquisição do carbonato de propileno é elevado. À vista disso, optou-se por realizar uma etapa de lavagem e filtração desses resíduos para recuperar parte do solvente. Essa operação é esquematizada na Figura 33.

A outra corrente que deixa o filtro prensa, PHBSOLV, é enviada para o reator agitado (PRECIPIT) onde, com adição de água a temperatura ambiente (H2O-P1), ocorre a separação do PHB do solvente mediante precipitação. O fluxograma dessa operação é apresentado na Figura 32. A quantidade de água utilizada foi na relação de $4 L_{\text{água}} \cdot L_{\text{solvente}}^{-1}$, e o reator foi dimensionado para que houvesse um tempo de retenção de 30 minutos, conforme estudos de Quines (2015).

Deve-se, então, isolar o biopolímero da solução aquosa. Essa operação se dá em um filtro prensa (FILTRAF) e ocorre a adição de água (H2O-P2) a fim de facilitar a separação. A corrente de PHB que deixa o filtro (PHBUMIDO) contém 86% de umidade em base seca e, conforme mencionado anteriormente, considerou-se que não há perdas de PHB nessa etapa. O efluente líquido, mistura de água com solvente (AGUASOLV) é enviado para a seção de recuperação de solvente e o polímero é seco em um secador (SECADOR2) utilizando ar quente a 150 °C. O polímero final obtido apresenta 0,9% de umidade em base

seca. Os resultados encontrados nessas operações são exibidos na Tabela 54, Tabela 55 e Tabela 56.

Figura 32 - Fluxograma das etapas de precipitação, filtração a frio e secagem final na produção de P(3HB).

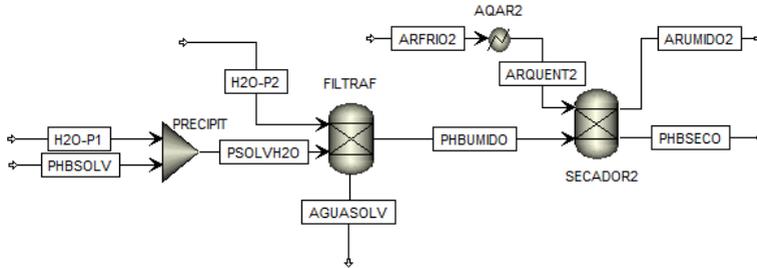


Tabela 54 - Fluxo de massa do processo de extração – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>		
		PHBSOLV	H2O-P1	PSOLVH2O
Temperatura	°C	150,30	28,00	40,30
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	2.680,82	9.816,00	12.496,83
WATER		5,89	9.682,80	9.688,70
PROP		2.422,17	133,20	2.555,37
PHB		252,75	0,00	252,75

Tabela 55 - Fluxo de massa do processo de filtração a frio em filtro prensa – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>			
		PSOLVH2O	H2O-P2	AGUASOLV	PHBUMIDO
Temperatura	°C	40,30	28,00	39,30	39,30
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	12.496,83	983,08	13.009,79	470,12
WATER		9.688,70	968,28	10.439,61	217,37
PROP		2.555,37	14,80	2.570,18	0,00
PHB		252,75	0,00	0,00	252,75

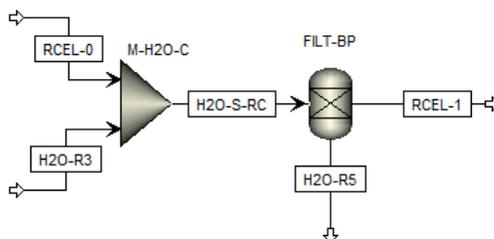
Tabela 56 - Fluxo de massa da secagem de PHB – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>				
		ARFRIO2	ARQUENT2	PHBUMIDO	PHBSECO	ARUMIDO2
Temperatura	°C	25,00	150,00	39,30	109,2	109,20
Pressão	bar	1,05	1,01	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	13.228,67	13.228,67	470,12	254,27	13.444,52
WATER		251,35	251,35	217,37	1,51	467,20
PROP		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NITRO-01		9.958,54	9.958,54	0,00	0,00	9.958,54
OXYGE-01		3.018,78	3.018,78	0,00	0,00	3.018,78
PHB		0,00	0,00	252,75	252,75	0,00

As correntes de água utilizadas na precipitação do biopolímero solubilizado e no processo de filtração em filtro prensa (H2O-P1 e H2O-P2) são provenientes da seção de recuperação de água e solvente. Como pode ser visto na Tabela 54 e na Tabela 55, essas correntes apresentam uma pequena fração de carbonato de propileno (PROP) em sua composição. Nos experimentos realizados por Quines (2015) foi utilizado água destilada nas etapas mencionadas, porém no presente estudo a quantidade de solvente existente nas correntes que retornam da seção de recuperação é pequena e, portanto, supõe-se não interferir significativamente nas operações unitárias de solubilização e filtração.

Conforme dito anteriormente, a corrente de resíduos celulares (RCEL-0) que deixa a operação de filtração a quente (FILTRAQ), deve ser lavada para recuperar parte do solvente. O fluxograma dessa etapa é apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Fluxograma do processo de lavagem das células para recuperação do solvente.



Os resíduos celulares são misturados com água proveniente do sistema de reciclo de solvente e água (H2O-R3) em um tanque agitado (M-H2O-C) e em seguida ocorre a separação sólido-líquido em um filtro prensa (FILT-BP). Essa operação tem o propósito de recuperar o solvente presente como umidade nas células, portanto a quantidade de água utilizada é muito além da necessária para solubilizar todo o solvente presente nos resíduos celulares. Os resultados de fluxo de massa dessas operações são apresentados na Tabela 57.

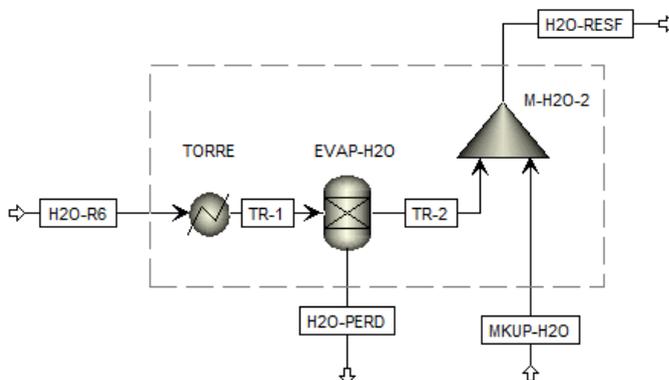
Tabela 57 - Fluxo de massa do processo de lavagem das células – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>				
		RCEL-0	H2O-R3	H2O-S-RC	H2O-R5	RCEL-1
Temperatura	°C	150,3	60,1	63,0	63,0	63,0
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	228,57	2.624,29	2.852,86	2.624,29	228,57
WATER		0,00	2.609,27	2.609,27	2.508,27	101,01
PROP		105,68	15,02	120,70	116,02	4,67
BIOM		117,20	0,00	117,20	0,00	117,20
PHB		5,69	0,00	5,69	0,00	5,69

Observa-se redução significativa na vazão de carbonato de propileno na corrente de resíduos celulares após lavagem e filtração. Inicialmente a corrente RCEL-0 apresentava $105,68 \text{ kg.h}^{-1}$ de solvente e após a lavagem apenas $4,67 \text{ kg.h}^{-1}$ (RCEL-1).

A corrente de água mais solvente (H2O-R5) que deixa o filtro (FILT-BP) é misturada novamente com a corrente de água (H2O-R2) proveniente do sistema de reciclo de solvente e água e procede para a torre de resfriamento para ser resfriada até a aproximadamente temperatura ambiente ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$). O fluxograma dessa etapa de resfriamento é apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Fluxograma da etapa de resfriamento da corrente de água reciclada.



Considerou-se uma perda de água de 5% na passagem pela torre de resfriamento. A água retirada do processo nos processos de secagem e na forma de umidade do biopolímero pronto é repostada logo após a passagem pela torre de resfriamento (MKUP-H2O). Supôs-se que os equipamentos são ideais e não há outras perdas além das mencionadas. Não foram feitos ensaios de extração utilizando água reaproveitada, desse modo, considerou-se que não houve prejuízos significativos à qualidade do processo de extração e purificação de PHB. Imaginou-se também a troca de toda água do sistema após 20 ciclos de recuperação. Os dados de fluxo de massa da torre de resfriamento são apresentados na Tabela 58.

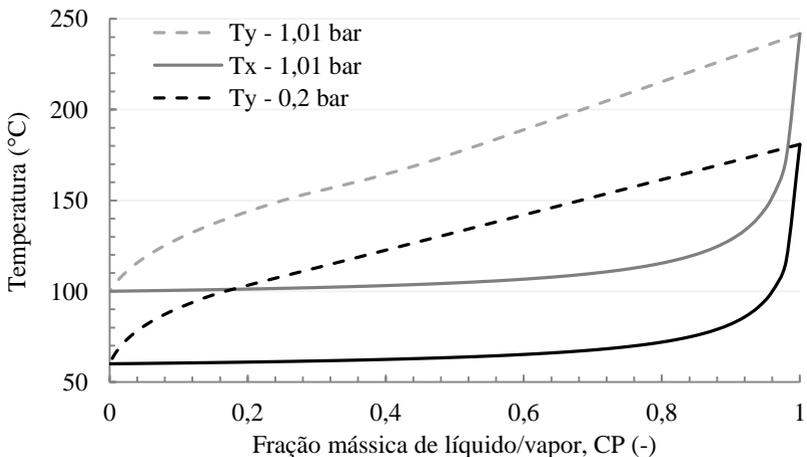
Tabela 58 - Fluxo de massa do processo de resfriamento da corrente de água reciclada – Processo que utiliza o tratamento da biomassa a alta pressão.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>					
		H2O-R6	TR-1	TR-2	H2O-PERD	MKUP-H2O	H2O-RESF
Temperatura	°C	60,8	28,0	28,0	28,0	25,0	27,8
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Fração de vapor	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	10.497,16	10.497,16	9.980,35	516,80	831,80	10.812,15
WATER		10.336,09	10.336,09	9.819,28	516,80	831,80	10.651,08
PROP		161,07	161,07	161,07	0,00	0,00	161,07

B.3 - PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE CARBONATO DE PROPILENO

Na Figura 36 é apresentado o fluxograma do processo de separação do sistema binário água-carbonato de propileno. A mistura de carbonato de propileno e água a ser separada é a corrente identificada como AGUASOLV, proveniente da etapa de filtração a frio. Essa corrente é separada utilizando um sistema de evaporadores de múltiplo efeito a pressão reduzida e uma coluna de destilação fracionada operando a pressão atmosférica. O benefício surtido do uso de mais de um efeito vem do uso da fase leve que deixa um efeito como fonte de energia para evaporação no próximo efeito, resultando na redução da quantidade de vapor utilizada. Já operando os evaporadores com pressão reduzida, diminui-se a temperatura de ebulição da mistura, facilitando assim a separação dos componentes, como pode ser visto na Figura 35. São utilizados cinco evaporadores trabalhando em diferentes pressões, os quais são identificados de acordo com o número do efeito, de EV-1 a EV-5. As pressões de operação desses equipamentos são apresentadas na Tabela 59.

Figura 35 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor (Txy) para o sistema carbonato de propileno-água nas pressões 0,2 bar e 1,01 bar. Eixo das abscissas referente à fração mássica do carbonato de propileno (CP)



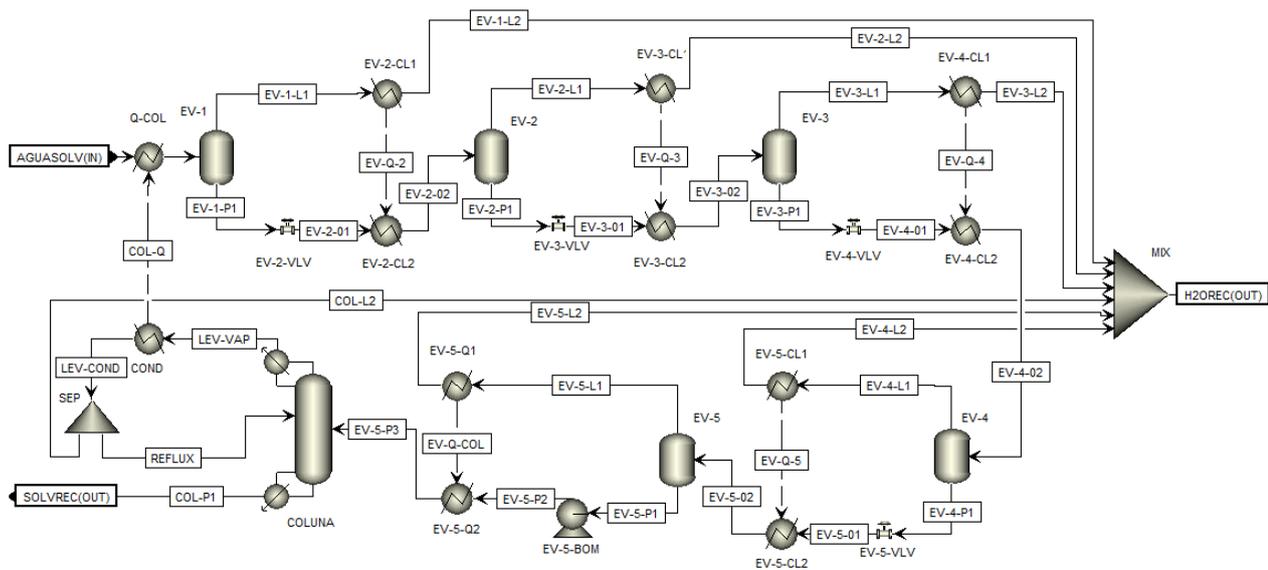
Fonte: Banco de dados do Aspen Plus.

A respeito das correntes que deixam os evaporadores tem-se que as correntes leves, denominadas “EV-#-L1”, onde o símbolo # representa o número do efeito, são ricas em água, enquanto que as pesadas, são ricas em carbonato de propileno e são chamadas de “EV-#-P1” onde, novamente, o símbolo # é relativo ao efeito do evaporador. A fase leve que deixa um efeito é inserida na calandra do próximo efeito, transferindo calor à fase pesada do efeito anterior, o qual agora está submetido a uma pressão menor. Desse modo, ocorre a evaporação principalmente de água, concentrando a solução no interior do evaporador em carbonato de propileno. A evolução da fração mássica de solvente na corrente pesada ao longo das operações de separação é apresentada na Figura 39.

Tabela 59- Pressão de operação dos evaporadores de múltiplo efeito e da coluna de destilação.

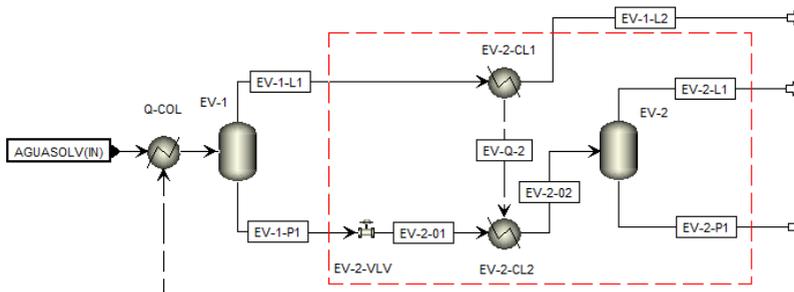
<i>Efeito</i>	<i>Pressão de operação (bar)</i>
1° (EV-1)	1,01
2° (EV-2)	0,80
3° (EV-3)	0,60
4° (EV-4)	0,31
5° (EV-5)	0,20
Coluna	1,01

Figura 36 - Fluxograma do processo de separação água-solvente em evaporadores de múltiplos efeitos e coluna de destilação.



Devido às limitações relacionadas às ferramentas específicas do *software* Aspen, cada evaporador foi representado por diversos blocos. Na Figura 37 os blocos que compõem um único efeito estão delimitados pela linha tracejada. Como exemplo é utilizado o segundo efeito dos evaporadores responsáveis pela separação da mistura.

Figura 37 - Representação esquemática de um efeito evaporativo utilizando as ferramentas disponíveis no Aspen.



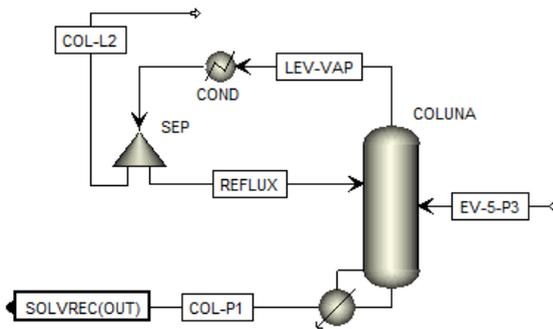
Na Figura 37, a válvula (EV-2-VLV) designa a mudança de pressão no interior do evaporador. Os blocos EV-2-CL1 e EV-2-CL2 representam a calandra do evaporador, enquanto que a corrente EV-Q-2 equivale à troca de energia térmica. É no bloco EV-2 onde se dá a separação de fases, resultando na corrente EV-2-L1, rica em água, e na corrente, EV-2-P1, rica em solvente. A corrente que deixa a calandra desse efeito (EV-1-L2) é misturada com as que deixam as calandras dos demais efeitos e após serem resfriadas, retornam ao processo de extração e purificação de P(3HB). A corrente rica em solvente passa através dos demais efeitos e segue para a coluna de destilação (COLUNA). São apresentados na Tabela 60 os resultados de fluxos de massa das correntes pesadas que deixam os evaporadores (EV-#-P1) e condições de operação dos evaporadores de múltiplo efeito.

Tabela 60 - Condições de operação dos evaporadores, composição da mistura e vazão mássica das correntes pesadas (EV-#-P1) que deixam os evaporadores.

<i>Efeito</i>	<i>1º</i>	<i>2º</i>	<i>3º</i>	<i>4º</i>	<i>5º</i>
Temperatura (°C)	101	95	87,5	72,3	63,6
Pressão (bar)	1,01	0,80	0,60	0,31	0,20
Fração mássica (-)					
WATER	0,780	0,750	0,705	0,630	0,497
PROP	0,220	0,250	0,295	0,370	0,503
Vazão mássica (kg.h ⁻¹)					
WATER	9.115,08	7.669,62	6.101,53	4.347,55	2.513,28
PROP	2.567,02	2.563,25	2.558,66	2.553,03	2.544,30
TOTAL	11.682,09	10.232,88	8.660,19	6.900,57	5.057,58

Na Figura 38 é apresentado o fluxograma da operação de destilação em coluna fracionada visando à separação da mistura solvente-água. A corrente a ter seus componentes separados (EV-5-P3) é alimentada no sétimo prato da coluna. A mistura é aquecida em um revededor do tipo Kettle com vapor a 35 bar. Utiliza-se vapor a elevada pressão para que a separação dos componentes seja satisfatória. Verifica-se no diagrama de equilíbrio líquido-vapor para a mistura água-carbonato de propileno (Figura 35) que para atingir elevada pureza de solvente (fração mássica de água tendendo a zero) deve-se elevar a temperatura do sistema próxima à temperatura de ebulição do carbonato de propileno (241,7 °C). A fase leve (LEV-VAP) deixa a coluna pelo topo (prato 1) a 105,8 °C na forma de vapor e passa pelo condensador (COND). O calor latente de condensação da fase leve da coluna (LEV-VAP) é transferido por meio da calandra do primeiro efeito do conjunto de evaporadores para a corrente AGUASOLV. Na Figura 36 essa transferência de calor é representada pela corrente COL-Q. Parte da corrente condensada retorna à coluna na forma de corrente de refluxo (REFLUX) e o restante se junta às demais correntes ricas em água que compõem a fase leve dos evaporadores e, após resfriamento, retornam ao processo.

Figura 38 - Fluxograma do processo de destilação para separação do solvente da água.



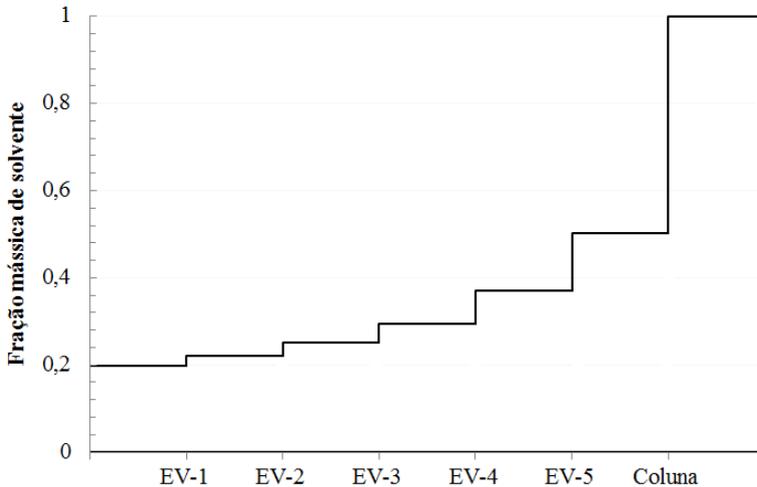
Os resultados de fluxo de massa e energia das correntes que compreendem a etapa destilação fracionada são apresentados na Tabela 61.

Tabela 61 - Fluxo de massa e energia das correntes que compõem a coluna de destilação (COLUNA) para separação do da mistura água-solvente (entrada: EV-5-P3, saída: COL-P1 e COL-L2).

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>				
		EV-5-P3	LEV-VAP	REFLUX	COL-L2	COL-P1
Temperatura	°C	110,6	105,8	100,1	100,1	234,2
Pressão	bar	1,01	1,01	1,01	1,013	1,01
Fração de vapor	-	0,528	1,000	0,000	0,000	< 0,001
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	5.057,58	2.575,50	30,55	2.544,95	2.512,63
WATER		2.513,28	2.540,91	30,14	2.510,77	2,51
PROP		2.544,30	34,59	0,41	34,18	2.510,12
Fração mássica	-					
WATER		0,50	0,99	0,99	0,99	0,001
PROP		0,50	0,01	0,01	0,01	0,999

Na Figura 39 é retratado o desenvolvimento da composição da mistura água-solvente em termos de fração mássica de solvente ao longo do processo de separação dessa mistura. É observado que a mistura entra no sistema contendo em torno de 20% em massa de carbonato de propileno (solvente) e ao passar pelos evaporadores (EV-1 a EV-5) tem sua composição alterada para aproximadamente 50% em massa de solvente. Após a passagem pela coluna de destilação essa composição é de 99,9% em solvente.

Figura 39- Evolução da fração mássica de carbonato de propileno (solvente) na corrente pesada (EV-#-P1) ao longo do processo de separação da mistura água-solvente.



A seguir, na Tabela 62 e Tabela 63, são apresentados os resultados de balanço de massa e energia, assim como os principais parâmetros do refeedor e condensador utilizados na coluna de destilação.

Tabela 62- Balanço de massa e energia e principais parâmetros do refeedor da coluna de destilação.

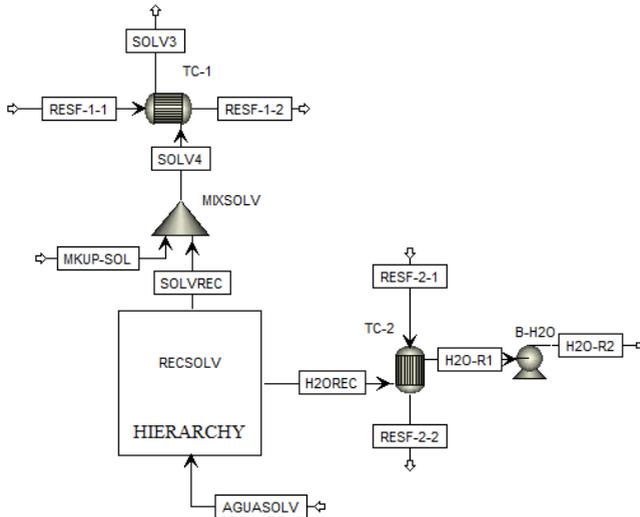
<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor</i>
Temperatura	°C	234,21
Taxa de transmissão de calor	kW	739,48
Taxa de fundo (<i>Bottoms rate</i>)	kg.h ⁻¹	2.512,63
Taxa de vaporização (<i>Boilup rate</i>)	kg.h ⁻¹	3.479,69
Razão de recirculação (<i>Boilup ratio</i>)	-	1,38
Área	m ²	146,0
Vazão de vapor saturado (35 bar)	kg.h ⁻¹	2.034,36
Eficiência na transferência de energia	%	75

Tabela 63 - Balanço de massa e energia e principais parâmetros do condensador da coluna de destilação

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor</i>
Temperatura	°C	106,63
Taxa de transmissão de calor	kW	-1.612,97
Taxa de destilação (<i>Distillate rate</i>)	kg.h ⁻¹	2.575,50
Taxa de refluxo (<i>Reflux rate</i>)	kg.h ⁻¹	41,54
Razão de refluxo	-	0,016

Após deixar a coluna de destilação, tanto a corrente rica em solvente quanto a rica em água se encontram a elevadas temperaturas e devem ser resfriadas para retornarem ao processo de extração e purificação de P(3HB). Na Figura 40 tem-se a representação esquemática das etapas de resfriamento das correntes que deixam o processo de separação da mistura água-solvente. Os atributos das correntes retratadas no fluxograma mencionado são dados na Tabela 64.

Figura 40 - Fluxograma do processo geral de reciclo de água e solvente.



A adição da quantidade de solvente que equivale à perda ao longo do processo de extração e purificação do P(3HB) (MKUP-SOL) é feita antes do resfriamento da corrente de solvente reciclado (SOLVREC), poupando água que seria utilizada no resfriamento (RESF-1-1). Como pode ser observado na Tabela 64, a corrente rica em água (H2OREC) se encontra a elevada temperatura e pressão reduzida, estando parcialmente na forma de vapor. Desse modo, após passar por um trocador de calor (TC-2) onde se dá a condensação dos vapores, essa corrente passa por uma bomba visando o aumento da pressão até condições atmosféricas.

O processo de separação de solvente da água apresenta desempenho satisfatório, obtendo uma corrente com 99,9% em massa de solvente e outra contendo 99,4% de água. Conforme mencionado anteriormente, consideraram-se os equipamentos e sistemas como ideias no sentido que não ocorrem perdas devidas à evaporação ou condensação. Assim, o único local onde ocorre perda de solvente é na corrente contendo os resíduos celulares (RCEL-1 -

Figura 29) onde o solvente deixa o sistema como umidade da massa celular. Tomando essas considerações, foi possível uma recuperação global de solvente de 99,82 %. Quines (2015) obteve 80% de recuperação do solvente e segundo esse autor “(...) dos 20% de carbonato de propileno não recuperado, 5 % é referente à perda de solvente na evaporação da água, 11% proveniente de perdas nas etapas de filtração e 4% de perdas por aderência do solvente nos resíduos celulares”.

Tabela 64 - Fluxo de massa da unidade de recuperação de solvente e água e correntes de make-up.

<i>Parâmetro ou Componente</i>	<i>Unidade</i>	<i>Correntes</i>				
		AGUASOLV	SOLVREC	H2OREC	MKUP-SOL	MKUP-H2O
Temperatura	°C	39,3	234,2	60,1	25,0	25,0
Pressão	bar	1,01	1,01	0,20	1,01	1,01
Fração de vapor	-	0	< 0,001	0,042	0	0
Vazão mássica	kg.h ⁻¹	13.009,79	2.512,63	10.497,16	17,74	831,80
WATER		10.439,61	2,51	10.437,10	0,00	831,80
PROP		2.570,18	2.510,12	60,06	17,74	0,00
Fração mássica	-					
WATER		0,802	1000 PPM	0,994	0,000	1,000
PROP		0,198	0,999	0,006	1,000	0,000

