

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

REGINALDO LEANDRO CUCHABA

DESENVOLVIMENTO DO PROJETO CONCEITUAL DE  
UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE  
POLI (ÁCIDO LÁTICO) A PARTIR DO GLICEROL

São Carlos - SP

**2022**

REGINALDO LEANDRO CUCHABA

DESENVOLVIMENTO DO PROJETO CONCEITUAL DE UM PROCESSO PARA A  
PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) A PARTIR DO GLICEROL

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos, para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Engenharia Química

Orientador: João Paulo Silva Queiroz

São Carlos - SP  
2022

## **BANCA EXAMINADORA**

Trabalho de Graduação apresentado no dia 12 de setembro de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Convidado: Prof. Dr. Antonio Carlos Luperni Horta, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Rodrigo Béttega, DEQ/UFSCar

## **AGRADECIMENTO**

Gostaria de iniciar a dedicatória agradecendo à minha família por todo apoio e suporte que me deram não só ao longo de todos os anos de graduação, mas em todas as ocasiões, incluindo os raros momentos ruins nos meus, até então, 25 anos de existência. Os agradecimentos especiais vão aos meus irmãos, Adan, Rosilene, Rosiane, Agnaldo e Ana Júlia, à minha mãe, Roseneide, e ao meu padrasto, Cláudio.

Gostaria de dedicar ainda meus sinceros agradecimentos a todos que me apoiaram ao longo do meu ciclo de graduação em Engenharia química pela UFSCar, sobretudo meus colegas de curso com os quais compartilhei grandes momentos e que me trouxeram grande desenvolvimento, tanto pessoal, quanto profissional. Sobretudo, agradeço, aos amigos mais próximos que fiz nessa jornada e que levarei comigo até onde a roda do tempo permitir, esses foram essencialmente importantes na motivação que me permitiram concluir o trabalho presente, assim como o foram em vários momentos decisivos dessa minha trajetória na UFSCar.

Agradeço à EQ Júnior, Empresa Júnior do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, que me suportou por mais de 2 anos e que, além de me proporcionar uma experiência acadêmica fantástica, me trouxe momentos e pessoas que guardarei com muito carinho.

Agradecimentos especiais vão ao meu professor orientador, João Paulo, que me orientou brilhantemente em momentos em que o desenvolvimento do trabalho estava bastante difícil.

E a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação, deixo o meu muito obrigado.

O maior bem do homem é uma mente inquieta.  
- ISAAC ASIMOV

## RESUMO

Por conta de todo o apelo relacionado ao desenvolvimento sustentável que a sociedade vem recebendo nos últimos anos, a busca por novas alternativas aos combustíveis fósseis vem ganhando bastante atenção, com isso, a produção do biodiesel tem aumentado muito, sobretudo no Brasil. Com esse aumento na produção de biocombustível, há também um aumento muito grande na produção de glicerina como subproduto e surge um novo desafio: encontrar alternativas para destino do glicerol que tornem a cadeia produtiva do biodiesel mais rentável e que seja capaz de absorver toda a produção do subproduto. Com isso, vários processos têm sido estudados e aprimorados para a transformação desse excesso de glicerol em produtos químicos de valor agregado maior, incluindo o ácido láctico. Tendo em vista que o ácido láctico é um material que está recebendo bastante foco nos últimos anos, devido à possibilidade de utilização na produção do biopolímero PLA, o presente trabalho entra com o objetivo de analisar as possibilidades de obtenção de poli(ácido láctico) a partir do subproduto do processo do biodiesel. Assim, o trabalho focou em estabelecer um processo conceitual de obtenção do PLA a partir do ácido láctico a partir de tecnologias já estudadas e disponíveis em trabalhos publicados. Foi desenvolvido um Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) preliminar para a opção definida de processo e, a partir dele, realizado um balanço de massa aproximado, para que pudesse ser utilizado nas estimativas de custo do projeto. Com os custos estimados a partir do desenvolvido, concluiu-se que o projeto proposto ainda não possui condições de viabilidade, sobretudo, por se tratar de uma tecnologia pouco amadurecida, o que justifica não possuir emprego industrial até o momento. As análises de custo realizadas, embora ainda em etapa bastante inicial de desenvolvimento, mostraram que as receitas obtidas com o projeto conceitual desenvolvido com capacidade produtiva de 1.800 toneladas de PLA por ano, forneceu custos com matérias-primas bastante altos, excedendo 75% do custo do produto. Além disso, a partir do custo de capital estimado, verificou-se que o lucro líquido necessário para se chegar a um retorno de investimento em um período de tempo atrativo, excede a capacidade de geração de receita do processo. No entanto, acredita-se que as tecnologias estudadas são bastante promissoras e podem trazer resultados mais favoráveis quando estiverem em um nível de desenvolvimento mais avançado.

**Palavras-Chave:** Biodiesel. Glicerina. Glicerol. Ácido Láctico. Poli(Ácido Láctico). Bioplásticos.

## ABSTRACT

Due the context related to the sustainable development that society has been receiving in recent years, the search for new alternatives to fossil fuels has been growing a lot of attention, which increases significantly the production of biodiesel, especially in Brazil. In this case, there is huge increase in the production of glycerin as a by-product, which challenges a new arise: find alternatives for the destination of glycerol that make the biodiesel production chain more profitable and capable of absorb the entire production of the by-product. As a result, several processes have been studied and improved for the transformation of this excess glycerol into chemical products of greater added value, including lactic acid. Considering that lactic acid is a material that has received a lot of focus in recent years, due to the possibility of use in the production of PLA biopolymer, this work focuses the analyzes of the possibilities of obtaining polylactic acid from the by-product of the biodiesel process. In face of that, the work focused on establishing a conceptual process for obtaining PLA from lactic acid using technologies already studied and available in published researches. A preliminary Process Flow Diagram (PFD) was developed for the defined process option, which results an approximate mass balance, so it could be used in the project cost estimates. With the estimated costs from the development, it was concluded that the proposed project still does not have feasibility conditions because it is a technology that has not yet matured, which justifies not having industrial employment so far. The cost analyzes carried out, although still in a very early stage of development, showed that the revenues obtained with the conceptual project developed with a production capacity of 1,800 tons of PLA per year, provided a large raw material cost, exceeding 75% of what It was supposed to be. In addition, from the estimated cost of capital, it was found that the net profit necessary to reach a return on investment in an attractive period of time exceeds the revenue generating capacity of the process. However, it is believed that the technologies studied are quite promising and can bring more favorable results when they are at a more advanced level of development.

Keyword: Biodiesel. Glycerin. Glycerol. Lactic Acid. Polylactic Acid. Bioplastics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de Transesterificação utilizando metanol.....	13
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel.....	14
Figura 3 – Evolução da produção de Biodiesel – 2011-2021.....	17
Figura 4 - Glicerina gerada na produção de biodiesel, segundo grandes regiões – 2011-2020. ...	19
Figura 5 - Principais setores industriais de utilização da glicerina.....	20
Figura 6 - Estrutura química do glicerol e suas possíveis ligações de hidrogênio.....	21
Figura 7 - Estruturas do L-, D- e DL-Ácidos Lático.....	22
Figura 8 - Esquema de produção de ácido lático em rota de síntese química usando alimentação de acetaldeído.....	24
Figura 9 - Reação bioquímica de produção de ácido lático a partir da glicose.....	25
Figura 10 - Fluxograma produtivo de LA generalizado.....	26
Figura 11 - Estrutura Química das diferentes formas enantioméricas do PLA.....	37
Figura 12 - Vias de reação para a produção de poli(ácido lático) a partir de ácido lático.....	40
Figura 13 - Reação de condensação para produção de PLA.....	41
Figura 14 - Etapas de produção do PLA via ROP.....	43
Figura 15 - Principais resinas consumidas no Brasil em 2020.....	47
Figura 16 - Participação regional na capacidade produtiva mundial de bioplásticos.....	48
Figura 17 - Mercado mundial de PLA por segmento.....	50
Figura 18 - Histórico de dados de importação para o PLA (Valor FOB e Quilograma Líquido) de 2010 à 2022.....	51
Figura 19 - Ferramenta para estimativa de coeficientes gerais de Troca de Calor.....	75
Figura 20 - Esquema representativo do processo de produção de ácido lático a partir de glicerol.....	78
Figura 21 - Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) para produção de PLA a partir de ácido lático.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Histórico do percentual obrigatório de biodiesel em mistura ao diesel fóssil.....	16
Tabela 2 - Propriedades do Glicerol.....	18
Tabela 3 - Valores médios e variações observadas no pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel no Brasil.....	19
Tabela 4 - Produção de Ácido Lático com diferentes resíduos agroindustriais. ....	28
Tabela 5 - Rendimentos de LA e conversão de glicerina após reações hidrotérmicas com diferentes hidróxidos como catalisador. ....	29
Tabela 6 - Processos Catalíticos de Produção de LA usando catalisadores heterogêneos. ....	32
Tabela 7 - Propriedades mecânicas de PLA e PDLLA com diferentes pesos moleculares.....	38
Tabela 8 - Diferentes catalisadores usados para produção de PLA.....	44
Tabela 9 - Critérios de avaliação para possíveis rotas de reação para produção de PLA. ....	45
Tabela 10 - Capacidade produtiva e localização das principais plantas produtoras de PLA. ....	50
Tabela 11 - Fatores Típicos para Estimativa do Custo de Capital Fixo do Projeto.....	55
Tabela 12 - Guia para a estimativa de custos de manutenção e reparo de processos.....	58
Tabela 13 - Código e Nomenclatura Comum do Mercosul de algumas matérias-primas do trabalho.....	69
Tabela 14 - Equipamentos do processo produtivo de LA a partir do glicerol considerados no estudo de custo. ....	72
Tabela 15 - Lista de equipamentos do processo produtivo de PLA via ROP considerados no estudo de custo. ....	76
Tabela 16 - Balanço material do processo de produção de Poli(Ácido Lático) a partir do glicerol. ....	87
Tabela 17 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do glicerol à LA.....	89
Tabela 18 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do glicerol à LA corrigidos.....	89
Tabela 19 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do LA à PLA.....	90
Tabela 20 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do LA à PLA corrigidos.....	91
Tabela 21 – Estimativa do custo de capital fixo utilizando fatores típicos sobre o custo com equipamentos.....	92
Tabela 22 - Custos estimados anuais com matérias-primas e insumos.....	93
Tabela 23 - Estimativa dos custos com mão-de-obra operacional, supervisão e sobrecarga salarial.....	94
Tabela 24 - Estimativa dos custos com manutenção.....	94
Tabela 25 - Cálculo do lucro bruto da planta desenvolvida.....	95
Tabela 26 - Custos de matérias-primas pré-pandemia e em anos posteriores.....	97
Tabela 27 - Análise do lucro líquido necessário para obtenção do retorno (payback) de investimento em vários períodos.....	98

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

Abrelpe – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

Abiove – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

BAL – Bactérias de Ácido Lático

BCB – Banco Central do Brasil

CAPEX – *Capital Expenditure*

Cepea – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

COMEXSTAT - Estatísticas Comércio Exterior

ISBL – *Inside Battery Limits*

ROP – Polimerização por Abertura de Anel

LA – Ácido Lático

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

MME – Ministério de Minas e Energia

NCM – Nomenclatura Comum do Mercosul

OPEX - *Operational Expenditure*

OSBL – *Outside Battery Limits*

PLA – Poli(ácido lático)

PDLA – D- Poli(ácido lático)

PLLA – L- Poli(ácido lático)

PDLLA – DL- Poli(ácido lático)

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>13</b>
<b>2.1. O Biodiesel</b>	<b>13</b>
<b>2.2. Glicerol</b>	<b>17</b>
<b>2.3. Ácido Lático</b>	<b>22</b>
<b>2.4. Produção de Ácido lático a partir do glicerol</b>	<b>28</b>
2.4.1. Processos de Conversão Catalítica	29
2.4.2. Métodos fermentativos.	33
<b>2.5. O Poli(ácido lático)</b>	<b>35</b>
2.5.1. Propriedades do PLA	37
2.5.2. Síntese do PLA	39
2.5.3. Aplicações do PLA	45
2.5.4. Mercado de Bioplásticos e do PLA	47
<b>2.6. Avaliação econômica em Design de Processos</b>	<b>52</b>
2.6.1. Estimativas de custo	52
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>62</b>
<b>3.1. Escolha das características do processo</b>	<b>63</b>
<b>3.2. Balanço material</b>	<b>66</b>
<b>3.3. Avaliação econômica</b>	<b>66</b>
<b>3.4. Estimativas de Custos</b>	<b>67</b>
3.4.1. Custos de Capital (CAPEX)	68
3.4.2. Custos Operacionais (OPEX)	68
<b>3.5. Custo dos equipamentos</b>	<b>71</b>
3.5.1. Produção de Ácido Lático a partir da Glicerina	72
3.5.2. Produção do PDLLA	75
3.5.3. Correção para o ano de projeto	76
3.5.4. Correção para a localização do projeto	77
<b>3.6. Receitas e Capital de Giro</b>	<b>77</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>78</b>
<b>4.1. Escolha das características do processo</b>	<b>78</b>
<b>4.2. Capacidade de produção</b>	<b>79</b>
<b>4.3. Desenvolvimento de fluxograma de processo</b>	<b>80</b>
4.3.1. Produção do LA	82
4.3.2. Produção do PDLLA	83
<b>4.4. Balanço material</b>	<b>86</b>
<b>4.5. Estimativas de custos</b>	<b>88</b>
4.5.1. Custos de Capital	88
4.5.2. Custos operacionais	92
<b>4.6. Avaliação econômica e discussões</b>	<b>95</b>
<b>5. CONCLUSÃO</b>	<b>100</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>102</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a força que a questão do desenvolvimento sustentável da sociedade vem recebendo nos últimos anos, a busca por novas alternativas aos combustíveis fósseis (dos quais a sociedade atual ainda é bastante dependente) vem sendo uma das grandes prioridades e, com isso, a produção do biodiesel tem aumentado drasticamente. E é, de fato, esperado que esse produto ganhe força pois, além de ser um solucionador de problemas trazido pelos derivados de petróleo, no Brasil, um país bastante forte no quesito agrário, há uma quantidade enorme de espécies vegetais que podem ser utilizadas para a fabricação desse biocombustível. Contudo, o processo produtivo do biodiesel produz também uma enorme quantidade de glicerol como subproduto (aproximadamente 10% em peso da produção) e isso traz mais um desafio à busca por sair da dependência dos combustíveis fósseis: encontrar alternativas para destino do glicerol que tornem a cadeia produtiva do biodiesel mais rentável e que seja capaz de absorver toda a produção do subproduto, principalmente por conta de a tendência dessa produção ser cada vez maior (D'AUREA, 2010; RAMOS et al., 2017).

Neste contexto, vários processos têm sido estudados para a transformação desse excesso de glicerol em produtos químicos de valor agregado maior. Dentro dessa temática, as pesquisas voltadas para transformação do glicerol em ácido láctico (LA) ganham bastante destaque por conta de vários aspectos, dentre eles, tem-se o fato relacionado ao seu alto valor e sua ampla possibilidade de aplicação industrial (SOUZA, 2018). O ácido láctico é o ácido carboxílico mais amplamente encontrado na natureza e tem uso principalmente na indústria alimentícia e na indústria química, uma vez que é utilizado na produção de diversos compostos, como ácido acrílico, ácido propanoico, acetaldeído, etc., mas, recentemente, vem sendo utilizado para a produção de biopolímero - o poli (ácido láctico) ou PLA - que tem um crescimento acentuado na produção de embalagens biodegradáveis (SERRANO-RUIZ, 2011). Este último destino, a produção de bioplásticos, ganha uma força enorme devido ao consumo exacerbado de polímeros de origem petroquímica na atualidade e que vem causando diversos impactos ambientais (BRITO et al., 2011).

Essa substituição dos polímeros tradicionais por polímeros biodegradáveis vem atraindo grande atenção como uma alternativa para a redução desses impactos. A utilização do PLA e de outros polímeros produzidos com base biológica, está se provando uma alternativa viável para substituição dos plásticos de base petroquímica para muitas aplicações, tendo um enorme potencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis (DRUMRIGHT et al., 2000; BABU et al.,

2013). O Poli(Ácido Lático) toma a frente nesse avanço dos biopolímeros pois, além de ser biobaseado, isto é, derivado de recursos renováveis, é biodegradável, tendo a capacidade de degradar em condições de compostagem industrial (VIEIRA, 2021).

Embora a tecnologia de produção de PLA em cenário nacional ainda não tenha conseguido espaço, sobretudo por conta da baixa demanda atual de PLA no Brasil e por se tratar de uma base tecnológica ainda não perfeitamente madura, o aprofundamento e busca por formas de se trabalhar o tema torna-se uma atividade bastante interessante e que pode trazer resultados importantes e perspectivas de novos caminhos a serem trilhados (PACHECO e BARCELLOS, 2021).

Dessa forma, este trabalho entra com o objetivo de avaliar a viabilidade técnico-econômica de produção de PLA no contexto brasileiro a partir do glicerol, um subproduto da produção de biodiesel. O glicerol foi escolhido como matéria-prima por conta do grande potencial do uso em processos fermentativos e de transformação química, bem como pela possibilidade de agregação de valor e extensão da cadeia produtiva do biodiesel a partir da utilização de um subproduto de menor valor agregado, além de já existirem estudos diversos comprovando a possibilidade de transformação desse em ácido lático, embora não tão voltados à indústria. Além disso, no Brasil existem diversas espécies vegetais que podem ser utilizadas para a fabricação de biodiesel, conferindo ao país um enorme potencial energético renovável, e um dos principais obstáculos é justamente o enfrentamento de um excedente crescente de produção de glicerol como subproduto.

Visto isso, esse trabalho tem por objetivo principal definir conceitualmente um processo produtivo de poli(ácido lático) a partir da matéria-prima proposta e avaliar as condições técnicas e econômicas de instalação e operação de uma planta industrial para produção no Brasil. A partir disso, outros objetivos específicos se fazem presentes:

- Definir uma escala e rota tecnológica que fazem sentido no caso brasileiro e no nível de desenvolvimento atual de tecnologia para o proposto;
- Estimar o mercado para o PLA e expectativas de crescimento do mercado de biodiesel;
- Realizar estimativas de custos do processo em escala industrial, desde consumo de matérias-primas e custos com equipamentos de processo, e demais relacionados.

A metodologia aplicada no trabalho consistiu de um estudo dos aspectos técnicos e econômicos, baseando-se na compreensão da tecnologia disponível para produção de ácido lático a partir do glicerol nas condições desejadas e na projeção de estimativas de custos e receitas para o proposto.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

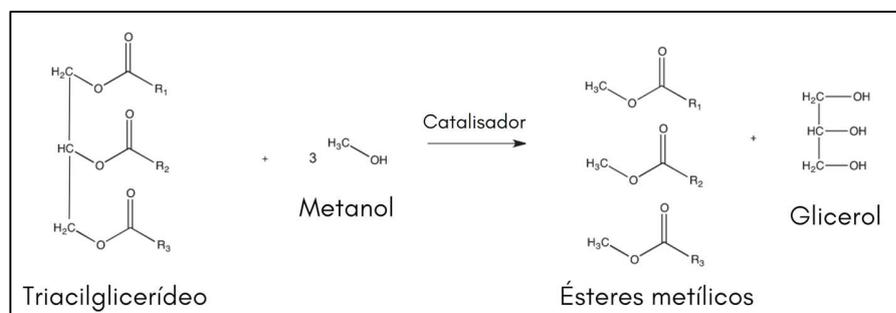
### 2.1. O Biodiesel

Definindo, de acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, o biodiesel é entendido como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (ANP, 2020; BRASIL, 2005).

Diversos processos de obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais são conhecidos, sendo que a primeira saída encontrada foi a utilização direta dos óleos vegetais nos motores a diesel, no entanto, esses óleos, por possuírem viscosidades maiores que as apresentadas pelo diesel comercial, aliada à sua composição ácida e teor de ácidos graxos livres, apresentavam vários problemas. Assim, diferentes métodos foram estudados e desenvolvidos para reduzir a viscosidade desses óleos, como: a diluição, micro-emulsificação, o craqueamento térmico e a transesterificação. No entanto, somente a reação de transesterificação leva aos produtos conhecidamente denominados como biodiesel, isto é, ésteres de óleos e gorduras (SARIN, 2012; KNOTHE, VAN GERPEN e KRAHL, 2005; PINHO e TEIXEIRA, 2015).

Têm-se que o meio de obtenção do biodiesel mais utilizado atualmente é através da reação de transesterificação de triglicerídios, que envolve uma sequência de três reações reversíveis que converte os triglicerídeos em glicerol e três moléculas de éster (biodiesel), como visto na Figura 1 (SARIN, 2012; SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

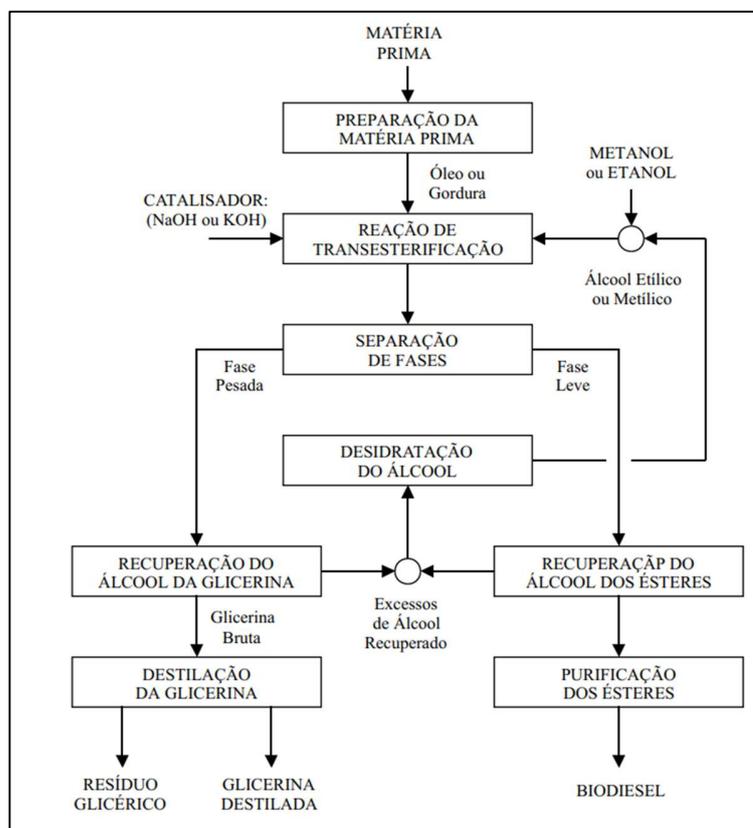
Figura 1 - Reação de Transesterificação utilizando metanol.



FONTE: adaptado de SARIN (2012).

Em relação às matérias-primas para produção do biodiesel, estas, convencionalmente, podem ser classificadas em três grupos majoritários, comumente divididos em gerações: óleos comestíveis (Primeira geração); óleos não-comestíveis (Segunda geração); e por fim, gorduras e materiais residuais ou de descarte, além de microalgas (Terceira geração) (RAMOS, 2017; SINGH et al., 2020; PARENTE, 2003). E, quanto às etapas de processamento, partindo de uma dessas matérias-primas graxas, o processo de produção do biodiesel mais comum contempla as etapas operacionais mostradas no fluxograma da Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel.



FONTE: PARENTE (2003).

Como visto na Figura 2, o processo se inicia com a preparação da matéria-prima e, em seguida, tem-se a etapa em que ocorre a reação de transesterificação, sendo o estágio em que de fato há a conversão do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que compõem o biodiesel. As reações, comumente, acontecem na presença de baixas quantidades de um catalisador, o qual pode ser empregado o hidróxido de sódio (NaOH) ou potássio (KOH), sendo

a diferença entre eles quanto aos resultados na reação muito pequena. No Brasil o hidróxido de sódio é muito mais barato que o de potássio, por isso, normalmente, o primeiro tem utilização preferível. Já quanto ao álcool utilizado, sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol. No entanto, em cenário nacional, o enfoque maior é dado à produção de biodiesel pela rota etílica devido à grande produção de etanol em todo território nacional. Em todo o restante do mundo o biodiesel tem sido obtido, predominantemente, via metanol (PARENTE, 2003; NOGUEIRA, 2018).

Após essa reação de transesterificação, o produto final é constituído de duas fases, passíveis de serem separadas por processos de decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta com outras impurezas de processo como álcool, água, e impurezas ligadas à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, a depender do álcool utilizado, também com impurezas de processo. Ambas as correntes são encaminhadas à processos de purificação, normalmente (PARENTE, 2003).

Uma maior preocupação e incentivo por soluções renováveis alternativas aos derivados fósseis ganharam força sobretudo após a crise do petróleo ocorrida nos anos 70 e por conta da crescente preocupação com as mudanças climáticas nas últimas décadas do século XX. E, depois de vários avanços e recuos da busca por alçar o biodiesel na matriz energética brasileira, em 2004, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) pelo Governo Federal, surgindo com o intuito de viabilizar a produção e o uso do biodiesel no país, com foco na competitividade, na qualidade do biocombustível produzido, na segurança de seu fornecimento, na diversificação das matérias-primas e, sobretudo, na inclusão social de agricultores familiares (MDA, 2011; RAMOS et al 2011).

A partir da clara evolução com o PNPB, o biodiesel foi galgando cada vez mais espaço na matriz energética brasileira. A adição do biodiesel ao diesel iniciou em 2004, experimentalmente, e passou a ser voluntária entre 2005 e 2007 em 2%. Só em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) até que o percentual chegasse em 13% em março de 2021, como visto na Tabela 1 (ANP, 2020; MDA, 2011; RAMOS et al., 2011):

*Tabela 1 - Histórico do percentual obrigatório de biodiesel em mistura ao diesel fóssil.*

<b>Adoção do Percentual</b>	<b>Percentual de biodiesel (v/v)</b>	<b>Adoção do Percentual</b>	<b>Percentual de biodiesel (v/v)</b>
2005	2% (facultativo)	março, 2019	11%
janeiro, 2008	2%	março, 2020	12%
julho, 2008	3%	setembro, 2020	10%
julho, 2009	4%	novembro, 2020	11%
janeiro, 2010	5%	janeiro, 2021	12%
agosto, 2014	6%	março, 2021	13%
novembro, 2014	7%	abril, 2021	10%
março, 2017	8%	agosto, 2021	12%
março, 2018	10%	outubro, 2021	10%

*FONTE: adaptado de ANP (2020) e ANP (2021).*

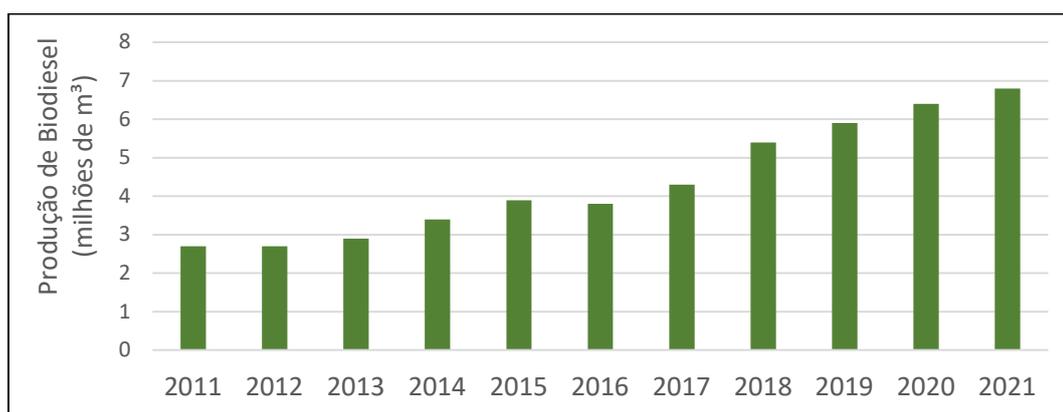
Como visto, a proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 12% a partir de março de 2020. Contudo, ao longo de 2020, como medida preventiva da ANP para a garantia do abastecimento do mercado interno, o percentual de mistura variou para 10% em setembro e voltou a subir para 11% em novembro. No início de 2021 o teor chegou a subir a 13%, em março, porém, em abril do mesmo ano, essa porcentagem passou a 10% e, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), a redução foi necessária para reduzir o impacto da inflação no preço do diesel na economia. Ainda, segundo o MME, o CNPE decidiu pela manutenção do teor de 10% de biodiesel no diesel que vinha do ano de 2021 para todo o ano de 2022, justificando novamente como medidas para a contenção do preço do diesel (MME, 2022a; MACHADO, 2021; CANAL RURAL, 2021; BRASIL, 2020a).

Devido, principalmente, à disponibilidade de recursos agrícolas, o Brasil tem grandes condições de se tornar um grande produtor de biodiesel, já possuindo grande potencial na produção de biomassa para fins energéticos (DELATORRE, 2011). No país, a partir de dados do Painel Dinâmico desenvolvido pela ANP sobre as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, aproximadamente 67% do total do biocombustível produzido no primeiro trimestre de 2022 era proveniente de óleo de soja e 7,9% de gordura bovina, sendo o restante composto por outros materiais graxos. (ANP, 2022)

Em se tratando do cenário global a respeito do biodiesel, a produção quase dobrou entre 2011 e 2021, atingindo 45 bilhões de litros. Nesse cenário, o Brasil tem papel de destaque, estando como o segundo maior produtor mundial, apresentando um aumento na produção em um fator de 2,5 desde 2011, atingindo, em 2021, 6,8 bilhões de litros de biodiesel. O país fica atrás apenas da

Indonésia, atual líder mundial em produção de biodiesel, com mais de 8 bilhões de litros em 2021, correspondendo a 18% do total global (RENEWABLES 2022 GLOBAL STATUS REPORT, 2022). A seguir, encontra-se um histórico da evolução da produção de biodiesel desde 2011 até 2021 (Figura 3):

*Figura 3 – Evolução da produção de Biodiesel – 2011-2021.*



*FONTE: adaptado de ANP (2022a) e RENEWABLES 2022 GLOBAL STATUS REPORT (2022).*

Atualmente, o Brasil conta com 57 instalações autorizadas para a produção de biodiesel, sendo 33 na região Centro-Oeste, 13 no Sul, 6 no Sudeste, 5 no Nordeste e nenhuma na região Norte, sendo que as regiões Centro-Oeste e Sul juntas foram responsáveis por 87,0% de toda a produção nacional de biodiesel em 2021 (ANP, 2022).

A partir de estimativas feitas pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) em conjunto à Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), o PIB brasileiro da fabricação de biodiesel teria alcançado R\$ 10,5 bilhões em 2021, o que representa aproximadamente 2% de toda a agroindústria brasileira (CEPEA/ABIOVE, 2022).

## **2.2. Glicerol**

O nome “glicerina” é dado a produtos comerciais que possuem ao menos 95% em massa de glicerol. Algumas propriedades físico-químicas do composto se apresentam na Tabela 2. No geral, em sua forma tratada, se dá como um líquido polar, viscoso e transparente à temperatura ambiente, solúvel em água e meios polares e insolúvel em hidrocarbonetos e outros meios não polares (MOTA et al., 2017; MARCHIORE et al., 2016).

Tabela 2 - Propriedades do Glicerol.

<b>Fórmula Molecular</b>	$C_3H_5(OH)_3$
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	92
<b>Ponto de Fusão(°C)</b>	17,8
<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	290
<b>Viscosidade (Pa s<sup>-1</sup>)</b>	1,5
<b>Pressão de Vapor à 20°C (mmHg)</b>	< 1
<b>Densidade à 20°C (g mL<sup>-1</sup>)</b>	1.261
<b>Ponto de Ignição (°C)</b>	160 (em copo fechado)
<b>Resíduo na ignição (wt%)</b>	< 0,01
<b>Calor de Fusão em 18,07°C (cal g<sup>-1</sup>)</b>	47,49
<b>Temperatura da Auto-Ignição (°C)</b>	400
<b>Temperatura Crítica (°C)</b>	492,2
<b>Pressão Crítica (atm)</b>	42,5
<b>Tensão Superficial (N m<sup>-1</sup>)</b>	64.000
<b>Calor Específico (cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>)</b>	0,579
<b>Calor de Combustão (kcal mol<sup>-1</sup>)</b>	397
<b>Constante Dielétrica (25°C)</b>	44,4
<b>Momento Dipolar (Debye)</b>	2,7

*FONTE: adaptado de MOTA et al. (2017).*

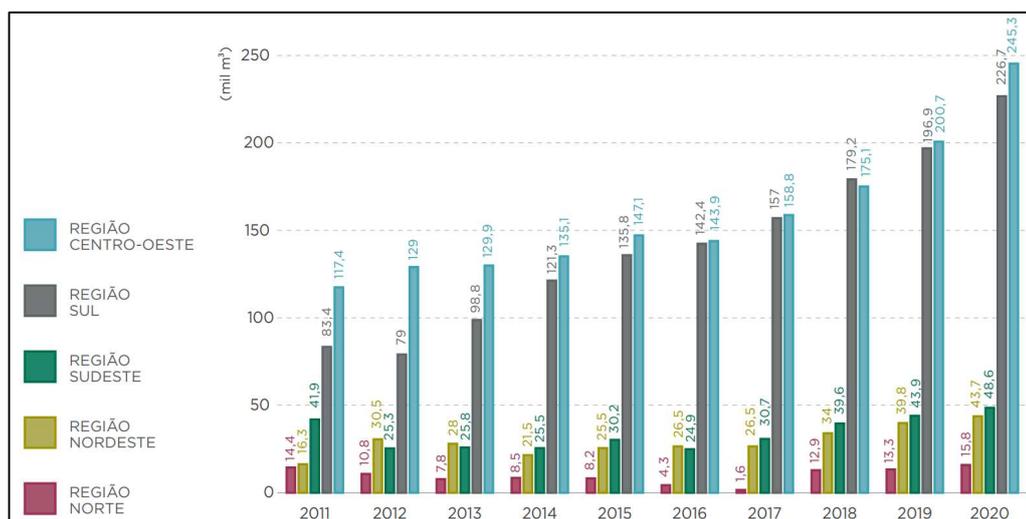
Diversos tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente, e essas diferem, sobretudo, quanto ao conteúdo de glicerol e outras características como: cor, odor e impurezas. As variedades desse produto têm destino em vários segmentos industriais, entre eles a indústria química, farmacêutica, de cosméticos, alimentícia e outras. Normalmente, há quatro tipos de glicerina que podem ser diferenciados (MENESES, 2017; MARCHIORE et al., 2016):

- Glicerina Bruta – Produto resultante do processo do biodiesel, contendo muitas impurezas como catalisador residual, etanol ou metanol, água, ácido graxos e sabões;
- Glicerina Loira – Consiste do produto obtido da glicerina bruta após receber tratamento ácido, seguido de remoção dos ácidos graxos. Esse tipo possui de 75 a 85% de glicerol, sendo o restante composto de sais, água e traços de etanol ou metanol;
- Glicerina com grau farmacêutico – Obtida a partir da glicerina loira após essa ser bidestilada a vácuo e tratada com absorventes, possuindo mais de 99% de pureza;
- Glicerina com grau alimentício – Esta é completamente isenta de álcool, podendo ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras.

Em 2020, segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021, publicado pela ANP, foram gerados 580,1 mil m<sup>3</sup> de glicerina bruta como

subproduto da produção de biodiesel. O histórico de produção de glicerina entre 2011 e 2020 nas grandes regiões pode ser vislumbrado no gráfico a seguir (Figura 4) (ANP, 2022a):

Figura 4 - Glicerina gerada na produção de biodiesel, segundo grandes regiões – 2011-2020.



FONTE: ANP (2022a).

Quanto à composição média da glicerina fabricada em cenário nacional, o trabalho de Oliveira et al. (2013) analisou 41 amostras de glicerina coletadas em 16 indústrias localizadas nas principais regiões produtoras do país. As amostras foram coletadas antes da glicerina ser direcionada para os tanques de estocagem e foram coletadas informações referentes às matérias-primas utilizadas nas usinas. O resultado do estudo para a composição química das amostras de glicerina, independentemente de sua origem, é apresentado na Tabela 3. (OLIVEIRA et al., 2013).

Tabela 3 - Valores médios e variações observadas no pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel no Brasil.

Parâmetro	Média	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0,0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g/kg)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg/kg)	541,0	17,0	2111,0
Cálcio (mg/kg)	36,2	0,0	153,0
pH	7,2	2,3	12,7

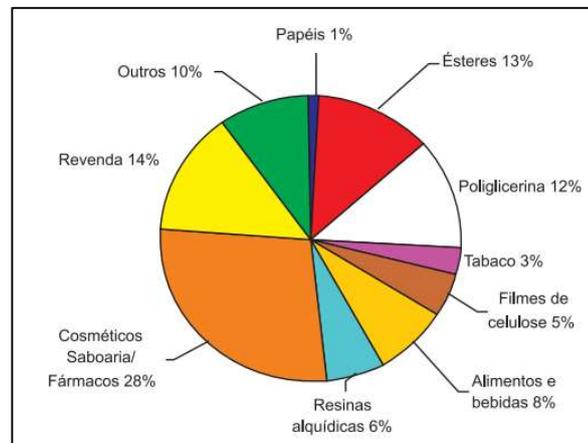
FONTE: OLIVEIRA et al. (2013).

Por conta do aumento na produção de biodiesel ocorreu uma elevação bastante expressiva da disponibilidade de glicerina no mercado ao longo dos últimos anos e isso gera um grande excedente, de forma que, por sua oferta acabar sendo maior do que a demanda, há uma queda significativa nos preços deste produto (RODRIGUES, 2016). Embora, com a pandemia recente de COVID-19, a demanda e preço da glicerina tenham disparado devido ao seu potencial uso como agente umectante no álcool em gel. (ALMEIDA, 2021). Com isso, uma alternativa viável para o excedente de glicerina é a exportação, que vem crescendo desde 2013, sendo que em 2022, até o mês de julho, 79 mil toneladas foram exportadas na sua forma purificada e 187 mil na sua forma bruta. A China é dada como o maior destino para esse produto, sendo a ela destinada 79% da glicerina bruta e 66% do glicerol (BRASIL 2020a; MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL, 2022).

Embora a exportação do excedente produzido esteja sendo uma saída para o Brasil, para se evitar futuros problemas advindos da acumulação de glicerol e proporcionar à produção de biodiesel maior possibilidade de crescimento, se faz necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol gerado neste processo (PEITER et al., 2016).

Por ser um composto dado como não tóxico e sem cor ou odor, o glicerol tem uma ampla aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, alimentícias, etc. A Figura 5 apresenta uma distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina (PEITER et al., 2016; MOTA et al.; 2009):

*Figura 5 - Principais setores industriais de utilização da glicerina.*

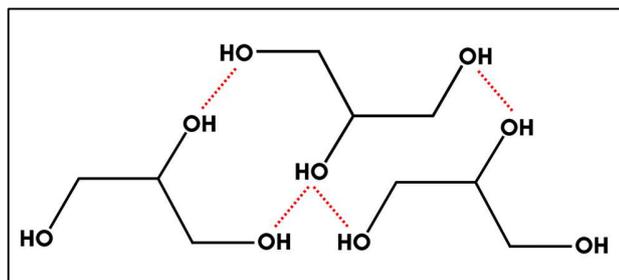


*FONTE: MOTA et al. (2009).*

Embora sua utilização predominante seja o consumo direto, o glicerol pode ser transformado em produtos de maior valor agregado por meio de uma diversidade de rotas. A literatura menciona uma série de processos de conversão da glicerina como, por exemplo, a fermentação, a conversão hidrotérmica, a oxidação, a hidrogenólise, desidratação, a pirólise, esterificação, etc. (RODRIGUES, 2016). A partir desses processos, se faz possível obter uma infinidade de produtos, podendo-se citar alguns com vários estudos publicados: acroleína; etilenoglicol; propilenoglicol; dihidroxicetona; gás de Síntese; 3-hidroxiopropanaldeído; propanodiol; ácido láctico; etc.

As propriedades que levam ao potencial de aplicação e transformação da glicerina podem ser compreendidas a partir de sua estrutura molecular que permite uma série de ligações de hidrogênio (Figura 6), podendo realizar até seis dessas ligações (OLIVEIRA, 2015).

*Figura 6 - Estrutura química do glicerol e suas possíveis ligações de hidrogênio.*



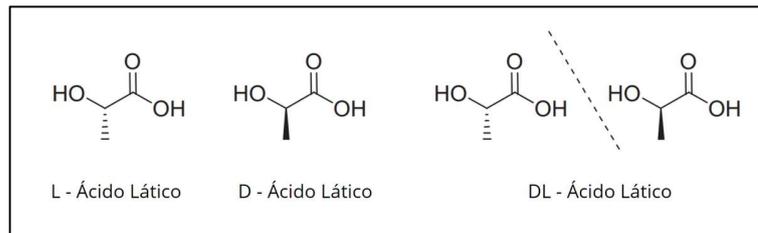
*FONTE: adaptado de OLIVEIRA (2015).*

Assim, a possibilidade de transformação química do glicerol pode ser considerada como o seu mais promissor atrativo e que o torna um composto de grande estima no sentido de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel. Dentre as possibilidades que surgem do aproveitamento do glicerol, tem-se uma diminuição da dependência da matriz energética mundial aos combustíveis fósseis uma vez que torna a cadeia produtiva do biocombustível mais atrativa. Além disso, a obtenção de vários produtos químicos passa a contar com uma possibilidade extremamente interessante de fonte renovável. No entanto, qualquer reação ou processo químico pensado para resolver o problema com a superoferta e tendência crescente de disponibilidade de glicerina precisa, além de ter uma demanda para os produtos da reação, ponto em que o ácido láctico tem bastante destaque, ter sua viabilidade econômica atestada para compensar os custos de produção (UMPIERRE e MACHADO, 2013).

### 2.3. Ácido Lático

Quimicamente, a unidade básica do PLA, o ácido lático (ácido 2-hidroxiopropanóico), com fórmula química  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ , é o ácido 2-hidroxicarboxílico mais simples, contando com um átomo de carbono quiral com quatro diferentes grupos de ligação. Por conta disso, o ácido lático existe na forma de dois estereoisômeros opticamente ativos, ou seja, enantiômeros L e D (S e R em configuração absoluta, respectivamente), como mostrado na Figura 7. Estes estereoisômeros puros são geralmente sintetizados por fermentação utilizando microrganismos adequados. Além disso, pode-se obter ácido lático na forma de uma mistura racêmica (configuração DL), isto é, na forma de uma mistura equimolar dos isômeros D e L do ácido lático, sendo que esse apresenta características diferentes dos isômeros opticamente ativos (JIMÉNEZ, PELTZER e RUSECKAITE, 2014).

Figura 7 - Estruturas do L-, D- e DL-Ácidos Lático.



FONTES: JIMÉNEZ, PELTZER e RUSECKAITE (2014).

Por conta da presença dos grupos hidroxila e ácido carboxílico em sua estrutura, o LA, tem utilização em uma variedade imensa de reações químicas, como: reações de esterificação, condensação, polimerização, redução e substituição. Esse seu potencial de transformação o torna uma verdadeira plataforma química para toda uma gama de produtos com grande emprego industrial. Dentro dessas utilizações, as possibilidades de ser usado como monômero na produção de termoplásticos biodegradáveis (o PLA), ou como matéria-prima na produção de solventes verdes (etil, propil, butil lactatos) e de produtos químicos oxigenados (propilenoglicol), tornam-se seus grandes atrativos, atualmente, uma vez que são compostos cuja demandas de mercado estão crescendo exponencialmente ao longo dos anos (PAL et al., 2009).

O LA pode ser produzido por fermentação ou síntese química. No entanto, a via fermentativa é a mais utilizada industrialmente devido a algumas vantagens, que são: a produção de isômeros puros, uso de matérias-primas renováveis e de mais baixo custo, baixo consumo de

energia e as condições mais brandas necessárias para operação (KOMESU et al., 2017; PEREIRA, 2019).

#### 2.3.1.1. Rota química

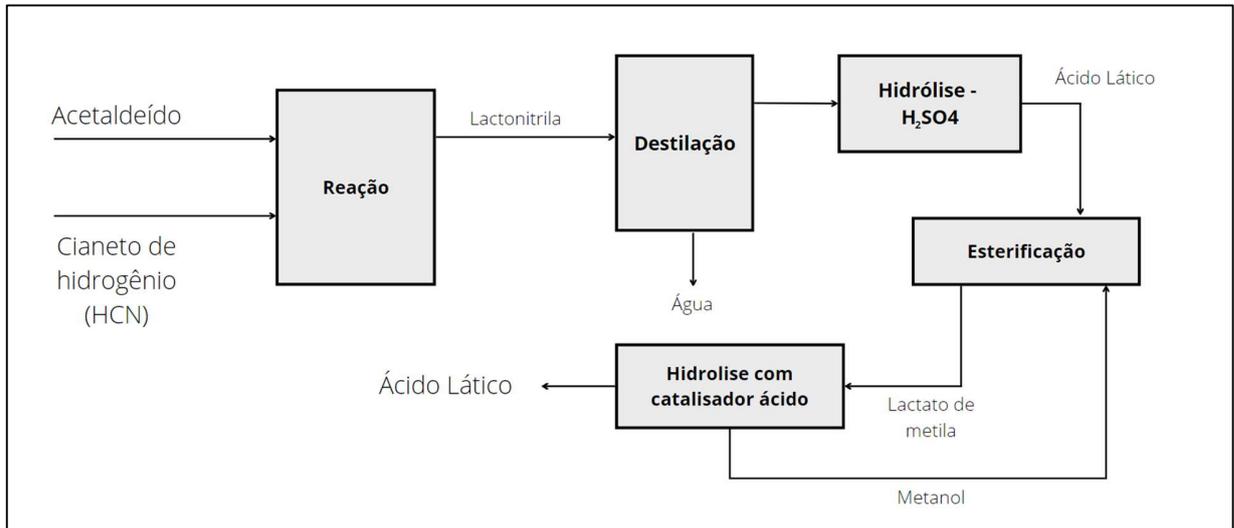
São exemplos de rota química para produção do ácido láctico: a hidrólise da lactonitrila; a oxidação do propilenoglicol; degradação de açúcares catalisada por bases; a hidrólise de ácido 2-cloropropiônico, ácido acético e ácido nítrico e; a oxidação de propileno. Apesar da possibilidade de produção por todas as formas citadas anteriormente, com exceção da hidrólise da lactonitrila, nenhuma dessas rotas se dá como um processo técnica e economicamente viável e, por conta disso, apenas o processo com a lactonitrila é utilizado em escala industrial (KIRK-OTHMER, 1995; BENEVENUTI e PEREIRA JR, 2016).

A produção do ácido láctico a partir da lactonitrila começa com a conversão do acetaldeído à lactonitrila, para isso, cianeto de hidrogênio (HCN) é adicionado ao acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) em fase líquida na presença de um catalisador básico sob alta pressão. A lactonitrila bruta é então purificada por destilação e, posteriormente, o ácido láctico pode ser produzido pelo processo de hidrólise ácida deste composto na presença de um ácido forte, como o ácido sulfúrico ou clorídrico, em meio aquoso (PAL et al., 2009; KIRK-OTHMER, 1995; BENEVENUTI e PEREIRA JR, 2016).

Este ácido láctico bruto passa então por um processo de esterificação com metanol, produzindo lactato de metila, que é recuperado, purificado por destilação e hidrolisado por água pela passagem de uma corrente de vapor na presença de catalisadores ácidos para produzir ácido láctico, que é posteriormente concentrado, purificado e recuperado (KIRK-OTHMER, 1995).

O metanol utilizado é evaporado e retirado continuamente do processo de hidrólise para reaproveitamento na etapa de esterificação (KIRK-OTHMER, 1995). Um esquema do processo pode ser observado na Figura 8:

Figura 8 - Esquema de produção de ácido lático em rota de síntese química usando alimentação de acetaldeído.



FONTE: adaptado de PAL et al. (2009).

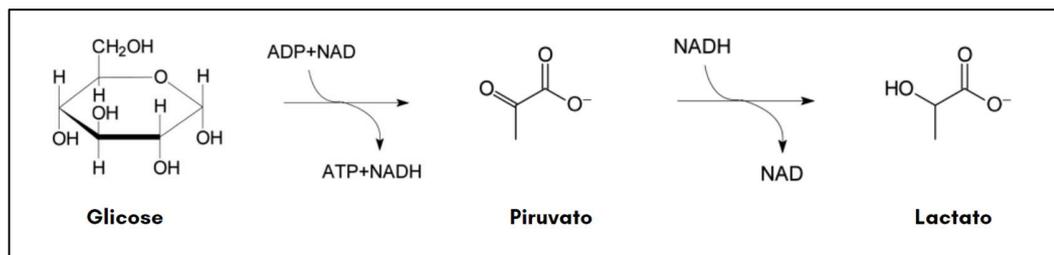
Embora o processo seja capaz de fornecer produtos de alta pureza, o uso de processos de esterificação e hidrólise na separação e purificação destes, leva à produção de solução com baixa concentração de ácido, além de ter como desvantagem um custo maior com matérias-primas. Além disso, há o risco de contaminação do LA por metanol no processo, o que prejudicaria a aplicação do ácido lático produzido para fins alimentícios. Das principais vantagens deste processo têm-se: custos de purificação menores que os processos fermentativos e a boa possibilidade de integração energética do processo de separação do produto, já que é possível utilizar a energia gerada na esterificação na geração de vapor na etapa de hidrólise (BENEVENUTI e PEREIRA JR, 2016).

Essa rota química para a produção do ácido lático fornece ainda um produto termicamente estável e não contém quantidades de carboidratos contaminantes, o que geralmente se faz presente no LA bioproduzido, e que comprometem a qualidade do produto, principalmente quando estocado por longos períodos. Também, se têm o fato de que a rota química leva à produção da mistura racêmica dos isômeros e, embora tenham vantagem em questões relacionadas à purificação, é normalmente mais cara que os métodos fermentativos (CAPELLARI, 2010).

### 2.3.1.2. Rotas bioquímicas para produção do ácido láctico

Quase todo o ácido láctico disponível no mercado é produzido por fermentação. Durante esse processo, um carboidrato escolhido é convertido em ácido láctico por microrganismos. Metabolicamente, o açúcar é primeiro convertido em piruvato por várias etapas enzimáticas, sendo que essa conversão produz energia química na forma de ATP (trifosfato de adenosina) e equivalentes redutores (NADH). E, com o objetivo de reciclar esses equivalentes redutores, os microrganismos convertem o piruvato em ácido láctico, sendo que, dessa forma, a produção do ácido láctico tem função de manter os processos energéticos celulares em andamento. Essa reação pode ser vislumbrada na Figura 9 (AURAS et al., 2011):

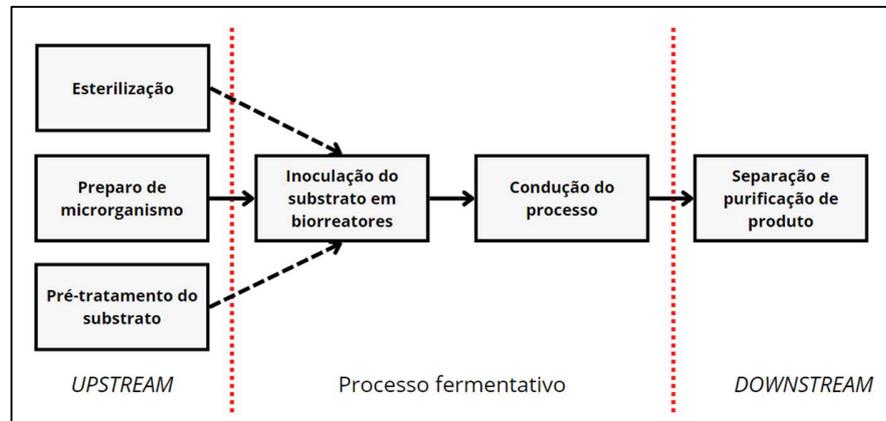
Figura 9 - Reação bioquímica de produção de ácido láctico a partir da glicose.



FONTE: adaptado de AURAS et al. (2011).

O processo de produção de ácido láctico por via fermentativa, de forma geral, envolve as etapas da Figura 10, a seguir, podendo-se identificar as três principais etapas da fermentação (*upstream*, o processo fermentativo propriamente dito e o *downstream*) (AURAS et al., 2011).

Figura 10 - Fluxograma produtivo de LA generalizado.



FONTE: adaptado de DORNELLES (2021).

As três macro etapas da fermentação apresentadas na Figura 10 são: as operações de *upstream* (pré-tratamento da matéria-prima), etapas que antecedem a operação do reator, tendo o objetivo de preparar o sistema para que as transformações no reator se desenvolvam em condições ótimas de operação; o processo fermentativo propriamente dito, onde os microrganismos agem metabolizando os compostos adicionados ao meio reacional e, por consequência, produzem o produto de interesse; e, por fim, as operações de *downstream* (obtenção do produto), que são as etapas posteriores à fermentação e que correspondem, por exemplo, à separação e purificação dos produtos e subprodutos obtidos, bem como o tratamento dos resíduos resultantes do processo (MONTEIRO e SILVA, 2018).

O processo fermentativo pode produzir o estereoisômero desejado do ácido lático e possibilita a obtenção de rendimentos bastante elevados (acima de 90%), o que proporciona grande vantagem da produção do composto via rota biotecnológica. No entanto, essa rota possui alguns problemas, como um custo alto com meios de cultura, por conta das necessidades nutricionais específicas das bactérias produtoras de ácido lático, e o processo de purificação bastante dispendioso. Os processos fermentativos para a produção de LA podem ser conduzidos utilizando, além de diferentes condições operacionais, uma gama variada de matérias-primas e de agentes fermentativos (EITEMAN e RAMALINGAM, 2015).

A produção de ácido lático por rota bioquímica utiliza como principal agente fermentativo as bactérias, as Bactérias de Ácido Lático (BAL), que são, normalmente, anaeróbias facultativas, não esporuladas e ácido tolerantes e possuem necessidades nutricionais consideravelmente

complexas. Vários microrganismos já foram isolados e utilizados na produção de ácido láctico, sendo predominantemente pertencentes aos gêneros *Carnobacterium*, *Enterococcus*, *Lactococcus*, *Lactobacillus*, *Lactosphaera*, *Leuconostoc*, *Oenococcus*, *Pediococcus*, *Paralactobacillus*, *Streptococcus*, *Tetragenococcus*, *Vagococcus* e *Weissella*. A maioria deles produz o L-ácido láctico enquanto alguns produzem D- ou DL- ácidos lácticos (VAIDYA et al., 2005; MASUTANI e KIMURA, 2014; JIMÉNEZ, PELTZER e RUSECKAITE, 2014).

De maneira geral, existem várias características importantes que um microrganismo deve ter para ser industrialmente atraente na produção de ácido láctico, como: alta produtividade; alto rendimento; capacidade de usar fontes baratas de nutrientes; produzir alta concentração final de produto; produzir baixa quantidade de subprodutos; além de possuir certa robustez em relação à contaminação e infecções (AURAS et al., 2011).

Quanto às matérias-primas utilizadas para a fermentação em ácido láctico, têm-se as seguintes classificações: biomassa de primeira geração, quando utiliza-se de culturas alimentícias; de segunda geração, com as culturas não-alimentícias; ou biomassa de terceira geração quando empregadas as macroalgas ou microalgas. No geral, essas matérias-primas utilizadas na produção de LA devem atender a certos requisitos de pureza, uma vez que estes são críticos para a purificação do ácido láctico produzido, além de estarem disponíveis a preços razoáveis (VAIDYA et al., 2005; BENEVENUTI e PEREIRA JR, 2016).

Vários substratos diferentes são possíveis de serem utilizados na produção biotecnológica do ácido láctico, sendo que grande parte das descrições de processo encontradas em literatura, tem como foco a utilização de substratos comuns puros, como glicose ou lactose, e os polissacarídeos naturais, como a celulose. Por conta disso, a busca por diminuição do custo de fabricação do ácido láctico, passa por um grande aumento no número estudos sobre possibilidades de utilização de produtos residuais como matéria-prima do processo, sobretudo, por conta de sua alta disponibilidade e baixo custo (WEE et al., 2004; SOUZA, 2018).

Alguns exemplos de subprodutos que podem ser utilizados na produção do ácido láctico são: o soro de queijo, farelo de arroz, água de maceração de milho, melaços, entre outros (CUNHA, 2016). A tabela a seguir (Tabela 4) resume algumas dessas possibilidades e foi extraída de Pereira (2019), que realizou um estudo bibliográfico com o objetivo de apontar os principais desafios presentes na produção do ácido láctico, discutir sobre os principais resíduos da agroindústria que

podem ser utilizados nessa produção, e ponderar tantos outros aspectos com enfoque, sobretudo, na redução de custos de produção.

Tabela 4 - Produção de Ácido Lático com diferentes resíduos agroindustriais.

Resíduo		Bactéria	Rendimento (g g <sup>-1</sup> )	Produtividade (g L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Referência
<b>Arroz</b>	Farelo	<i>Lactobacillus rhamnosus</i>	0,93	2,56	Wang et al, 2014
<b>Milho</b>	Palha	<i>S. inulinus</i>	0,82	-	Bai et al, 2015
	Resíduo de Espiga	<i>Bacillus coagulans</i>	0,85	-	Jiang et al, 2019
	Resíduo de Espiga	<i>B. coagulans</i> IPE22	0,89	3,16	Wang et al, 2018
	Melaço	<i>Bacillus sp.</i> XZL9	0,50	0,38	Wang et al, 2010
	Palha	<i>Lactobacillus pentosus</i>	0,66	1,92	Hu et al, 2016
	Palha	<i>Pediococcus acidilactici modificada</i>	0,71	1,45	Liu et al, 2015
<b>Cana de Açúcar</b>	Bagaço	<i>L. casei</i> TISTR 390	-	0,63	Oonkhanond et al, 2017
	Melaço	<i>E. coli</i> WYZ-L modificada	0,85	1,18	Wang et al, 2013
<b>Cervejaria</b>	Grão gasto	<i>L. rhamnosus</i> ATCC 7469	0,88	1,19	Pejin et al, 2018
<b>Indústria de Celulose</b>	Resíduo da Celulose	<i>L. coryniformissubsp. Torquens</i> ATCO 25600	0,97	2,80	Oliveira de Moraes et al, 2016
<b>Trigo</b>	Palha	<i>Pediococcus acidilactici</i> modificada;	0,67	1,82	Qiu et al, 2018
<b>Indústria do Leite</b>	Soro de queijo em	<i>Lactobacillus bulgaricus</i> CGMCC 1.6970	-	2,36	Liu et al, 2018
<b>Batata</b>	Restos de Batata	<i>L. paracasei</i> A-22	0,89	1,49	Mladenovic et al, 2018
	Purê e Casca de Batata	<i>Geobacillus stearothermophilus</i> DSM494	0,66	1,80	Smerilli et al, 2015
<b>Soja</b>	Vinhaça	<i>Lactobacillus agilis</i> LPB 56	0,86	1,13	Karp et al, 2011
	Palha	<i>Lactobacillus casei</i> CGMCC	0,80	0,23	Gao et al, 2018
<b>Mandioca</b>	Resíduo Fibroso de Mandioca	<i>Lactobacillus delbrueckii delbrueckii</i> NBRC 3202	0,50	0,90	Cingadi et al, 2015
<b>Maçã</b>	Bagaço	<i>Lactobacillus rhamnosus</i> CECT-288	0,88	5,41	Gullón et al, 2008
<b>Alimentos</b>	Restos de arroz, peixe e vegetais	<i>Lactobacillus plantarum</i>	0,88	-	Long-Ye et al, 2008
	Restos de Massa, batata, vegetais, carnes.	<i>Streptococcus sp.</i>	0,80	2,16	Pleissner et al, 2017

FONTE: PEREIRA (2019).

#### 2.4. Produção de Ácido lático a partir do glicerol

A síntese de ácido lático a partir do glicerol, como já citado, é uma abordagem bastante interessante em se tratando de indústrias de gorduras e óleos para produção de biocombustíveis. Existem estudos reportando tanto processos fermentativos como processos químicos catalíticos voltados para transformação desse subproduto do processo do biodiesel em ácido lático.

#### 2.4.1. Processos de Conversão Catalítica

O principal método para conversão do glicerol em ácido láctico por via química consiste na oxidação em meio básico na presença ou não de catalisadores heterogêneos, embora metodologias livres de bases puderam ser encontradas, mas geralmente com performance bastante prejudicada.

Kishida et al. (2005) desenvolveram o primeiro processo hidrotérmico catalítico para a conversão do glicerol a ácido láctico. O trabalho desenvolvido estudou um método onde o glicerol era convertido em meio alcalino para produção de ácido láctico utilizando de NaOH ou KOH como catalisadores homogêneos, a uma temperatura de 300 °C e pressão 10 Mpa. Como resultados, Kishida et al. (2005), reportou que, após 90 minutos de reação, foi possível atingir um rendimento de ácido láctico próximo de 90% em base molar e chegando-se a uma conversão próxima de 100% do glicerol alimentado. A reação ocorreu com uma alimentação inicial de 0,33 M de glicerol na presença de NaOH em concentração de 1,25 M.

A obtenção de ácido láctico via processo hidrotérmico foi considerada bastante promissora e, após o desenvolvimento de Kishida et al. (2005), vários outros trabalhos surgiram com propostas de desenvolvimento similares e buscando melhorar rendimentos e conversões ou tornar mais brandas as condições de processamento. Citando alguns desenvolvimentos a respeito, Shen et al. (2009) estudaram a conversão do glicerol em ácido láctico a partir do processo hidrotérmico, utilizando hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos-terrosos e hidróxido de alumínio como catalisadores. No processo em batelada, utilizando uma alimentação inicial de glicerina com a mesma concentração testada por Kishida et al. (2005) (0,33 M) e uma concentração inicial de hidróxido variando entre 0,25 a 2,5 M, as reações ocorreram por 90 minutos a uma temperatura de 300 °C e pressão de 9 Mpa. A Tabela 5, seguinte, mostra os resultados desse estudo na presença de várias bases:

*Tabela 5 - Rendimentos de LA e conversão de glicerina após reações hidrotérmicas com diferentes hidróxidos como catalisador.*

<b>Base utilizada</b>	<b>KOH</b>	<b>NaOH</b>	<b>LiOH</b>	<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Sr(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
<b>Solubilidade (g, 293 K)</b>	122	109	13	3,84	0,81	0,156	0,0009
<b>Rendimento em AL (%)</b>	90,0	87,1	81,2	38,1	28,9	18,3	15,7
<b>Conversão do Glicerol (%)</b>	99,99	99,96	99,92	99,95	77,60	57,50	52,40

*FONTES: Shen et al. (2009).*

Como foi observado por Shen et al. (2009) a partir dos dados da Tabela 5, no processo hidrotérmico, a utilização de catalisadores formados por hidróxidos de metais alcalinos é mais eficaz quando comparada a utilização de hidróxidos de metais alcalino-terrosos. Observa-se que a atividade dos hidróxidos metálicos alcalinos diminui na sequência  $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$  e a atividade dos hidróxidos de metais alcalino-terrosos diminui na ordem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{Sr}(\text{OH})_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2$ . Isso deve-se à diminuição da solubilidade das bases correspondentes em água, isto é, quanto maior a solubilidade da base, maior o rendimento em produto (ZAVRAZHNOV, 2018; SHEN et al., 2009).

Embora vários trabalhos tenham sido desenvolvidos a partir do método hidrotérmico para obtenção de ácido láctico a partir do glicerol com um alto rendimento, sua aplicação acaba sendo complicada pois requer grandes gastos com energia e equipamentos resistentes à corrosão e termicamente estáveis, por conta do uso de soluções alcalinas fortes e altas temperaturas. Assim, os trabalhos mais recentes são sobretudo em busca do desenvolvimento de técnicas que tornem mais brandas as condições reacionais. Duas maneiras podem ser encontradas na literatura a fim de superar os problemas causados pela alta concentração de hidroxilas no sistema reacional de conversão do glicerol. Uma delas diz respeito a uma alteração no processo, fazendo com que a base seja adicionada continuamente no processo com pequena vazão. Outro método, que também pode auxiliar na redução do consumo energético, diz respeito à substituição, mesmo que parcial, do catalisador alcalino por outro menos corrosivo, como um catalisador heterogêneo, o qual seria responsável por reduzir a concentração de  $\text{OH}^-$  no equipamento de processo, conseqüentemente, reduzindo a corrosão (ZAVRAZHNOV, 2018).

Assim, outros estudos, sobretudo mais recentes, buscam, principalmente, por sistemas catalíticos que permitam diminuir a barreira de ativação da etapa inicial e tornar mais brandas as condições de operação. Atualmente, sistemas catalíticos baseados em Cobre, Platina, Paládio e Ouro, entre outros, são os mais estudados. (ZAVRAZHNOV, 2018)

Citando alguns trabalhos nesse sentido, o estudo reportado por Rodrigues (2016) utilizou um processo hidrotérmico via catálise homogênea e heterogênea para a produção de ácido láctico a partir glicerol. No estudo NaOH e KOH foram utilizados como catalisadores homogêneos e, para a conversão via catálise heterogênea,  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  foi o catalisador usado. Quanto as variáveis operacionais estudadas, a concentração inicial de glicerol variou entre 0,51-17,1 M, temperatura entre 160-280 °C, pressão entre 2-43 bar, razão volumétrica de água/glicerol entre 0,8- 31, razão

molar catalisador/glicerol entre 0,01-1,02 e tempo total de reação entre 3-4 horas. A temperatura e a razão volumétrica de água/glicerol foram as variáveis de maior influência. Os resultados mostraram que o KOH teve o melhor desempenho. Para este, o maior rendimento obtido foi de 87,5%, a 220 °C e a 28,8 bar, em um tempo total de reação de 3 h, a partir de uma solução de razão volumétrica água/glicerina igual a 0,8 e razão molar KOH/glicerol igual a 0,03.

No trabalho de Arcanjo et al. (2017) foi investigada a produção de ácido láctico utilizando glicerol como matéria-prima, a partir da reação catalisada por catalisadores de Paládio e Platina suportados em carbono ativado. Os melhores resultados obtidos para o teor e rendimento de ácido láctico se apresentaram em temperatura de 230 °C, em 3 horas de reação, com carga de catalisador em 5% de Platina e 10% Paládio e em razão molar NaOH/glicerol igual à 1 para ambos catalisadores. Por fim, testes utilizando a glicerina bruta para ambos catalisadores estudados foram realizados, obtendo-se resultados menores em relação aos testes catalíticos realizados com glicerol puro, embora considerados pelos autores como satisfatórios. Com o glicerol puro, foi possível atingir seletividades em ácido láctico de 68 e 74% para os catalisadores à base de Platina e Paládio, respectivamente, e observadas conversões acima de 99% de glicerol.

Catalisadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportados por óxido de cério obtidos através de métodos de deposição-precipitação e impregnação-calcinação a 400°C foram empregados por Palácio et al. (2018) na oxidação do glicerol em meio básico a 250 °C para obtenção do ácido láctico. Os resultados obtidos demonstram grande atividade para os catalisadores  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  são ativos na conversão de glicerol em ácido láctico, atingindo uma seletividade de ácido láctico de 79,8% a partir de uma conversão de glicerol de 85,7% utilizando o catalisador obtido pelo método de impregnação, enquanto no catalisador obtido usando o método de deposição-precipitação, encontrou-se 69% de seletividade de ácido láctico com conversão 74,4% de glicerol convertido. Assim, observou-se que os resultados de conversão de glicerol e seletividade do ácido láctico são significativamente dependentes do método de preparação do catalisador estudado.

A partir desses estudos, é possível constatar que o processo hidrotérmico, sobretudo em se tratando de estudos voltados ao emprego de catalisadores heterogêneos, pode ser visto como sendo um processo promissor para agregar valor ao glicerol. A Tabela 6, a seguir, resume vários trabalhos desenvolvidos nesse sentido.

Tabela 6 - Processos Catalíticos de Produção de LA usando catalisadores heterogêneos.

Referência	Ano	Catalisador	Condições Reacionais					S (%)	X (%)	Y(%)
			Alimentação	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão	Atmosfera			
Palácio et al	2018	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	Glicerol (0,54M); NaOH (0,6M)	250	8	0,6 MPa	N <sub>2</sub>	79,8	85,7	68,4
Shen et al	2017	CuAu <sub>2</sub>	Glicerol (1,5M); NaOH (1,65M)	200	2	0,1 MPa	Ar atmosférico	94,0	100,0	94,0
Arcanjo et al	2017	Pt/AC	Glicerol (0,5M); NaOH (0,55M)	230	3	0,1 MPa	Ar atmosférico	68,0	99,0	67,3
		Pd/AC						74,0	99,0	73,3
Zhang et al	2016	Pt/AC	Glicerol (1,08); LiOH (1,62M)	90	6	0,1MPa	O <sub>2</sub>	100,0	69,3	69,3
Evans et al	2016	Au-Pt/LaCrO <sub>3</sub>	Glicerol (0,3); NaOH (1,2M)	100	6	0,3 MPa	O <sub>2</sub>	86,0	95,0	81,7
Yang et al	2016	Cu/ZrO <sub>2</sub>	Glicerol (1,4M); NaOH 1,4M)	180	8	1,4 MPa	N <sub>2</sub>	94,6	100,0	94,6
Moreira et al	2016	Cu/Zn	Glicerol (1,37M); NaOH (0,68M)	240	6	35 atm	Ar atmosférico	89,0	84,2	74,9
		Cu/MgO						90,0	95,4	85,9
		Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						92,5	88,6	81,9
Yin et al	2016	Cu/hidroxiapatita	Glicerol (1,0); NaOH (1,1M)	230	2	0,1 MPa	O <sub>2</sub>	90,0	91,0	81,9
Oberhauser et al	2016	Pt/C	Glicerol (0,017); NaOH (0,04M)	140	6	6 MPa	Etileno	85,0	99,8	84,8
Komanoya et al	2016	Pt-PVP;TiO <sub>2</sub>	Glicerol (0,2)	150	18	0,5 MPa	O <sub>2</sub>	70,0	70,0	49,0
Tao et al	2016	Ag <sub>3</sub> PMO <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Glicerol (1,1M)	60	5	10 bar	O <sub>2</sub>	93,0	99,0	92,1
Marques et al	2015	Pd/C	Glicerol (0,5M); NaOH (0,55M)	230	3			46,0	99,0	45,5
Ftouni et al	2015	Pt/ZrO <sub>2</sub>	Glicerol (0,5M); NaOH (0,9M)	180	8	30 bar	He	84,0	95,0	80,0
Redina et al	2015	Au-Pt/TiO <sub>2</sub>	Glicerol (0,3M); NaOH (0,6M)	60	2	0,1 MPa	Ar atmosférico	80,0	50,0	40,0
Li et al	2014	Pt <sub>1</sub> N <sub>1</sub> Ox/TiO <sub>2</sub>	Glicerol (0,2M); NaOH (0,8M)	90	4	1 atm	O <sub>2</sub>	62,6	99,1	62,0
Cho et al	2014	Pt/Sn-MFI	Glicerol (0,2M)	100	24	0,62 Mpa	O <sub>2</sub>	80,5	89,8	72,3
PURUSHOTHAMAN et al	2014a	AuPt/USY-600	Glicerol (0,3M)	180	2	3 bar	O <sub>2</sub>	60,0	80,0	48,0
PURUSHOTHAMAN et al	2014	Au-Pt/n-CeO <sub>2</sub>	Glicerol (0,17M); NaOH (0,68M)	100	0,5	5 bar	O <sub>2</sub>	80,0	99,0	79,2
Xu et al	2013	AuPd/TiO <sub>2</sub>	Glicerol (0,12M); AlCl <sub>3</sub> (0,01M)	160	2	2,5 MPa	O <sub>2</sub>	47,6	100,0	47,6
Lakshmanan et al	2013	1%Au/CeO <sub>2</sub>	Glicerol (0,25M),NaOH (1,00M)	90	1,5	1 atm	Ar atmosférico	83,0	98,0	81,3
		3%Au/CeO <sub>2</sub>						79,7	98,0	78,1
		5%Au/CeO <sub>2</sub>						79,0	98,0	77,4
Roy et al	2011	CuO <sub>2</sub>	Glicerol (1,09M); NaOH (1,19M)	240	6	14 bar	N <sub>2</sub>	78,1	93,6	73,1
Shen et al	2010	Au-Pt/TiO <sub>2</sub>	Glicerol (0,22M); NaOH (0,88M)	90	1,5	1 atm	O <sub>2</sub>	86	100	86,0
Maris et al	2007	Pt/C	Glicerol (0,1M); NaOH (0,8M)	200	5	40 bar	H <sub>2</sub>	62	25	15,5
		Au-Ru/C		200	5	40 bar	H <sub>2</sub>	60	21	12,6

Em base molar: S(%) - Seletividade de LA; X(%) - Conversão de glicerol; e Y(%) - Rendimento de LA.

FONTE: Elaboração Própria.

#### 2.4.2. Métodos fermentativos.

Kishimoto (2008) desenvolveu um método para produção de ácido láctico a partir de glicerol usando *Achromobacter denitrificans* NBRC 12669. A cepa foi inoculada em meio de ágar e deixada em repouso a 30°C por 4 dias. Após esse período de tempo, foi consumido 9,4 g de glicerol e apenas 3,9 g de ácido láctico foi acumulado. A pureza óptica do D-ácido láctico obtida com o processo foi de 99,9%.

O estudo de Hong et al. (2009) selecionou, a partir de amostras do solo, oito cepas bacterianas que poderiam converter aerobiamente glicerol em ácido láctico. Os resultados para uma das cepas testadas (AC-521), que se mostrou ser membro de *Escherichia coli*, apresentou condições ideais de fermentação em 42 °C, pH de 6,5 e coeficiente de transferência de massa de oxigênio ( $k_{LA}$ ) de 0,85  $\text{min}^{-1}$ . No final do processo, de 88h de reação, a concentração de ácido láctico foi de 85,8  $\text{g L}^{-1}$ , a produtividade do processo foi de 0,97  $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ , e o rendimento molar de ácido láctico para glicerol foi de 0,90, com poucos subprodutos em fermentações em regime batelada alimentada. O processo em regime batelada nesse mesmo estudo, o glicerol foi completamente consumido em 60 h e a concentração de ácido láctico foi ao máximo (56,8  $\text{g L}^{-1}$ ). Os subprodutos determinados na fermentação foram acetato, ácido succínico, etanol e 1,3-propanodiol. O rendimento molar de ácido láctico foi de 0,88, e a produtividade de todo o processo foi de cerca de 0,94  $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

Mazumdar, Clomburg e Gonzalez (2010) projetaram cepas de *Escherichia coli* para produção homofermentativa eficiente de ácido D-láctico a partir de glicerol um produto insignificante do metabolismo do glicerol em cepas do tipo selvagem. A cepa mais eficiente analisada no estudo produziu 32  $\text{g L}^{-1}$  de D-lactato a partir de 40  $\text{g L}^{-1}$  de glicerol com rendimento de 85% do máximo teórico e com pureza quiral superior a 99,9%. Esta linhagem apresentou produtividades volumétricas e específicas máximas para a produção de D-lactato de 1,5  $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$  e 1,25  $\text{g/g}$  de massa celular/h, respectivamente.

Tian et al. (2012) estudaram a cepa de *Escherichia coli* CICIM B0013 geneticamente modificada para produzir com eficiência D-lactato (superior a 99,9%) a partir do glicerol com um mínimo de subprodutos. Quando *E. coli* B0013-070 foi cultivada aerobiamente por 9 h seguido por um período de 27 h sob fermentação microaeróbica, produzindo 98,5  $\text{g L}^{-1}$  de D-lactato com no máximo 2  $\text{g L}^{-1}$  de subprodutos do glicerol. Durante a fase microaeróbica, a produtividade e o rendimento médios de D-lactato foram 3,45  $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$  e 64 g de lactato a partir de 100 g de glicerol,

respectivamente. A expressão elevada do gene da lactato desidrogenase (ldhA) na cepa B0013-070 melhorou a conversão de glicerol em D-lactato resultando em um rendimento e produtividade de 78 g/100 g de glicerol e 3,65 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente.

O trabalho de Prada-Palomo et al. (2012) avaliou a produção de AL através de processos fermentativos utilizando uma cepa nativa de *Lactobacillus* sp. e glicerina bruta resultante do processo em uma indústria de biodiesel. A cepa com maior potencial de bioconversão forneceu uma concentração de ácido láctico de 39,41 mM e porcentagem de conversão de 39,27% em 24 horas de cultivo, proporcionando uma produtividade volumétrica de 1,28 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, e rendimento de 0,71 g g<sup>-1</sup>.

Mazumdar et al. (2013) realizaram uma modificação de cepas de *Escherichia* previamente modificadas metabolicamente para a produção de D-ácido láctico para a produção homofermentativa de L-lactato, normalmente não produzido em *E. coli*. A cepa projetada produziu 50 g/L de L-lactato a partir de 56 g/L de glicerol bruto com um rendimento de 93% do máximo teórico e com alta pureza óptica (99,9%) e química (97%).

O trabalho de Chen et al. (2014) investigou a utilização do glicerol bruto para a produção de D-lactato por *Escherichia coli* manipulada foi. A *E. coli* B0013-070 projetada com uma via homolática para síntese de D-lactato por eliminação de vias de subprodutos (etanol, succinato, formato e acetato) poderia converter 20 g L<sup>-1</sup> de glicerol bruto em 13,6 g L<sup>-1</sup> de D-lactato com um rendimento de 0,67 g g<sup>-1</sup> glicerol. A superexpressão de D-lactato desidrogenase por um vetor de baixa cópia em *E. coli* B0013-070 resultou no aumento da produção de D-lactato, em que 14,5 g L<sup>-1</sup> de D-lactato foi produzido com um rendimento de 0,72 g g<sup>-1</sup> de glicerol a partir de glicerol bruto. O efeito da temperatura na fermentação de D-lactato pela cepa modificada *E. coli* B0013-070-pTHldhA também foi investigado e 34°C e 40°C foram as temperaturas ideais para o crescimento celular e produção de lactato, respectivamente. A cepa projetada produziu 100,3 g L<sup>-1</sup> de D-lactato com 99,97% pureza óptica a partir de 531,5 g de glicerol bruto com uma produtividade global de 2,78 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e um rendimento de 75,4 g por 100 g de glicerol (0,77 mol mol<sup>-1</sup>) usando fermentação de duas fases combinada com uma estratégia de mudança de temperatura em um biorreator de 7 litros.

No trabalho de Murakami et al. (2016), *Enterococcus faecalis* isolado foi capaz de produzir L-ácido láctico opticamente puro a partir de glicerol e na presença de ácido acético. O trabalho investigou efeitos do controle de pH e da concentração de substrato na fermentação do ácido láctico,

sendo que concentrações de glicerol e ácido acético de 30 g/L e 10 g/L, respectivamente, foram consideradas mais apropriadas para a fermentação láctica de glicerol pela cepa utilizada (QU 11) a um pH de 6,5. A fermentação em batelada alimentada com essas concentrações apresentou o melhor desempenho incluindo produção de ácido láctico (55,3 g/L) e rendimento de ácido láctico (99,1% em base molar. A cepa de Murakami et al. (2016) produziu com sucesso ácido láctico a partir de glicerol com metabolismo de ácido acético, e um sistema de fermentação eficiente foi estabelecido sem perda de carbono.

O estudo de Lima (2017) analisou a construção de cepas geneticamente modificadas de *P. pastoris* através da inserção do gene codificador da enzima lactato desidrogenase bovina (*Bos taurus*) para produção de ácido láctico utilizando glicerol como substrato. As fermentações em batelada das cepas de *P. pastoris* com o transportador de lactato foram realizadas em condições aeróbicas seguida por uma fase de oxigênio limitado, onde a produção de ácido láctico foi maior. Os resultados mostraram que a cepa com maior rendimento possibilitou a conversão de 0,7 gramas de ácido láctico para cada grama de glicerol.

Utilizando a mesma cepa que Hong et al. (2009), Cheng et al. (2019) desenvolveu um estudo a fim de maximizar a produtividade e concentração final de ácido láctico através da otimização do controle de temperatura utilizando uma abordagem de modelagem matemática. Um modelo cinético, incluindo crescimento celular, formação de produtos e equações de consumo de substrato, foi proposto para descrever o processo de produção de ácido láctico por *Escherichia coli* AC-521 com glicerol como substrato. A avaliação realizada no estudo mostrou uma boa correlação com os dados do modelo. Sob condições de controle de temperatura aprimorados, uma concentração máxima de ácido láctico de 90,4 g L<sup>-1</sup> foi obtida após 80 h de fermentação em batelada, dando uma produtividade de 1,13 g L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, que é 1,2 vezes mais do que em condições de temperatura constante utilizadas no cultivo convencional.

## 2.5. O Poli(ácido láctico)

O termo “plástico” é de uso bastante comum atualmente e ele está abarcado no grande grupo dos Polímeros. Os produtos aos que se chama genericamente por essa denominação são polímeros orgânicos, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos capazes de serem moldados em certas condições de calor e pressão. Esses produtos ganharam força na indústria desde o início do seu uso, e hoje, os plásticos fazem parte da vida cotidiana da sociedade moderna, sendo produzidas mais de

400 milhões de toneladas de plásticos no mundo por ano, sendo que o Brasil é o quarto país que mais produz lixo plástico no mundo (ATLAS DO PLÁSTICO, 2020; RODRIGUES et al., 2018).

De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe), em 2020, 79,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) foram geradas no país e destes, 13,35 milhões de toneladas correspondem a lixo plástico (ABRELPE, 2021).

Embora a utilização do plástico, com sua infinidade de possibilidades de aplicações, tenha proporcionado diversos benefícios para a sociedade, ele traz alguns problemas bastante sérios. Uma vez que a maioria dos plásticos utilizados são derivados de hidrocarbonetos fósseis e com tempos de degradação bastante altos, esses materiais formam um descarte de volumes muito grandes, piorando os problemas com os aterros sanitários ou, quando não são corretamente descartados, contribuindo para a poluição das cidades e do meio ambiente. A questão dos lixos plásticos é um problema mundial, no entanto, o Brasil apresenta uma situação que necessita de grande atenção já que, por ano, estima-se que 2,4 milhões de toneladas são descartadas de forma irregular e outras 7,7 milhões de toneladas acabam tendo fim em aterros sanitários (ABRELPE, 2020; ATLAS DO PLÁSTICO, 2020; FORTUNA, 2020).

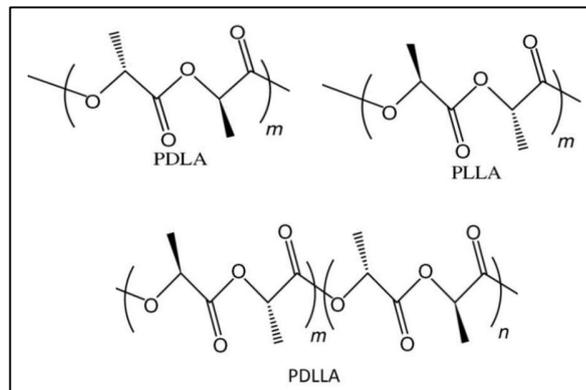
Nos últimos anos, começou-se a dar uma atenção maior aos problemas envolvendo esses materiais em cenário nacional. Um exemplo dessa maior preocupação pode ser observado a partir de uma onda de leis surgidas que começou em 2019 no país e que proibiram o uso de canudos, e na maioria dos casos, de outros itens de uso único, em vários estados, como Paraíba, Rio Grande do Norte, Espírito Santo, Maranhão, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Amapá, Pernambuco, Sergipe, Amazonas, Ceará e o Distrito Federal (ALB, 2022). E, devido à essa atenção maior e a busca por soluções aos problemas com os materiais plásticos fósseis, uma alternativa que ganha força diz respeito aos biopolímeros e, dentro destes, o PLA ganha bastante força.

Historicamente o PLA pode ser considerado antigo no cenário dos materiais poliméricos, sobretudo em se tratando de biopolímeros. No início do século XIX, o PLA foi descoberto quando Pelouze condensou o ácido láctico através de um processo de destilação de água para formar PLA de baixo peso molecular, este é considerado o processo inicial de policondensação para produção do PLA de baixo peso molecular. Quase um século depois, em 1932, o cientista Wallace Carothers descobriu que o aquecimento do lactídeo em condições específicas produzia o PLA, sendo este método, posteriormente, patentado pela DuPont, em 1954 (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

### 2.5.1. Propriedades do PLA

Em relação à sua classificação, o PLA se dá como um composto biodegradável obtido de fontes renováveis e como um material biocompatível que contém átomos de carbono assimétricos, podendo se apresentar em três formas enantioméricas: poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou poli(DL-ácido láctico) (PDLLA) como ilustra a Figura 11 (CONDE, 2019; OLIVEIRA e BORGES, 2020; SANGAROTE, 2016).

Figura 11 - Estrutura Química das diferentes formas enantioméricas do PLA.



FONTE: SANGAROTE (2016).

O PLA pertence à família dos poliésteres alifáticos podendo ser produzido com diferentes composições, dependendo, fundamentalmente, da porcentagem de unidades L- ou D- na sua estrutura (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012). E, como sintetizado no trabalho de Sangarote (2016), o PLA pode variar significativamente as suas propriedades dependendo dessa sua composição enantiomérica. Por exemplo, o PLA racêmico tende a ser amorfo, enquanto que o PLA com porcentagens em isômero L- superiores a 99% tende a ser mais cristalino. Ainda, propriedades como a temperatura de fusão, a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade do PLA diminuem proporcionalmente e diretamente à diminuição do estereoisômero L na estrutura do bioplástico, além dessas, outras diversas propriedades também são significativamente afetadas pela fração de cada enantiômero na cadeia de PLA (SANGAROTE, 2016). A seguir, na Tabela 7, pode-se observar as propriedades de polímeros de PLA com diferentes massas moleculares obtidos a partir do isômero L puro e a partir da mistura racêmica.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas de PLA e PDLA com diferentes pesos moleculares.

<b>PLLA</b>				
Peso molecular (g/mol)	23000	31000	58000	67000
Resistência à tração (MPa)	59	55	58	59
Limite de Escoamento (MPa)	-	65	68	70
Elongação máxima (%)	1,5	5,5	5,0	7,0
Elongação de escoamento (%)	-	2.2	2.3	2,2
Módulo elástico de tração (GPa)	3,55	3,55	3,75	4,75
Resistência à Flexão (MPa)	64	97	100	106
Tensão Flexural Máxima (%)	2,0	4,2	4,1	4,7
Módulo elástico de flexão (GPa)	3,65	3,60	3,60	3,65
Resistência ao impacto com entalhe (J/m)	19	22	25	26
Resistência ao impacto sem entalhe (J/m)	135	175	185	195
Temperatura de deflexão térmica (°C)	57	55	-	55
Penetração Vicat (°C)	60	59	59	59
Dureza Rockwell (HR)	85	84	83	88
<b>PDLA</b>				
Peso molecular (g/mol)	47500	75000	114000	
Resistência à tração (MPa)	40	44	44	
Limite de Escoamento (MPa)	49	53	53	
Elongação máxima (%)	7,5	4,8	5,4	
Elongação de escoamento (%)	1,7	1,4	1,5	
Módulo elástico de tração (GPa)	3,65	4,05	3,9	
Resistência à Flexão (MPa)	84	86	88	
Tensão Flexural Máxima (%)	4,8	4,1	4,2	
Módulo elástico de flexão (GPa)	3,5	3,55	3,6	
Resistência ao impacto com entalhe (J/m)	18	17	18	
Resistência ao impacto sem entalhe (J/m)	135	140	150	
Temperatura de deflexão térmica (°C)	51	50	50	
Penetração Vicat (°C)	52	53	52	
Dureza Rockwell (HR)	78	72	76	

FONTES: adaptado de PEREGO, CELLA e BASTIOLI (1996).

Em se tratando de propriedades mecânicas, as propriedades gerais dos diversos tipos de PLA se compara aos polímeros derivados do petróleo, sobretudo por conta de seus parâmetros relacionados elasticidade, rigidez, transparência, termoplasticidade, biocompatibilidade e excelente possibilidade em ser moldado. Dessa forma, o PLA possui o potencial de substituir vários polímeros convencionais em várias aplicações, alguns desses polímeros que podem perder espaço para esse polímero são: o polietileno de alta densidade (PEAD); polipropileno (PP); poliamida (PA); polietileno tereftalato (PET); etc. Esses dois últimos (PET e PS) têm especial foco de substituição, visto que possuem características bastante próximas, sobretudo em relação à resistência mecânica (PRADELLA, 2006; BRITO et al., 2011; GONÇALVES, 2013).

O PLA, normalmente, é considerado um material frágil, com baixa resistência ao impacto e alongamento na ruptura, comportamento próximo ao poliestireno (PS), tendo ainda resistência à tração que compete com o polietileno tereftalato (PET) (SIN et al., 2012). A respeito de sua fragilidade, plastificantes podem ser usados para aumentar a ductilidade, sendo que o PLA pode ser plastificado usando seu próprio monômero para aumentar sua flexibilidade. Além de usar plastificantes para melhorar a ductilidade, outros aditivos podem ser usados com o PLA para melhorar ou adaptar outras propriedades. Além da utilização de plastificantes, o uso de misturas de polímeros são outra abordagem para alcançar as propriedades desejadas, sendo que o PLA pode ser misturado com vários outros polímeros, dando uma boa gama de possibilidades (FREELAND et al., 2022).

Quanto à solubilidade, Garlotta (2001), traz que polímeros de ácido lático amorfos são solúveis na maioria dos solventes orgânicos como tetrahidrofurano, solventes clorados, benzeno, acetonitrila e dioxano. Já os polímeros de maior cristalinidade têm solubilidade em solventes clorados e benzeno a temperaturas elevadas.

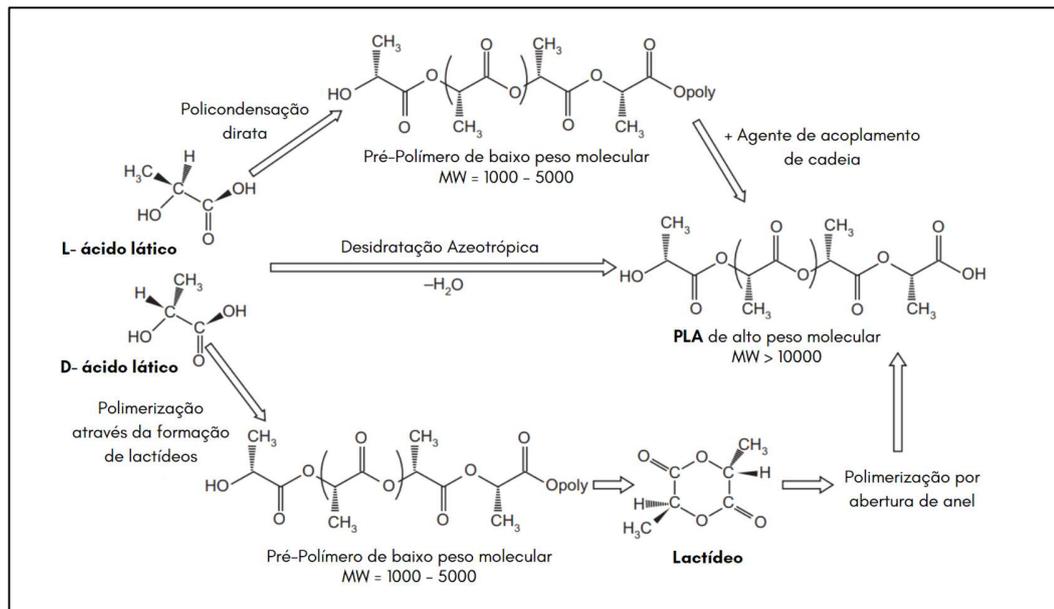
Quanto à degradação, quando em condições adversas de umidade e temperatura, o PLA acaba se desintegrando completamente dentro de algumas semanas ou meses. A degradação do polímero do ácido lático se dá sobretudo por hidrólise, sendo que a taxa do processo de degradação pode ainda ser acelerado com a adição de ácidos ou bases e depende geralmente de: teor de umidade e temperatura, como já citado, dimensões da peça, cristalinidade, misturas com outros polímeros, etc. Embora seja possível a sua fácil degradação em condições aeróbicas ou anaeróbicas de compostagem, em condições de uso, o biopolímero do ácido lático é muito estável e conserva a sua massa molecular e propriedades por muito tempo (BRITO et al., 2011). Como média, o tempo de degradação do PLA está, normalmente, entre 6 meses a 2 anos, sendo que o amorfo mostra uma taxa de degradação mais rápida do que o PLA de cristalinidade maior (SANGAROTE, 2016).

### 2.5.2. Síntese do PLA

Em relação à sua obtenção, o PLA pode ser conseguido em diferentes extensões moleculares, embora só seu polímero de alto peso molecular é de interesse para a indústria de embalagens e para a maioria das outras aplicações. Embora outras tecnologias podem ser utilizadas, pode-se considerar que há três processos possíveis para a polimerização do ácido lático em polímeros de alta massa molecular, sendo eles: (a) polimerização por condensação direta ou

policondensação; (b) policondensação direta em solução azeotrópica; e (c) polimerização através da abertura do anel de lactídeo (ROP). No entanto, atualmente, a polimerização direta e a polimerização por ROP são as técnicas de produção mais utilizadas. O esquema da Figura 12 representa as vias citadas para produção de PLA (JAMSHIDIAN et al., 2010):

Figura 12 - Vias de reação para a produção de poli(ácido láctico) a partir de ácido láctico.

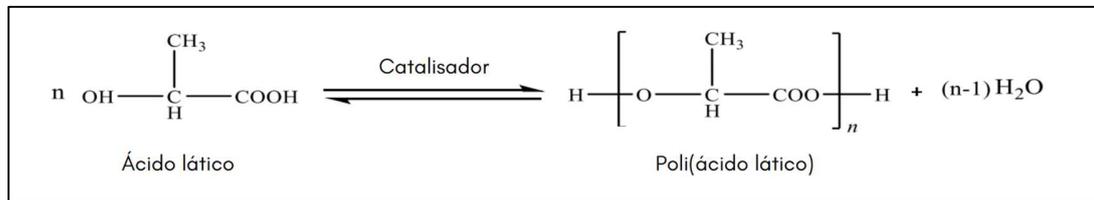


FONTE: adaptado de JAMSHIDIAN et al. (2010).

O primeiro método citado, a policondensação direta, foi o primeiro método desenvolvido para a produção do PLA e ocorre a partir da desidratação e esterificação do ácido láctico, gerando, com isso, a liberação de uma molécula de água para cada unidade de monômero adicionado (DE FRANÇA, 2022). Esse tipo de polimerização acaba por sofrer com algumas limitações devido, sobretudo, à natureza reversível da reação em que é baseado (BAKEWELL, 2013).

Esse processo é a base para os demais processos desenvolvidos e se estrutura na reação da Figura 13, onde os grupos hidroxila e ácido carboxílico da molécula de ácido láctico reagem diretamente uns com os outros para produzir água e poli(ácido láctico) (RIVADULLA, 2019):

Figura 13 - Reação de condensação para produção de PLA.



FONTE: adaptado de RIVADULLA (2019).

Segundo Auras et al. (2011), a preparação de PLA a partir de ácido láctico por condensação direta pode ser dividida em três etapas principais:

- A. Remoção do teor de água livre - Além do ácido láctico, a matéria-prima utilizada no processo também contém água. Assim, devido ao equilíbrio entre ácido láctico e água na reação, apenas uma pequena quantidade de oligômeros de ácido láctico pode ser formada. De maneira que, para converter o ácido láctico em PLA, primeiro a água deve ser removida do sistema, sendo essa retirada normalmente realizada em evaporadores de filme descendente.
- B. Policondesação de oligômeros - Nesse segundo estágio, o ácido láctico é convertido em PLA de baixo peso molecular ou oligo(ácido láctico), o oligômero do ácido láctico. Dentro desta etapa, a remoção de água não é crítica por conta da baixa viscosidade da mistura de reação, sendo que o ponto determinante neste estágio é, geralmente, a reação química que é significativamente afetada pelo catalisador usado, sendo esse, tradicionalmente, composto de ácidos fortes ou compostos organometálicos.
- C. Policondensação do fundido – Nessa terceira etapa, a remoção de água se torna crítica, pois para potencializar a reação de polimerização do LA e minimizar reações inversas, a água formada na mistura reacional deve ser removida de forma mais eficiente.

Assim, considerando-se as etapas citadas, sobretudo a última, tem-se que a remoção de água se torna difícil com o decorrer do processo e pode ser determinante para produzir PLA de peso molecular mais alto, principalmente porque há um aumento da viscosidade da mistura de reação (IBRAHIM e SHAMSUDDIN, 2021). A polimerização por condensação é a rota menos dispendiosa, mas com essa é mais difícil obter polímeros maiores e, embora o uso de agentes de acoplamento de cadeia ou adjuvantes promotores de esterificação possam auxiliar em aumentar a massa molecular do produto, isso adiciona maior custo e complexidade ao processo (FARRINGTON et al., 2005).

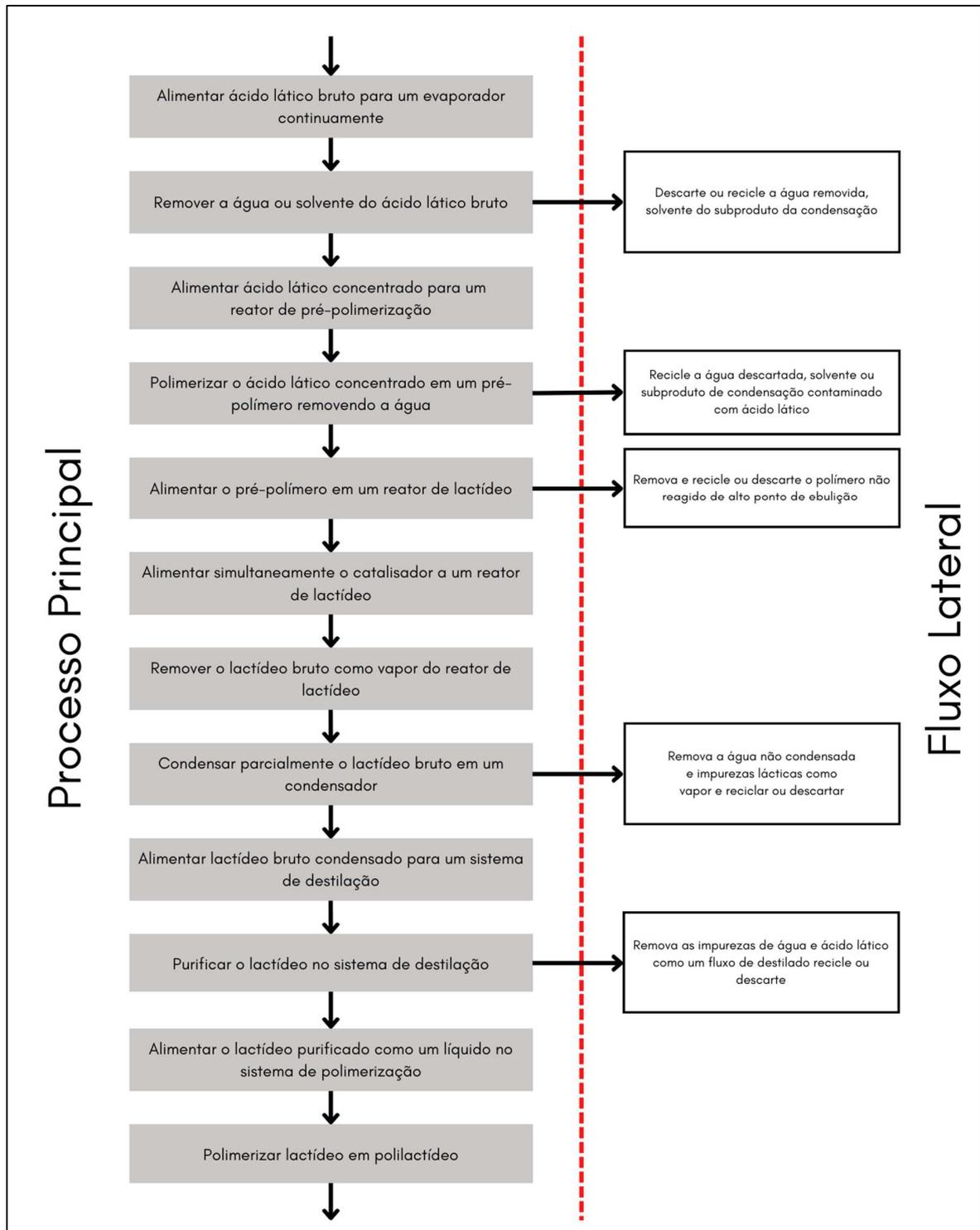
No segundo processo citado, via desidratação azeotrópica, se fazem presentes os mesmos estágios principais citados na policondensação direta do ácido láctico, com exceção de que o último estágio é eliminado porque a reação é realizada em solução. Com essa alteração, a remoção da água do meio de reação torna-se mais fácil e um peso molecular maior para o PLA pode ser alcançado. Contudo, o solvente utilizado deve ser “seco” para a remoção de água e, por conta dessa necessidade, a desidratação azeotrópica torna-se um processo prejudicado do ponto de vista ambiental e econômico. Além disso, traz-se a necessidade de recuperar o polímero da corrente de produto com solvente, o que acaba trazendo um excesso de mão-de-obra, um processo produtivo mais lento e, geralmente, uma diminuição no rendimento em relação à matéria-prima utilizada. Somando-se a isso, essa técnica requer vários compostos e catalisadores sofisticados que surgem como potenciais impurezas no produto final. Por esses motivos, esse processo acaba perdendo espaço para os outros processos, como a policondensação, já citada e, sobretudo, o processo que utiliza a abertura de anel de lactídeo (AURAS et al., 2011; RIVADULLA, 2019).

Assim, atualmente, a maioria dos desenvolvimentos a respeito tem focado na polimerização por abertura de anel de lactídeo. O ROP baseia-se na remoção de água em condições mais amenas em várias etapas de processamento, sem a necessidade de solvente e no intuito de produzir um dímero intermediário cíclico, o lactídeo. O processo via ROP é dividido, geralmente, em 3 etapas (RIVADULLA, 2019):

- Policondensação: No processo ROP, a policondensação é a primeira etapa a ser realizada e durante esta fase, PLA de baixo peso molecular é conseguido a partir de ácido láctico.
- Fabricação de lactídeo (despolimerização): O lactídeo (dímero cíclico) é obtido do pré-polímero fabricado no estágio inicial através de uma reação de equilíbrio. A produção do dímero de lactídeo resulta em três formas possíveis deste: D-lactídeo; L-lactídeo; e D,L-lactídeo, também chamado meso-lactídeo.
- Polimerização por abertura de anel: Esta etapa é conduzida pela reação de polimerização por abertura de anel para a preparação de PLA de alto peso molecular a partir de lactídeo. Essa reação pode ser realizada com polimerização em fusão, polimerização em massa, polimerização em solução e polimerização em suspensão.

As etapas gerais do processo via ROP podem ser vislumbradas na figura a seguir (Figura 14):

Figura 14 - Etapas de produção do PLA via ROP.



FONTE: Adaptado de SIN, RAHMAT e RAHMAN (2012).

Como visto na Figura 14, inicialmente, o LA bruto é alimentado em um evaporador, sendo usado para vaporizar a água e outras impurezas como produto de topo, enquanto o produto principal é o LA concentrado. Esse ácido láctico concentrado é transferido para um reator de pré-polimerização, que consiste, na realidade, de um segundo evaporador, que remove ainda mais a água do LA. Simultaneamente à remoção da água, ocorre a polimerização por condensação para formar PLA com peso molecular baixo. A remoção da água é importante para garantir que a reação siga em direção aos produtos (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

O oligômero (ou pré-polímero) produzido, é alimentado no reator de despolimerização e adicionado de catalisador. O processo é frequentemente catalisado pelo octanoato de estanho, mas diversas são as possibilidades de catalisadores que podem ser alimentados com a corrente de pré-polímero no reator, tal como os apresentados na Tabela 8 (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012):

*Tabela 8 - Diferentes catalisadores usados para produção de PLA.*

<b>Polímero</b>	<b>Catalisador</b>
DL-PLA/L-PLA	Isopropóxido de alumínio
DL PLA	Octanoato de estanho
L-PLA	Octanoato de estanho
L-PLA	Octanoato de Sn e compostos de Ti e Zr
D-PLA/L-PLA/DL-PLA	Trifluormetano sulfonato de estanho, Trifluormetano sulfonato de escândio (III)
L-PLA	Alcóxidos de Mg, Zn, Al e Ti
L-PLA	Itrium Tris (2,6-di-tertbutilo de fenolato) (em tolueno)
DL-PLA	Lactato de Zinco
DL-PLA/L-PLA	Butilmagnésio, reagente de Grignard
L-PLA	Naftalenídeo de potássio
L-PLA	Complexos de ferro com ácidos (acético, butírico, isobutírico, dicloroacético)

*FONTE: SANGAROTE (2016).*

As cadeias de oligômeros que não reagiram nessa etapa, com seu alto ponto de ebulição, permanecem no fundo do reator podendo ser recuperadas e recicladas de volta para o reator de pré-polimerização. O uso de tal fluxo de reciclagem não só melhora a recuperação de matéria-prima, mas também ajuda a melhorar o rendimento da produção e reduz o custo do tratamento de resíduos. O produto de interesse dessa reação, o vapor de lactídeo bruto, embora dependa da qualidade do monômero alimentado no processo, consiste em uma mistura de L-lactídeo, D-lactídeo e meso-lactido e alguns produtos de volatilidade menor, como água e LA. A coluna de

destilação é montada como próxima etapa do processo para purificação das impurezas restantes do lactídeo que podem ser descartadas ou recicladas no início do processo (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

Por fim, o lactídeo produzido é polimerizado na presença de catalisadores em altas temperaturas, sendo que esses podem ser de diversos tipos e o octanoato de estanho pode ser utilizado nessa reação também (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

A Tabela 9 mostra um resumo das comparações entre as rotas possíveis para se obter o PLA de alto peso molecular e foi extraída do trabalho de Rivadulla (2019):

*Tabela 9 - Critérios de avaliação para possíveis rotas de reação para produção de PLA.*

Critério de avaliação	Policondensação		Abertura de Anel
	Direta	Desidratação Azeotrópica	
<b>Econômico</b>	✓	✗	✓
<b>Energético</b>	-	✗	✓
<b>Segurança de Processo</b>	✓	✗	✓
<b>Ambiental</b>	✓	✗	✓
<b>Viabilidade técnica</b>	✓	✓	✓
<b>Condições de operação e requisitos</b>	✗	-	✓

*FONTE: RIVADULLA (2019).*

### 2.5.3. Aplicações do PLA

O grande atrativo do PLA está sobretudo na possibilidade de substituir os polímeros à base de petróleo o que pode auxiliar muito na busca por mitigar os problemas com o acúmulo de resíduos plásticos em aterros sanitários (SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

Uma vez que normalmente se apresenta com elevada transparência, com taxa de cristalização relativamente baixa, biodegradabilidade, boa processabilidade e propriedades mecânicas consideráveis, esse biopolímero está encontrando uma infinidade de aplicações interessantes, sendo um candidato promissor à fabricação de filmes, embalagens termoformadas, garrafas moldadas por injeção, tecidos poliméricos, fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, embalagens para agricultura, entre outros (BRITO et al., 2011).

Embora o PLA seja um polímero antigo, a maioria dos seus usos no início do desenvolvimento limitavam-se a aplicações biomédicas por conta de sua disponibilidade reduzida

e alto custo de fabricação. Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de processos em larga escala para a produção mais economicamente atrativa desse biopolímero, ele começou a ser buscado na produção de embalagens e outras aplicações. De modo que, atualmente, a principal aplicação do PLA produzido é na área de embalagens, cerca de 70%, sendo o restante no setor de fibras e têxtil, automotivo, agricultura, eletrônicos, etc (PRADELLA, 2006).

Na área médica, o PLA é promissor para aplicações de engenharia de tecidos, não apenas como material de construção de *scaffolds*, que são suportes biocompatíveis nos quais células podem ser cultivadas com o propósito de construir um tecido, mas também por suas propriedades de transporte de medicamentos. Esses *scaffolds* de PLA podem ser implantados em locais lesados para apoiar os tecidos e auxiliar na recuperação, trazendo vários benefícios, além do fato ser possível projetar o biopolímero para chegar próximo às propriedades mecânicas dos tecidos nativos (DI LORENZO e ANDROSCH, 2018). A utilização desses materiais biorreabsorvíveis na área médica vem crescendo significativamente desde sua descoberta, e seus usos, além da regeneração de tecidos citada e como veículo de medicamentos, incluem a confecção de suturas, a fixação de fraturas, reposição óssea, reparo de cartilagem, fixação de ligamentos e implantes, sendo empregado na forma de parafusos, pinos e grampos. Contudo, para a aplicação de PLA nessa área, se faz necessária a utilização do estereoisômero L- ácido láctico de pureza bastante elevada (acima de 95%) como monômero na polimerização (RODRIGUES, 2016; SIN, RAHMAT e RAHMAN, 2012).

Já para utilizações um pouco menos nobres, como a confecção de plásticos biodegradáveis pode-se utilizar qualquer um dos isômeros do ácido láctico, ou da mistura racêmica, e não necessita-se de um elevado grau de pureza por parte do monômero para a aplicação (RODRIGUES, 2016).

Embora tenha um campo vasto de aplicação, algumas dessas precisam passar por melhorias, sobretudo o seu uso como substituto de termoplásticos convencionais. A sua maior fragilidade e a biodegradabilidade, podem trazer incerteza quanto ao seu desempenho em algumas aplicações sob condições de temperatura e umidade adversas, além do seu custo mais alto diminuir sua atratividade. No entanto, alguns desses desafios podem e estão sendo superados através de revestimento com outros materiais, misturas de PLA, copolímeros, etc. E, com esses desenvolvimentos, as perspectivas são voltadas a uma expansão ainda maior de aplicações e, com o encarecimento do petróleo, o fortalecimento das políticas ambientais e o desenvolvimento de

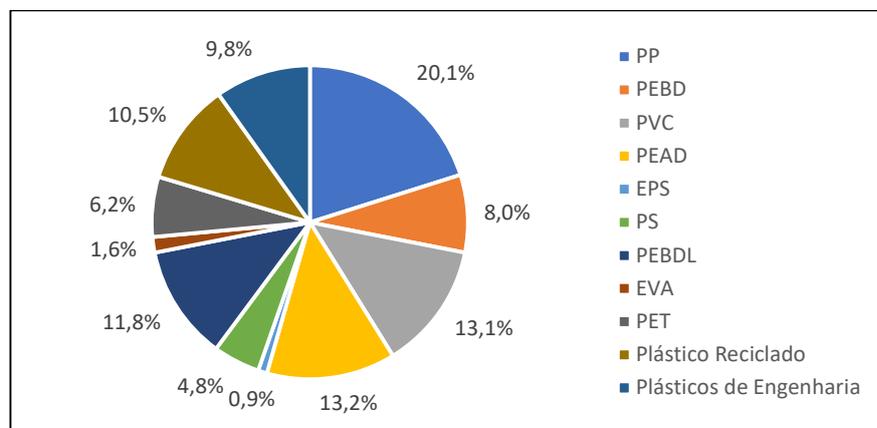
fontes de matérias-primas alternativas e de baixo valor, espera-se que o mercado de PLA seja bastante impulsionado nos próximos anos (PANG et al., 2010).

#### 2.5.4. Mercado de Bioplásticos e do PLA

Em relação aos polímeros de origem petroquímica, segundo o relatório Perfil 2020 publicado pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a produção nacional de resinas termoplásticas alcançou 8,2 milhões de toneladas, aproximadamente 2% da produção mundial da resina (ABIPLAST, 2021).

Dentre as principais resinas produzidas, ainda de acordo com o relatório produzido pela ABIPLAST, estão o Polipropileno (PP) com 20,1% do consumo, o Polietileno de alta densidade (PEAD) com 13,2% e o Policloreto de vinila (PVC), representando 13,1%. A Figura 15, a seguir, mostra o percentual das demais resinas (ABIPLAST, 2021).

Figura 15 - Principais resinas consumidas no Brasil em 2020.



FONTE: adaptado de ABIPLAST (2021).

Quanto aos transformados plásticos, em 2019, o Brasil foi responsável por produzir 7,1 milhões de toneladas, aproximadamente 2% da produção mundial. Segundo levantamentos da ABIPLAST em 2021, o Brasil conta com aproximadamente 10,8 mil empresas de transformados plásticos sendo que a maioria delas se concentra nas regiões Sul e Sudeste, contando com mais de 9,0 mil empresas o que corresponde à aproximadamente 83,5% do total. São Paulo é o estado com

o maior número de empresas do nicho com 4,6 mil, representando 42,5% do total (ABIPLAST, 2021).

Já em relação à produção de bioplásticos, hoje, mundialmente, a produção representa menos de 1% do total de materiais plásticos produzidos anualmente, que alcança mais de 367 milhões de toneladas. Contudo, sobretudo por conta da demanda crescente e o surgimento de novas aplicações e produtos mais sofisticados a partir desses materiais, o mercado de bioplásticos têm crescido e se diversificado continuamente, mesmo havendo uma ligeira diminuição na produção global de plásticos no geral (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2022).

Desde o início do mercado de bioplásticos no mundo, a Ásia foi se destacando como o principal centro de produção, sendo que aproximadamente 50% desse tipo de material tem origem asiática. Em segundo lugar, a Europa, hoje, possui quase um quarto da capacidade produtiva mundial, no entanto, acredita-se que a participação da Europa e de outras regiões do mundo deve diminuir significativamente nos próximos anos, de modo que, as previsões colocam a Ásia com mais de 70% da capacidade mundial até 2026. A Figura 16 mostra a representatividade regional no mundo em relação à capacidade produtiva de bioplásticos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2022):

*Figura 16 - Participação regional na capacidade produtiva mundial de bioplásticos.*



*FONTE: adaptado de EUROPEAN BIOPLASTICS (2022).*

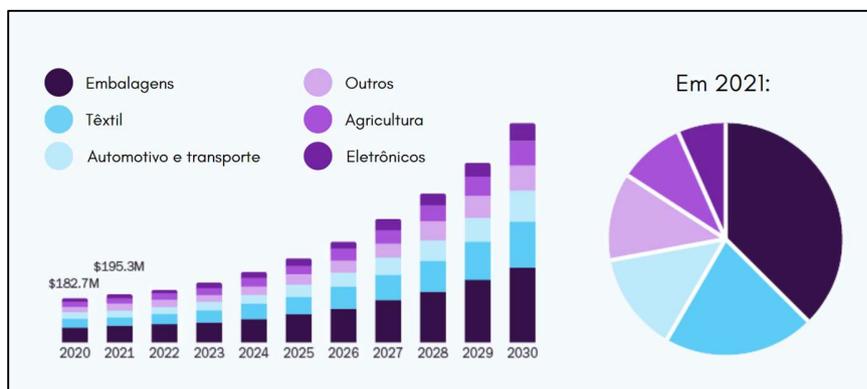
Hoje, já existem alternativas de bioplásticos para quase todos os materiais plásticos convencionais e espera-se que a capacidade de produção desses materiais e sua diversificação continuem a aumentar nos próximos anos. Esses materiais são usados para uma variedade de aplicações, desde embalagens e produtos de consumo até eletrônicos, automotivos e na indústria

têxtil. O setor de embalagem se dá como o maior segmento de mercado para esses produtos, correspondendo a mais de 47% (0,99 milhões de toneladas) do mercado total em 2020 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2022).

Nesse mercado o Poli(ácido lático) se destaca, sendo um dos principais biopolímeros produzidos no mundo e representando um total de 10,3% de toda a matéria-prima utilizada na produção de materiais bioplásticos (FORTUNA, 2020). O mercado global de PLA foi avaliado em US\$ 566,74 milhões em 2021 e espera-se que haja um avanço com uma taxa de crescimento anual de mais de 26,6% entre o ano de 2022 e 2030. Têm-se que a crescente demanda por embalagens flexíveis está criando um incentivo enorme para o crescimento da indústria de embalagens globalmente, parte disso devendo-se à crescente necessidade desse material na indústria de alimentos. Assim, espera-se que esse crescimento do mercado de embalagens alavanque ainda mais o mercado de PLA nos próximos anos e seja responsável por um salto enorme do valor de mercado deste, sendo que as perspectivas de crescimento do segmento projetam que o valor de mercado, ainda em 2022, estará US\$ 624,90, e deve atingir USD 2.709,61 milhões no ano de 2030, tendo, portanto, um crescimento esperado de aproximadamente 334% nesses 8 anos (GRANDVIEWRESEARCH, 2022).

Foi justamente o segmento de embalagens o responsável pela maior participação na receita para o PLA, representando mais de 36% em 2021, por conta da sua utilização na fabricação de garrafas, potes e recipientes, bem como para embalagens de alimentos. Essa maior opção pela utilização do PLA no ramo das embalagens deve-se sobretudo à maior busca dos consumidores por soluções ambientalmente amigáveis e embalagens sustentáveis, sobretudo, devido à conscientização recente quanto a esses aspectos (GRANDVIEWRESEARCH, 2022). A seguir, têm-se um gráfico mostrando o crescimento acentuado de mercado do PLA, junto à representatividade dos setores que mais utilizam do polímero (Figura 17):

Figura 17 - Mercado mundial de PLA por segmento.



FONTE: GRANDRESEARCHVIEW (2022).

As principais empresas do setor de produção de PLA são a Total Corbion PLA e a NatureWorks. A Tabela 10 apresenta as principais plantas produtoras de PLA e suas capacidades produtivas:

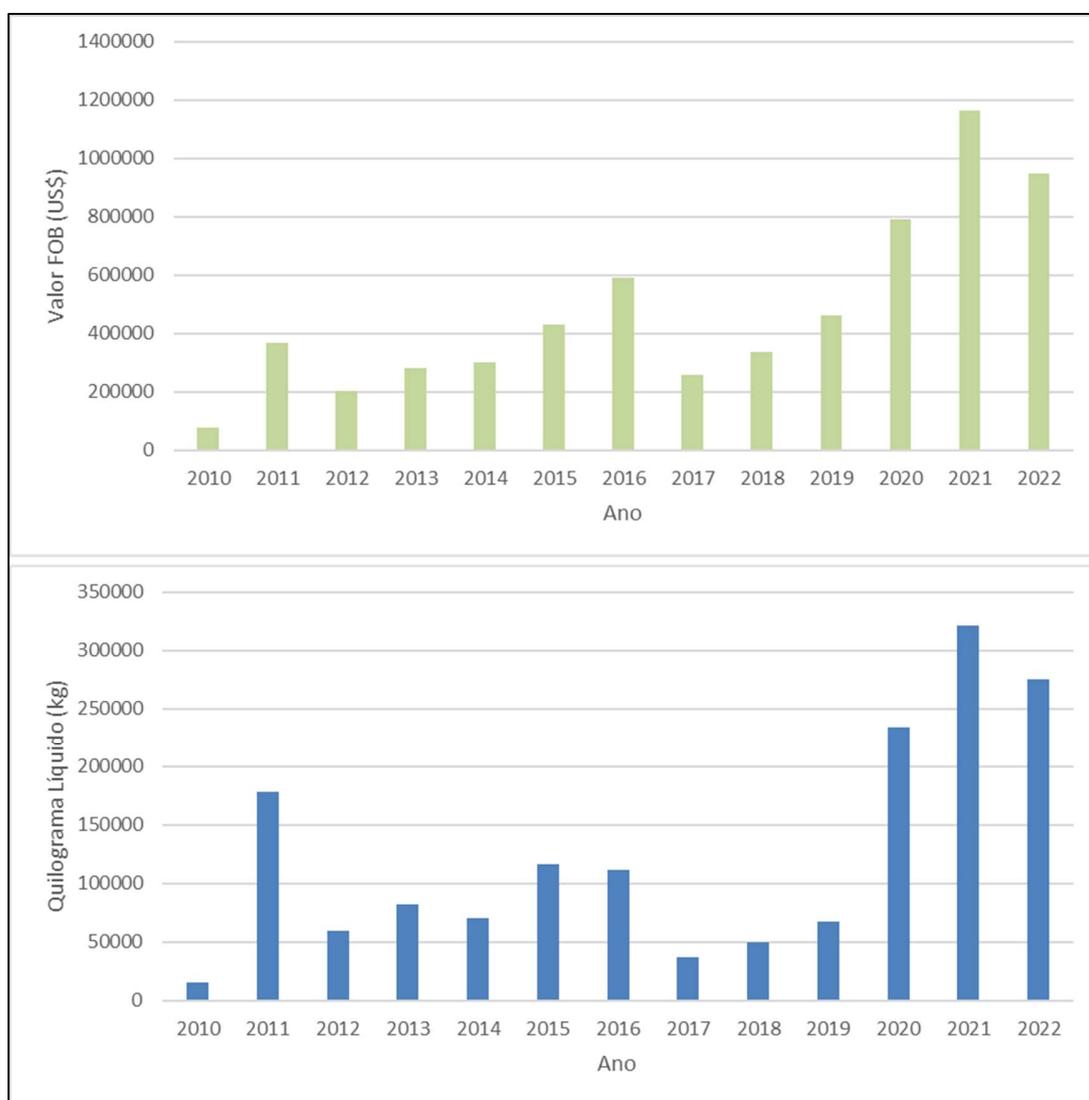
Tabela 10 - Capacidade produtiva e localização das principais plantas produtoras de PLA.

Principais projetos de PLA em 2018-2020	Localização de operação	Produção (t/ano)
NatureWorks	USA	150.000
Total Corbion PLA JV	Thailand	75.000
Hisun	China	45.000
BBCA & Galactic	China	40.000
COFCO	China	10.000
Hengtian	China	10.000
SuPLA	China	10.000
TongJieLiang	China	10.000
TianRen	China	3.000
Synbra	Netherlands	5.000
Futterro (under Galactic)	Belgium	1.000
Jiangxi KeYuan	China	1.000
Sulzer	Switzerland	<1.000
Pyramid (under Udhe)	Germany	<1.000

FONTE: adaptado de JEM e TAN (2020).

No Brasil, ainda não existe produção do polímero do ácido lático e este ainda não possui uma presença tão forte no país. Segundo dados de comércio exterior do Ministério da Economia do Brasil, entre 2010 e 2021, a importação média brasileira de PLA foi de aproximadamente 125 toneladas por ano, com uma média de preço (FOB) próxima a US\$ 3.825,00 por tonelada. O histórico de dados de importação (Valor FOB e Quilograma Líquido) de 2010 à 2021 estão apresentados nos gráficos da Figura 18, a seguir (MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL, 2022):

Figura 18 - Histórico de dados de importação para o PLA (Valor FOB e Quilograma Líquido) de 2010 à 2022.



FONTE: MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL (2022).

## 2.6. Avaliação econômica em Design de Processos

Qualquer que seja o projeto de design de processo que esteja se trabalhando, este não deve seguir para as próximas etapas de desenvolvimento antes que os custos sejam considerados, sendo necessário o acompanhamento de estimativas de custo ao longo de todas as fases do projeto, incluindo etapas iniciais, quando as especificações completas não são acessíveis, como é o caso do nível de desenvolvimento do trabalho presente. E, para essa etapa inicial de projeto, para que seja possível avaliar o investimento a ser despendido e a possibilidade de geração de lucro, se faz necessário mapear os custos possíveis para a planta/investimento (TURTON et al., 2008).

Deve-se considerar na avaliação econômica do processo que, para que um projeto de planta seja considerado aceitável, este deve se dar como um processo capaz de operar em condições em que seja possível gerar lucro. O investimento total para qualquer processo consiste em investimento de capital fixo para equipamentos e instalações na planta mais capital de giro, além dos custos para manter a planta operando (PETERS e TIMMERHAUS, 1991; TOWLER e SINNOTT, 2013).

### 2.6.1. Estimativas de custo

Há diversas formas de se fazer essas estimativas de custos e, normalmente, as possibilidades estão limitadas ao nível de detalhamento atual do projeto e sua precisão depende da quantidade de detalhes do projeto, precisão dos dados de custo disponíveis e o tempo gasto na preparação da estimativa. Segundo Turton, existem cinco classificações de estimativas de custo geralmente aceitas nos projetos de processos industriais e que dependem do nível de desenvolvimento do projeto, sendo elas (TURTON et al., 2008):

- **Estimativa de ordem de grandeza** - esse tipo de estimativa normalmente se baseia em informações de custo para um processo completo, obtido de plantas construídas anteriormente. Essas informações de custo são então ajustadas usando fatores de escala apropriados para capacidade e inflação para fornecer o custo de capital estimado. Esse nível de estimativa, normalmente, requer apenas um diagrama de blocos do processo.
- **Estimativa de estudo** - esse tipo de estimativa utiliza uma lista dos principais equipamentos encontrados no processo. Cada equipamento é dimensionado de forma aproximada e seu custo aproximado é determinado, sendo o custo total do equipamento

fatorado para fornecer o custo de capital estimado. Nesse nível, é conseguido um diagrama de fluxo do processo (PFD) inicial.

- **Estimativa preliminar** - esse nível exige o dimensionamento mais preciso dos equipamentos em comparação ao usado na estimativa de estudo. Além disso, o *layout* aproximado dos equipamentos é feito juntamente com estimativas de tubulação, instrumentação e requisitos elétricos. Assim, este tipo de estimativa, inclui esboços dos equipamentos principais e estimativas de gastos com utilidades.
- **Estimativa definitiva** - Este tipo de estimativa requer especificações preliminares para todos os equipamentos, utilidades, instrumentação, elétrica e *off-sites*. Normalmente, contempla a concepção de PFD final, esboços de equipamentos, balanços de utilidades e um diagrama preliminar de tubulação e instrumentação (P&ID), etc.
- **Estimativa detalhada** - Este tipo de estimativa requer engenharia completa do processo e todos os *off-sites* e utilitários relacionados, além de cotações de fornecedores para aquisição de todos os itens mais caros levantados. A partir dessa estimativa, a planta está pronta para seguir para a fase de construção. Envolve a concepção de PFD e P&ID finais, esboços de equipamentos, balanços de utilidades, plano de plotagem e diagramas de elevação e isométricos de tubulação.

Os custos de um Projeto de Processo podem ser divididos em 2 tipos: os custos de investimento (CAPEX) e os custos operacionais (OPEX)

#### 2.6.1.1. Custos de Capital (CAPEX)

Os custos de capital em Projeto de Processos Químicos (PPQ), referem-se aos custos associados construção de uma nova planta ou modificações de uma já existente. Os custos de capital do projeto, tentam levar em conta e trazer estimativas do custo total de projetar, construir e instalar a planta desenhada. O investimento de capital fixo é composto, normalmente, por (TOWLER e SINNOTT, 2013):

- O investimento dentro dos limites da bateria (ISBL), correspondendo ao custo dos equipamentos da própria planta;
- Os custos relacionados à infraestrutura que receberá a planta - o investimento externo (OSBL);

- Os custos com engenharia e construção;
- Encargos de contingência.

Ainda segundo Towler e Sinnott (2013), o custo ISBL inclui o custo de aquisição e instalação de todos os equipamentos de processo que compõem a nova planta, incluindo (TOWLER e SINNOTT, 2013):

- Os principais equipamentos de processo;
- Itens a granel, como tubulações, fiação, instrumentos, estruturas, óleos lubrificantes, etc.;
- Obras civis, como estradas, fundações, estacas, edifícios, etc.;
- Trabalho de instalação e supervisão, etc.

Além dos custos diretos, no ISBL há também custos considerados indiretos, que incluem (TOWLER e SINNOTT, 2013):

- Custos de construção como aluguel de equipamentos de construção, construções temporárias, água e energia temporárias, oficinas de construção, etc.;
- Despesas e serviços, como cantinas, custos de especialistas, etc.;
- Seguro de construção;
- Benefícios e encargos trabalhistas, etc.

Somado ao ISBL, os custos de capital envolvem também o custo externo ou investimento OSBL, que abarcam os custos das adições que devem ser feitas à infraestrutura do local para acomodar a adição da nova planta. Os investimentos externos incluem, normalmente: Subestações elétricas principais, aparelhagem e linhas de energia, usinas de geração de energia, caldeiras, tratamento água de resfriamento, tubulações de água, desmineralização de água, estação de tratamento de águas residuais, drenagem do local e esgotos, oficinas e instalações de manutenção, e muitos outros fatores. Esses custos externos são, geralmente, estimados como uma proporção dos custos ISBL nos estágios iniciais de design de um projeto. Os custos externos geralmente estão na faixa de 10% a 100% dos custos ISBL, dependendo do escopo do projeto e do nível de estruturação que já existe no local em que se pretende colocar a planta (TOWLER e SINNOTT, 2013).

Por fim, entram ainda nos Custos de Capital: os custos de engenharia e os encargos de contingência. Em relação à engenharia, somam-se os custos de projeto detalhado e outros serviços

de engenharia necessários para realizar o projeto da planta. Já os encargos de contingência citados, correspondem aos custos extras adicionados ao orçamento do projeto, já que, como todas as estimativas de custo são bastante incertas, se faz necessário considerar essa “gordura” adicional para permitir variação da estimativa de custo e possíveis imprevistos (TOWLER e SINNOTT, 2013).

Estimativas detalhadas desses custos de projeto só se justificam se os dados de custo disponíveis forem confiáveis e o projeto foi levado ao ponto em que todos os itens de custo podem ser identificados e incluídos. Para projetos em estágios iniciais de desenvolvimento, fatores típicos para os componentes do custo de capital podem ser usados para fazer uma estimativa aproximada usando o custo estimado com equipamentos. Alguns desses fatores típicos fornecidos por Towler e Sinnott (2013) são dados na Tabela 11.

*Tabela 11 - Fatores Típicos para Estimativa do Custo de Capital Fixo do Projeto.*

Item	Tipo de processo		
	Fluídos	Fluídos-Sólidos	Sólidos
Custo total de compra dos equipamentos principais	$C_e$	$C_e$	$C_e$
Montagem do equipamento	0,3	0,5	0,6
Tubulações	0,8	0,6	0,2
Instrumentação e controle	0,3	0,3	0,2
Elétrica	0,2	0,2	0,15
Civil	0,3	0,3	0,2
Estruturas e edifícios	0,2	0,2	0,1
Revestimento e pintura	0,1	0,1	0,05
ISBL	3,3	3,2	2,5
OSBL	0,3	0,4	0,4
Projeto e Engenharia	0,3	0,25	0,2
Contingência	0,1	0,1	0,1
Custo total de capital fixo	6,0	6,1	4,6

*FONTE: TOWLER e SINNOTT (2013).*

Outro constituinte do investimento total, o capital de giro, é o dinheiro adicional necessário, acima do custo para construir a fábrica, operá-la e administrá-la até que ela comece a gerar renda. Durante todo o período de operação da planta, o capital de giro é necessário, sendo este recuperado no fim da vida útil do projeto. Assim, esse custo aparece como uma saída no primeiro ano do fluxo de caixa e como uma entrada no último ano de projeto (TOWLER e SINNOTT, 2013; PACHECO e BARCELLOS, 2021).

O capital de giro pode variar de 5% do capital fixo para um processo simples de produto único, com pouco ou nenhum armazenamento de produto acabado até 30% para um processo de produção de uma gama diversificada de graus de produtos para um mercado sofisticado (TOWLER e SINNOTT, 2013).

#### 2.6.1.2. Custos de Operação (OPEX)

Os custos operacionais (ou OPEX), diferentemente dos custos de capital, ocorrem durante a vida útil do projeto e, dependendo da natureza do gasto, dividem-se em custos fixos e custos variáveis (TOWLER e SINNOTT, 2013).

Os custos variáveis de produção são custos que são proporcionais à produção da planta ou a sua taxa de operação e incluem os custos de (TOWLER e SINNOTT, 2013):

- Matérias-primas consumidas pelo processo;
- Utilidades;
- Consumíveis - solventes, ácidos, bases, materiais inertes, inibidores de corrosão, aditivos, catalisadores e adsorventes.
- Descarte de efluentes;
- Embalagem e transporte - tambores, sacos, caminhões-tanque, fretes, etc.

Na indústria química, um dos maiores custos de uma operação de produção é com a aquisição das matérias-primas envolvidas no processo. A quantidade de matéria-prima que deve ser fornecida por unidade de tempo ou por unidade de produto pode ser determinada a partir de balanços materiais de processo. Em muitos casos, certos materiais atuam apenas como agentes de produção e podem ser recuperados até certo ponto. Portanto, o custo deve ser baseado na quantidade de matérias-primas realmente consumidas, conforme determinado a partir dos saldos gerais dos materiais (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

Para quantificação dos saldos de matérias-primas, normalmente, faz-se a utilização o do Balanço de Massa. O desenvolvimento do balanço de massa consiste na aplicação do princípio da conservação da massa na análise do sistema avaliado. Para um processo químico, considerando que não há acúmulo no sistema, o fluxo de massa pode ser avaliado utilizando da seguinte equação (Equação 1): (BADINO JÚNIOR e CRUZ, 2017; PETERS e TIMMERHAUS, 1991)

$$SAI = ENTRA + REAGE \quad (1)$$

Sendo o termo “REAGE” negativo quando o que está sendo analisado é consumido e positivo quando se trata de um produto

Para preços de matérias-primas, normalmente, as cotações diretas de fornecedores em potencial são preferíveis aos preços de mercado publicados. No entanto, para análises preliminares de custos, como a que está sendo desenvolvida no trabalho, os preços de mercado são frequentemente usados para estimar os custos das matérias-primas. A razão entre o custo das matérias-primas e o custo total da planta varia consideravelmente para diferentes tipos de plantas, sendo que, normalmente, estão na faixa de 10 a 50 % do custo total do produto nas indústrias de produtos químicos (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

Já os custos fixos de produção são custos presentes independentemente da taxa de operação da planta ou da produção. Estes custos incluem: Mão de obra operacional; Supervisão; Sobrecarga salarial direta; manutenção, que inclui materiais e mão de obra; Impostos sobre propriedade e seguros; aluguel de terrenos (e/ou prédios); custos gerais da planta, como encargos para cobrir funções gerais corporativas, como recursos humanos, P&D; custos de vendas e marketing (TOWLER e SINNOTT, 2013; PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

Quanto aos custos com mão-de-obra, relaciona-se, principalmente, os salários dos operadores que trabalham na fábrica. Normalmente, numa planta industrial, sabe-se que o salário de cada operador varia e é intrinsecamente dependente de sua função, sua responsabilidade, sua experiência, e diversos outros critérios. Por isso, não é possível quantificar exatamente o custo por trabalhador, sendo necessário realizar, normalmente, uma estimativa de um salário médio para os operadores (RIVADULLA, 2019).

Segundo Towler e Sinnott (2013), a supervisão geralmente é considerada como sendo 25% do trabalho operacional, e a sobrecarga salarial direta está, geralmente, entre 40 a 60% dos custos de mão-de-obra operacional e supervisão somados.

Têm-se ainda que, normalmente, uma quantia considerável de despesas é necessária para manutenção e reparos para que uma planta seja mantida em condições operacionais eficientes. Essas despesas incluem o custo de mão de obra, materiais e supervisão empregados em manutenção de equipamentos e do espaço físico da planta (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

Os custos anuais para manutenção e reparos de equipamentos podem variar de 2% do custo do equipamento, se as demandas de serviço forem pequenas, a 20%, nos casos em que houver demandas operacionais severas. Nas indústrias de processo, o custo total da planta por ano para manutenção e reparos é aproximadamente igual a uma média de 6% do investimento de capital fixo. A Tabela 12 fornecida por Peters e Timmerhaus (1991) fornece um guia para estimativa de custos de manutenção e reparo em função das condições do processo (PETERS e TIMMERHAUS, 1991).

*Tabela 12 - Guia para a estimativa de custos de manutenção e reparo de processos.*

Tipo de Operação	Custo de manutenção como porcentagem do investimento de capital fixo (anual)		
	Remunerações	Materiais	Total
Processos Químicos Simples	1-3	1-3	2-6
Processos médios com condições normais de operação	2-4	3-5	5-9
Processos complicados, condições operacionais de corrosão severa ou instrumentação extensa	3-5	4-6	7-11

*FONTE: Adaptado de PETERS e TIMMERHAUS (1991).*

Ainda segundo Peters e Timmerhaus (1991), os custos de distribuição e marketing variam muito para diferentes tipos de plantas, mas, para a maioria delas, esses estão dentro da faixa de 2 a 20% do custo total do produto. Sendo valores mais altos, geralmente, aplicados à produtos novos ou vendidos em pequenas quantidades e a um grande número de clientes e mais baixos à produtos de grande volume. Ainda segundo Peters e Timmerhaus (1991), têm-se os custos com Pesquisa e desenvolvimento que correspondem de 2 a 6% do custo total do produto. Além dessas, pode-se adicionar as despesas administrativas gerais, incluindo custos para salários de executivos, salários de escriturários, taxas, material de escritório e comunicações, que pode ser estimada em 2% do custo total com o produto segundo os mesmos autores.

## 2.6.2. Correção de custos no projeto

É comum em Projeto de Processos Químicos a utilização de dados históricos para a estimativas de custo de projetos atuais. No entanto, quase nunca se encontra dados para a exata capacidade produtiva que está se trabalhando no presente, sendo necessário extrapolar os custos para uma capacidade maior ou menor, ou mesmo considerar os desvios relacionados aos diferentes períodos entre o dado histórico e a data atual ou relacionados à diferença de localização destes. Assim, diversas formas foram desenvolvidas em literatura convencional de *Design* de processos para fazer correções relacionadas a isso.

### 2.6.2.1. Correção para a capacidade produtiva de projeto

A maneira mais fácil de fazer uma estimativa de ordem de grandeza do custo da planta é escalá-la do custo conhecido de uma planta anterior que usava a mesma tecnologia ou de dados publicados. Isso não requer nenhuma informação de projeto além da taxa de produção. O custo de capital de um projeto ou de equipamentos está relacionado à capacidade pela Equação 2 (TOWLER e SINNOTT, 2013):

$$C_2 = C_1 \left( \frac{S_2}{S_1} \right)^n \quad (2)$$

Onde  $C_2$  corresponde ao custo de capital do projeto com capacidade  $S_2$ ,

$C_1$  corresponde ao custo de capital do projeto com capacidade  $S_1$ .

O valor do índice  $n$  é tradicionalmente tomado como 0,6, a conhecida “regra dos seis décimos”. Esse valor pode ser usado para obter uma estimativa aproximada do custo de capital se não houver dados suficientes disponíveis para calcular o índice para o processo específico, como é o caso presente (TRIBE e ALPINE, 1986; TOWLER e SINNOTT, 2013).

### 2.6.2.2. Correção para o ano de projeto

Como o momento em que os dados de custo são relatados, normalmente, correspondem a anos passados, se faz necessário buscar formas de se converter esses custos de maneira que seja uma estimativa mais precisa para o momento. Ao depender de registros anteriores ou correlações publicadas para informações de preços, é essencial poder atualizar esses custos para levar em consideração as mudanças nas condições econômicas (inflação). Isso pode ser feito usando a seguinte expressão (Equação 3) (TOWLER e SINNOTT, 2013; TURTON et al., 2008).

$$\text{Custo no ano A} = \text{Custo no ano B} \left( \frac{\text{Valor do índice no ano A}}{\text{Valor do índice no ano B}} \right) \quad (3)$$

Assim, usualmente, para se atualizar os dados históricos de custos, faz-se uso de índices de custos publicados. Eles relacionam os custos atuais com os custos em períodos passados e são baseados em dados de custos de mão de obra, materiais e energia publicados em resumos estatísticos do governo (TOWLER e SINNOTT, 2013; TURTON et al., 2008).

Vários tipos de índices podem ser utilizados na indústria química para ajustar os efeitos da inflação, sendo que, os índices mais geralmente aceitos na indústria química são o *Marshall and Swift Equipment Cost Index* e o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI)

### 2.6.2.3. Correção para a localização de projeto

A maioria dos dados de custos de instalações e equipamentos são fornecidos com base na Costa do Golfo nos EUA (USGC) ou Noroeste da Europa (NWE), pois esses são historicamente os principais centros da indústria química, ou então, quando se baseia em dados de trabalhos publicados, trabalha-se com localizações, quase sempre, diferentes, da qual está se buscando desenvolver o projeto. O custo de construção de uma fábrica em qualquer outro local depende, normalmente de (TOWLER e SINNOTT, 2013):

- Infraestrutura do local de fabricação e construção;
- Disponibilidade e custo de mão de obra local;
- Custos de envio ou transporte de equipamentos para o local;

- Direitos de importação ou outras tarifas locais;
- Taxas de câmbio

Essas diferenças são normalmente ajustadas na estimativa de custos usando um fator de localização através da Equação 4:

$$\text{Custo da planta na localização A} = \text{Custo da planta na localização B} \times FL \quad (4)$$

Onde FL é o fator de localização para a localização A em relação à base. Fatores de localização para locais internacionais são uma forte função de taxas de câmbio e, portanto, flutuam com o tempo. (TOWLER e SINNOTT, 2013)

### 3. METODOLOGIA

Como estabelecido, o trabalho presente teve como objetivo avaliar e definir um processo para a obtenção do PLA através do subproduto da produção do biodiesel. Assim, o trabalho iniciou com a realização de uma análise bibliográfica de forma exploratória a fim de mapear informações relevantes à montagem de um processo conceitual, e também à avaliação técnica e econômica dos processos disponíveis ao proposto, bem como compreender o mercado do poli(ácido láctico). Nessa revisão, as fontes analisadas foram, sobretudo, artigos científicos com temática similar ao presente projeto, além de sites, livros, ou qualquer outra fonte relevante ao tema proposto. Dentro disso, os principais meios de acesso a esses materiais foram o Portal Capes e as bases Science Direct e Google Scholar, além de buscas simples no Google por dados relevantes ao desenvolvimento. Os principais resultados dessa análise exploratória estão dispostos na seção anterior, a Revisão Bibliográfica.

Como uma das principais seções do trabalho, tentou-se desenvolver uma ampla revisão quanto aos métodos possíveis para obtenção de ácido láctico a partir do glicerol, na seção 2.4., uma vez que, ao tema proposto, essa se dava como uma parte do processo com informações não tão consolidadas, sobretudo, em se tratando de um processo industrial. Buscou-se compilar o máximo de informações a respeito das possibilidades de processo e outras informações relevantes ao tema, de modo que os resultados dessa busca pudessem ser utilizados no decorrer do restante do trabalho, inclusive em justificativas para escolhas dos processos e condições de processamento, desenvolvimento do fluxograma, conclusões, etc.

Em seguida, passou-se para a determinação de uma capacidade produtiva coerente de operação em cenário nacional. Para isso, a partir dos dados compilados ainda em etapa de Revisão Bibliográfica a respeito da situação de mercado para o PLA, que trouxe uma visão geral quanto ao potencial de movimentação do produto, a capacidade produtiva foi analisada a partir da possibilidade de substituição de produtos existentes no mercado, em especial para embalagens, juntamente aos estudos realizados em relação à produção da matéria-prima proposta que se dá como um subproduto do processo de biocombustíveis, e além de considerações a respeito de capacidades produtivas de plantas existentes no globo.

Seguindo, foi proposto um fluxograma para o processo estruturado a partir de uma análise das possibilidades encontradas em Revisão Bibliográfica.

### 3.1. Escolha das características do processo

As características do processo foram definidas em duas partes. Inicialmente, foi definida a rota tecnológica do processo de produção de ácido láctico para que pudesse ser utilizado na produção do poli(ácido láctico), a segunda parte do processo.

A tecnologia de produção de ácido láctico a partir do glicerol foi escolhida com base na análise dos processos, sobretudo em escala de bancada, encontrados na literatura, sendo usados como principais critérios para a escolha: a disponibilidade de informações para utilização no balanço material, mas, sobretudo informações quanto rendimento, seletividade e produtividade, além das condições de processo, dando-se preferência à processos com condições mais brandas. Incluindo as ponderações entre rota química e bioquímica, utilização ou não de catalisadores heterogêneos, etc.

Assim, analisando os métodos encontrados na literatura para produção desse composto, os métodos fermentativos para a preparação de ácido láctico a partir do glicerol apresentam várias desvantagens como: baixa produtividade, complexidade e gastos no isolamento e purificação do produto alvo (ZAVRAZHNOV, 2018). De maneira que foram descartados nesse ponto.

Baseado em dados da literatura, além dos processos biotecnológicos citados, encontram-se outros métodos de conversão, sobretudo a conversão oxidativa do glicerol na presença de bases. Para escolha de um processo para ser utilizado em escala industrial, ponderou-se quanto as vantagens e desvantagens de cada método e a evolução das metodologias de conversão ao longo dos anos com as publicações. A síntese hidrotérmica de ácido láctico a partir de glicerol é vista como uma provável alternativa aos métodos bioquímicos de baixa produtividade, como acompanhado na seção 2.4.1.

O início do desenvolvimento dos processos hidrotérmicos para conversão catalítica do glicerol em ácido láctico, trazia a conversão deste na presença de bases em condições severas de temperatura e pressão e, embora o método hidrotérmico permita sintetizar o ácido láctico a partir do glicerol com um alto rendimento, ele acabou sendo gradualmente abandonado uma vez que requer gastos de energia substanciais e dependem da implementação de equipamentos resistentes à corrosão e termicamente estáveis.

Assim, não abandonando a conversão oxidativa, novos estudos focaram na busca de sistemas catalíticos que permitissem diminuir a barreira de ativação da etapa de desidrogenação do glicerol, com o intuito, sobretudo, de diminuir a severidade das condições operacionais e o

consumo energético. Atualmente, sistemas catalíticos baseados em Cu, Au, Pt, Pd e outros metais ganharam força e estão sendo alvo de cada vez mais estudos sobre sua efetividade no processo e foram os que se optou por dar maior atenção no estudo presente.

A fim de avaliar e escolher entre os processos levantados, a produtividade (em  $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) das diferentes possibilidades encontradas foi estimada utilizando de informações apresentadas nos artigos que reportavam o processo e utilizando da equação apresentada (Equação 5). Essa informação se dá como uma característica importante para a seleção do processo a ser empregado, considerando que influi muito no tempo de processamento, na dimensão e, conseqüentemente, custo dos equipamentos de processo.

$$\text{Produtividade} = \frac{C_G \times Y_{AL}}{t_B} MM_{AL} \quad (5)$$

Onde:  $C_G$  é a concentração de glicerol alimentada (em  $\text{mol L}^{-1}$ )

$Y_{AL}$  é o rendimento de ácido láctico reportado (em base molar: mol de ácido láctico/mols de glicerol)

$t_B$  é o tempo de batelada do processo (em horas)

$MM_{AL}$  é a massa molar de ácido láctico, igual à  $90,08 \text{ g mol}^{-1}$

Tendo-se em vista que nos processos citados para conversão catalítica, incluindo o escolhido, o ácido láctico é produzido na forma de um sal, um lactato, se faz necessária sua conversão em ácido para alimentar o processo produtivo de PLA.

Para conversão de lactato de sódio em ácido láctico alguns processos são possíveis, os principais encontrados foram os processos que utilizam membranas, em especial o que utiliza de eletrodialise, como o descrito na patente de Enomoto et al. (2010), e os processos usando extração com solventes. No presente trabalho, optou-se por não seguir com processos de membranas por apresentarem alguns problemas com deposição de materiais, e, por consequência, problemas com redução do fluxo, diminuição da rejeição de solutos, degradação química da membrana, custos maiores com limpeza química e reposição de módulos, interrupções do processo, etc. Além disso, seria necessário conhecer as especificações mais detalhadas da corrente a ser purificada para que

um processo com membranas pudesse ser melhor analisado (LOBO, 2004). Buscou-se então, seguir com processos que utilizavam de extração com solvente.

Diversos tipos de solventes poderiam ser cogitados na extração do ácido láctico da solução contendo sulfato, a patente US 9056946B2 de Kishida et al. (2015), cita, por exemplo, a utilização de metil-etil-cetona, trietilamina, butanol, propanol e acetato de metila, por exemplo. O trabalho de Hasegawa et al. (2014) utiliza de acetato de etila como solvente extrator na produção de ácido láctico do produto da conversão hidrotérmica do glicerol para síntese de lactídeo racêmico. Um ponto interessante da utilização de acetato de etila é o fato de ele ser um solvente de grau alimentício, e ser considerado um solvente GRAS (geralmente reconhecido como seguro), possuindo ainda propriedades semelhantes aos de n-hexano, um solvente bastante utilizado na indústria (DA ROSA, GARCIA e SILVA, 2018).

Como as impurezas no LA podem impactar significativamente o processo de produção do PLA, a purificação de LA no processo de fermentação industrial é fundamental. Assim, indicou-se uma etapa de purificação entre a saída do processo produtivo de ácido láctico a partir do glicerol para adequar às necessidades de alimentação do processo e produção do PLA, uma vez que o mercado do PLA exige um elevado grau de pureza do ácido láctico (SANTOS, 2014).

Definida a rota de produção do ácido láctico, o próximo passo foi a escolha do método de polimerização deste ácido. Dentre os métodos apresentados anteriormente, o método de policondensação em solução azeotrópica é descartado, já que tem vários problemas que dificultam seu uso em escala industrial. Assim, restam as rotas pela condensação direta (policondensação) e pela polimerização por abertura de anel de lactídeo. A rota pela condensação direta é um processo simples e possui baixo custo, porém, como visto em Revisão Bibliográfica, ela produz um polímero com massa molecular baixa, que possui características não desejáveis sobretudo para o mercado de embalagens. A rota pela polimerização por abertura de anel de lactídeo é um processo um pouco complexo, mas produz um polímero com alta massa molecular, sendo, portanto, o processo mais utilizado na indústria atualmente.

Quanto à produção de PLA foi feita uma revisão geral do processo de produção e buscou-se encontrar, além de informações técnicas e gerais das possibilidades de processo, também encontrar material suficiente em relação às conversões, rendimentos e proporções de correntes para que pudessem ser utilizadas em etapa de balanço material. Além disso, deu-se preferência à processos em que se foi possível encontrar em literatura informações quanto a equipamentos

industriais utilizados e custos ou estimativas destes para utilização em etapa posterior do trabalho. Sendo assim, para produção de PLA, a base tecnológica escolhida foi a polimerização por abertura de anel de lactídeo, que conforme visto durante a revisão bibliográfica, produz um PLA com as propriedades mais adequadas para aplicações comerciais. Ademais, as maiores produtoras de PLA do mundo, como NatureWorks e Corbion utilizam processos com a mesma tecnologia, o que corrobora a escolha para este estudo (PACHECO e BARCELLOS, 2021).

### **3.2. Balanço material**

No trabalho presente, para o balanço da seção do processo responsável pela produção de ácido láctico em batelada, foram utilizados dados de conversão de glicerina e seletividade em ácido láctico (ou rendimento de ácido láctico) extraídos do trabalho escolhido para a obtenção do monômero e dados de correntes observados em trabalhos e patentes publicados na literatura e que foram detalhados nas seções 4.1. e 4.3.

Já para o balanço da etapa de produção do polímero de ácido láctico utilizou-se sobretudo informações de conversão e das correntes apresentadas pelo processo de Rivadulla (2019) proporcionalmente à diferença de capacidade produtiva entre os processos.

### **3.3. Avaliação econômica**

A avaliação de viabilidade econômica consistiu em uma análise preliminar acerca dos aspectos econômicos envolvidos no projeto de produção de PLA a partir do glicerol e sua função foi a de indicar, utilizando de informações técnicas sobre o processo, se há atratividade econômica no projeto. A análise desenvolvida no trabalho, similar ao feito no trabalho de Pacheco e Barcellos (2021), seguiu algumas diretrizes básicas, como:

- A descrição da tecnologia adotada, de maneira a explorar a tecnologia escolhida e os motivos das escolhas, descrevendo as reações envolvidas, os reagentes e consumíveis necessários, condições operacionais, etc.
- A análise comercial, buscando pontuar as principais aplicações do produto, analisar as condições atuais de mercado e oportunidades relacionadas à absorção do subproduto do biodiesel, feita ainda em Revisão Bibliográfica.

- A análise econômica, trazendo estimativas para o investimento necessário para a implementação e os custos de produção, a fim de se ponderar quanto à viabilidade econômica do projeto.

Tendo isso em vista, para se analisar o investimento necessário para implementação do projeto de planta pensado, foi necessário identificar a quantidade de valores investidos e os retornos possíveis para o investimento. Para se avaliar o processo utilizou-se sobretudo o conceito de lucro bruto, calculado a partir da diferença entre as receitas com produto e o custo com matérias-primas. Esse lucro bruto calculado foi utilizado na discussão utilizando outros custos calculados.

Além do lucro bruto, utilizou-se o conceito de *payback* descontado que corresponde à quantidade de tempo requerida para que a empresa tenha retorno do investimento a partir de fluxos de caixa líquidos descontados nos anos. E foi calculado pela equação seguinte (Equação 6) utilizando uma planilha do *Microsoft Excel*® (LOPES JÚNIOR, 2017):

$$F_{CA} = \frac{F}{(1 - i)^n} \quad (1)$$

Onde:  $F_{CA}$  é o fluxo de caixa atualizado monetariamente;  
 $F$  é o fluxo de caixa;  
 $i$  é a taxa de juros, taxa mínima de atratividade; e  
 $n$  é o período em anos.

O fluxo de caixa no projeto envolveu o investimento de capital fixo desembolsado no ano zero de análise e o lucro (ou prejuízo) líquido dado como parcelas iguais nos demais anos de operação da planta.

### 3.4. Estimativas de Custos

As estimativas de custo com o processo (tanto custo de investimento quanto custo operacional) foram feitas sobretudo com base em fatores e faixas comuns para esses na indústria, sobretudo sobre o custo com equipamentos do processo. A seguir, são fornecidos o que normalmente é englobado nesses dois tipos de custos e os métodos pelos quais os custos associados

à construção da planta e os custos contínuos relacionados à operação diária do processo foram estimados para o processo definido.

#### 3.4.1. Custos de Capital (CAPEX)

Como o tempo despendido para execução do trabalho era escasso, as informações para o desenvolvimento de uma análise mais assertiva eram de difícil acesso e compilação, e o projeto de processo do trabalho presente se encontrava em etapas iniciais de design, optou-se por fazer uma estimativa mais bruta dos custos de capitais a partir do investimento em equipamentos. Assim, os custos de capital fixo puderam ser estimados usando fatores típicos que, segundo Towler e Sinnott (2013), podem ser usados em uma estimativa aproximada. Os fatores são multiplicadores do custo total de compra dos equipamentos principais da planta ( $C_e$ ) e são diferenciados em relação ao tipo de processo (envolvendo sólidos, fluidos ou ambos), os fatores típicos estão dados na Tabela 11, ainda em Revisão Bibliográfica. Para o presente processo, utilizou-se os fatores correspondentes a um tipo processo envolvendo sólidos-fluidos (TOWLER e SINNOTT, 2013).

#### 3.4.2. Custos Operacionais (OPEX)

Para o início da análise econômica do processo, o custo de cada matéria-prima e consumível utilizado precisou ser encontrado ou estimado com base em informações disponíveis online para o cenário nacional. Assim, para algumas matérias-primas com uma especificidade maior e cujas quais não foram encontradas informações nacionais de preço, utilizou-se informações de custo de trabalhos publicados, esse é o caso, por exemplo, dos catalisadores e do agente estabilizador utilizados no processo de polimerização por abertura de anel de lactídeo. O preço desses consumíveis por quilograma foram extraídos em Euro do trabalho de Rivadulla (2019) e convertidos para Dólar utilizando a taxa de câmbio média de US\$ 1,0831 por euro. A taxa de câmbio sendo obtida como a média do câmbio entre janeiro e julho de 2022, com dados obtidos no site do Banco central do Brasil (BCB).

Já matérias-primas mais comuns e com movimentação maior em cenário nacional, como as matérias-primas já importadas ou exportadas em volume maior, puderam ter preços médios definidos por meio de dados de comércio exterior do Ministério da Economia (Comex Stat), sendo

definidos como a média de preço por tonelada importada ou exportada nos últimos 10 anos. Para isso utilizou-se a Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM), como visto na Tabela 13:

*Tabela 13 - Código e Nomenclatura Comum do Mercosul de algumas matérias-primas do trabalho.*

<b>Matéria-prima</b>	<b>Código NCM</b>	<b>Descrição NCM</b>
Glicerina bruta	15200010	Glicerol em bruto
NaOH	28151100	Hidróxido de sódio (soda cáustica), sólido
Glicerol	29054500	Glicerol
Ácido fosfórico	28092011	Ácido fosfórico com teor de ferro inferior a 750 ppm
Ácido sulfúrico	28070010	Ácido sulfúrico
Propanol	29051210	Álcool propílico

*FONTE: Elaboração Própria.*

A glicerina bruta, embora seja considerada um subproduto do processo do biodiesel não foi considerada sem custo. Para essa, utilizou-se o custo de oportunidade, obtido através do preço de exportação utilizando-se o NCM 15200010. Esse custo de oportunidade é definido por Anthony e Welsch (apud REZZADORI, 2003) como "a medida do benefício que é perdido ou sacrificado quando a escolha por um curso de ação obriga que um curso de ação alternativo seja abandonado". Dessa forma, considerou-se que o custo de oportunidade do glicerol bruto seria relacionado ao lucro que poderia ter sido ganho se este tivesse sido empregado em outro propósito, nesse caso, a exportação.

A respeito do propanol, como ele é utilizado como solvente no processo produtivo, ele precisa ser recuperado para que o processo tenha possibilidades de ser viável. Dessa forma, como foi visto na seção 4.3, posterior, incluiu-se uma unidade de purificação do propanol e, embora não tenha sido detalhada a unidade, considerou-se nas estimativas de custo, que pelo menos 98% do solvente utilizado na recuperação do ácido láctico da solução contendo sulfato seria recuperado pela unidade. Quanto ao catalisador utilizado na conversão catalítica do glicerol à ácido láctico, considerou-se que ele pôde ser integralmente recuperado pelos processos de recuperação envolvendo os processos de centrifugação e calcinação.

O custo com utilidades, outro constituinte dos custos variáveis de produção, normalmente varia muito entre os processos. Para o presente trabalho, o custo com utilidades da planta foi estimado como uma aproximação mais bruta, tomando como base a faixa sugerida por Peters e Timmerhaus (1991) que traz que os custos de utilidade para processos químicos comuns são de 10

a 20% do custo total do produto. Assim, optou-se por utilizar um valor de 10% do custo total do produto.

Nesse trabalho, a remuneração média dos trabalhadores foi estimada em R\$ 3.719,81, uma média aritmética dos dados fornecidos pela Federação das Indústrias do Estado do Ceará (FIEC) para a média salarial dos empregados da indústria nacional com ensino médio completo e ensino superior completo. (FIEC, 2022)

Quanto à quantidade de funcionários requerida para o funcionamento da planta, foi tomado por base o trabalho de Rivadulla (2019), que realizou um projeto de uma planta de produção de poli(ácido láctico) a partir do Ácido Láctico. No trabalho de Rivadulla (2019) a unidade projetada funcionava em regime de quatro turnos e uma média de 4,8 trabalhadores por turno, com um total de aproximadamente 20 trabalhadores. Mesmo a capacidade produtiva do trabalho atual sendo muito menor que o apresentado no trabalho de Rivadulla (2019), correspondendo à aproximadamente 3%, a quantidade de funcionários não se relaciona linearmente à capacidade produtiva, assim, optou-se por uma mão-de-obra operacional próxima a apresentada pela autora para operar toda a planta (incluindo a unidade de produção de ácido láctico), sendo o número de trabalhadores considerando todos os turnos igual a 15.

Sobre esse custo com mão-de-obra operacional, estimou-se o custo com supervisão como sendo 25% deste, como reportado por Towler e Sinnott (2013). E tomando como base uma análise mais conservadora para os custos fixos de operação, definiu-se a sobrecarga salarial como uma porcentagem de 60% dos custos de mão de obra operacional e supervisão somados, estando dentro da faixa citada por Towler e Sinnott (2013).

Os custos com manutenção foram estimados utilizando informações fornecidas por Peters e Timmerhaus (1991) a partir da Tabela 12. Quanto às duas seções do processo (produção do monômero e polimerização), pode-se classificar a produção de poli(ácido láctico) no presente trabalho como um processo com condições normais de operação de modo que se estima um custo com manutenções como 5% do investimento de capital fixo por ano.

Já o processo de produção via conversão catalítica hidrotérmica do glicerol, uma vez que, como já comentado, trabalha em condições bastante adversas tendo alta probabilidade de haver corrosão no reator devido à alta concentração de NaOH e altas temperaturas, pode-se considerar como um processo complicado e com condições operacionais severas. Assim, coloca-se o custo com manutenção atual como uma porcentagem de 7% do capital fixo da seção da planta, o extremo

inferior da faixa utilizada nas estimativas propostas por Peters e Timmerhaus (1991). Optou-se por trabalhar com a porcentagem inferior para essa categoria de processo porque foram considerados na quantificação de custos dos equipamentos de processo materiais mais resistentes para confecção dos equipamentos mais críticos dessa seção do processo, de forma que se supõe uma diminuição da necessidade de manutenção devidos as condições oxidativas do processo.

Para quantificação dos encargos ambientais, utilizou-se a estimativa proposta por Towler e Sinnott (2013), como sendo tipicamente 1% dos custos de ISBL e OSBL somados. Ainda, tanto os impostos e seguros sobre a propriedade, como os custos com aluguel de terreno, foram estimados como 1% do investimento ISBL mais OSBL, seguindo as faixas sugeridas pelos autores.

Para os custos com distribuição e marketing, pesquisa & desenvolvimento e despesas administrativas gerais, a partir de Peters e Timmerhaus (1991), estas puderam ser calculadas como sendo 6% do custo total com o produto.

### **3.5. Custo dos equipamentos**

Muitas estimativas de custos quando se está em níveis iniciais do design de um processo químico, como se viu anteriormente, são feitas com base no custo dos equipamentos do limite de bateria estabelecido ou mesmo sobre o custo de capital fixo que tem contribuição imensa desse primeiro. Assim, o primeiro passo para a avaliação econômica preliminar da produção de PLA é o de gerar uma lista de equipamentos para a produção industrial. Nesse trabalho, essa lista foi baseada no inventário de equipamentos incluídos no diagrama de fluxo de processos (PFD) desenvolvido na seção 4.3.

E a partir dessa lista, pôde-se desenvolver o cálculo do custo de compra dos equipamentos necessários para o processo. O custo de aquisição dos equipamentos pode ser determinado de várias formas dentro de um Projeto de Processo, com um método de estimativa de investimento de capital, como fontes de preços de equipamentos, métodos de ajuste de preços de equipamentos por capacidade e métodos de estimativa de equipamentos auxiliares de processo (TOWLER e SINNOTT, 2013; TURTON et al., 2008). Para a avaliação econômica foi então determinado o custo dos equipamentos para a planta com a capacidade produtiva definida. Para isso, o processo foi dividido em duas seções: a primeira diz respeito à produção do ácido láctico a partir do glicerol e; o segundo diz respeito à produção do poli(ácido láctico) racêmico via abertura de anel de lactídeo a partir do monômero produzido na primeira etapa.

### 3.5.1. Produção de Ácido Lático a partir da Glicerina

Os equipamentos principais necessários para a produção de ácido lático a partir do glicerol foram definidos com base no processo descrito na patente de Kishida et al. (2015) e com base nas operações unitárias deduzidas dos processos de produção observadas na extensa revisão no tópico 2.4 e que forneceram o fluxograma da seção 4.3. quanto à produção de ácido lático a partir desse subproduto. Foi realizado um pré-dimensionamento utilizando sobretudo os dados de capacidade necessárias para os equipamentos (obtidos em balanço material) e outras correlações, e a partir disso foi feita a estimativa de custo dos equipamentos.

Foi desenvolvida uma lista dos equipamentos a serem pré-dimensionados para o desenvolvimento das estimativas de custo. Alguns equipamentos como trocadores de calor, centrífuga, bombas, decantador e forno de calcinação, não foram considerados na quantificação dos custos, por não se ter encontrado formas simples de se fazer esse dimensionamento prévio e por se acreditar que não teriam um impacto tão grande no custo final do processo, como, por exemplo, o reator utilizado. A seguir, têm-se a lista de equipamentos que tiveram os custos aferidos (Tabela 13):

*Tabela 14 - Equipamentos do processo produtivo de LA a partir do glicerol considerados no estudo de custo.*

<b>Código</b>	<b>Equipamento</b>
<b>T-01</b>	Tanque de armazenamento de glicerol
<b>T-02</b>	Tanque de armazenamento de NaOH
<b>TA-01</b>	Tanque de mistura pré-conversão catalítica
<b>R-01</b>	Reator de conversão catalítica
<b>TA-02</b>	Tanque de mistura para extração com solvente
<b>E-01</b>	Evaporador de solvente

*FONTE: Elaboração Própria.*

Para a quantificação dos custos desses equipamentos listados utilizou-se a ferramenta disponível on-line Matches, que fornece estimativas conceituais de custo de equipamentos (ordem de magnitude) que podem ser utilizadas na avaliação de alternativas de processo. O site disponibiliza custos de aquisição para diversos tipos de equipamentos da indústria para uma ampla faixa de dimensões, necessitando de algumas poucas especificações a depender do tipo de equipamento (MATCHES, 2022).

Para todos os equipamentos consultados, as informações quanto ao material de construção foram solicitadas como especificação. Assim, utilizou-se quase sempre aço-carbono para efetuar a estimativa de custo, exceto para o tanque de armazenamento de Hidróxido de sódio, cujo qual foi especificado como sendo um tanque reforçado com fibra de vidro (FRP – material comum para armazenamento deste hidróxido), e para o tanque de mistura pré-conversão catalítica (TA-01) e o reator de conversão (R-01) que foram considerados como sendo de aço inoxidável 316.

Para os cinco tanques listados, incluindo os dois tanques de mistura, e para o reator, outra especificação solicitada foi o volume. Este dado foi calculado utilizando dados de vazão mássica de saída do equipamento, tempo de residência no equipamento e uma estimativa de densidade do fluido comportado no equipamento, sendo feito uso da Equação 2:

$$V = \frac{Q}{\rho} t_R \quad (2)$$

Onde:  $V$  é o volume do tanque a ser calculado em  $m^3$ ;

$Q$  é a vazão mássica em  $kg/h$ , obtido através do balanço material;

$\rho$  é a densidade do fluido em  $kg/m^3$ , obtido através do balanço material;

$t_R$  é o tempo de residência (ou tempo de batelada em processos descontínuos) no equipamento;

Considerou-se um sobredimensionamento de 20% no volume dos tanques e reator de maneira a compensar possíveis desvios nos dados estimados, formação de espuma e outros fatores que podem impactar no volume real de operação.

A densidade utilizada no cálculo de volume dos tanques de armazenamento de NaOH e de armazenamento de glicerol foi a de uma solução de 50% de NaOH ( $1520 \text{ kg m}^{-3}$ ) e da glicerina bidestilada ( $1260 \text{ kg m}^{-3}$ ), respectivamente (MERCK MILLIPORE, 2022; QUIMESP QUÍMICA, 2022). As densidades utilizadas para o pré-dimensionamento do tanque de mistura pré-conversão catalítica e reator de conversão catalítica foram estimadas utilizando interpolação/extrapolação dos dados de densidade para soluções de glicerol conseguidas no software Seccool®, um programa para calcular, comparar e traçar propriedades termofísicas de refrigerantes secundários, dentre eles o glicerol. As extrapolações foram com base na concentração do glicerol no equipamento e dados

de temperatura de operação, e foram definidas em  $1045 \text{ kg m}^{-3}$  para o fluido do tanque de mistura pré-conversão catalítica (TA-02) e  $989 \text{ kg m}^{-3}$  para o reator de conversão catalítica. No tanque de mistura para extração com solvente a densidade utilizada foi de  $1129 \text{ kg m}^{-3}$ , obtida com base na densidade do propanol e razão mássica no tanque e a densidade da água e sua razão mássica no tanque (SECCOOL, 2022).

O último equipamento da primeira seção do processo que teve seu custo estimado, o evaporador de solvente, precisou ter sua área de troca térmica estimada pois esse era o parâmetro solicitado pelo Matches, além do material (aço carbono, nesse caso) e do tipo de equipamento (evaporador de tubo vertical). A área relacionada à troca pôde ser estimada utilizando a Equação 8, a seguir (MATCHES, 2022):

$$Q = UA_s\Delta T \quad (3)$$

Onde:  $Q$  é a capacidade do evaporador em W;

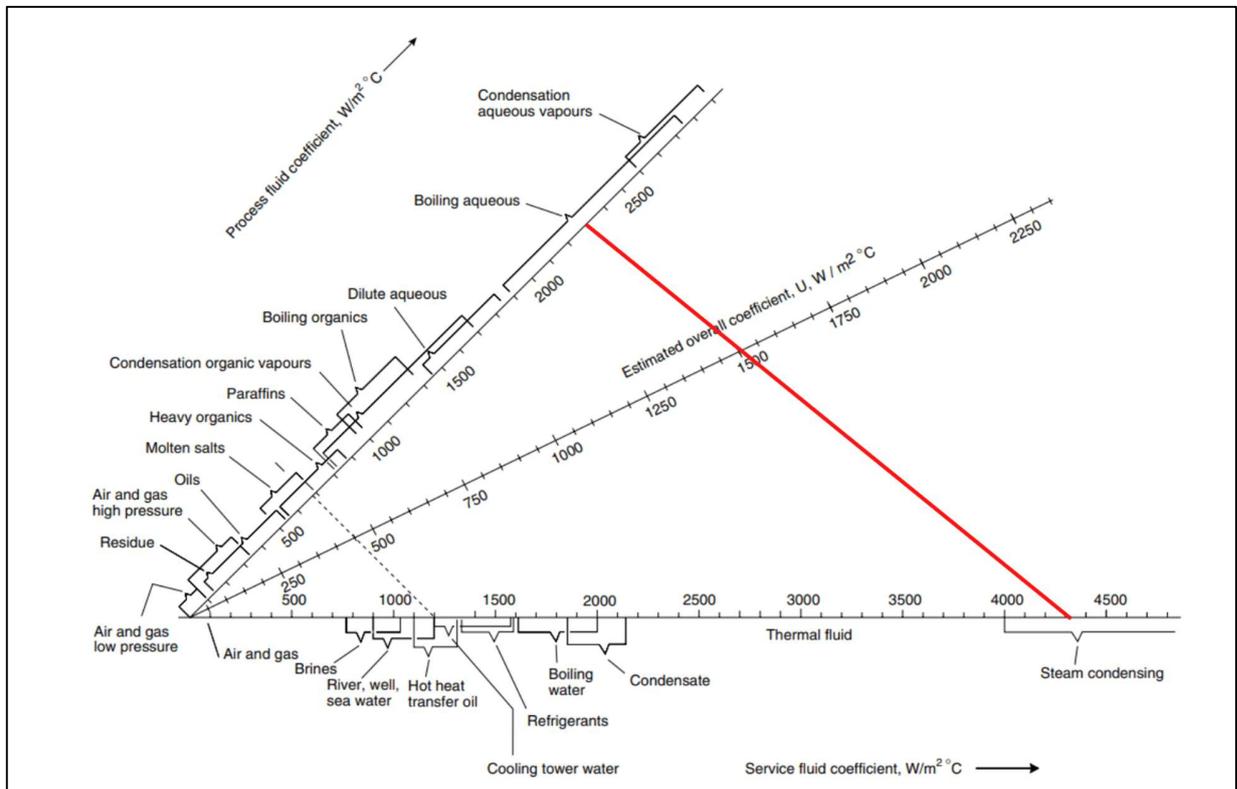
$U$  é o coeficiente global de transferência de calor em  $\text{W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

$A_s$  área de superfície do evaporador (tubos e aletas) em  $\text{m}^2$ ;

$\Delta T$  foi considerada como a diferença logarítmica de temperatura entre o interior do evaporador e a utilidade de aquecimento (que, nesse caso, foi considerada como vapor de água à  $150^\circ\text{C}$ ).

A capacidade do evaporador foi estimada em aproximadamente  $3,37 \times 10^6 \text{ W}$  e foi calculada utilizando os calores latentes do propanol e da água evaporados e vazão mássica do fluido evaporado. Já o coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ) foi estimado em  $1500 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando uma ferramenta gráfica disponibilizada por Sinnot (2005) e que utiliza do tipo de fluido que está sendo evaporado (“Boiling aqueous”, nesse caso) e do tipo de utilidade (“Steam condensing”), como pode ser visto na Figura 19:

Figura 19 - Ferramenta para estimativa de coeficientes gerais de Troca de Calor.



FONTE: SINNOTT (2005).

As unidades de purificação de ácido láctico e de recuperação de solvente, como não foram detalhadas no presente projeto, não tiveram custos de equipamentos quantificados utilizando pré-dimensionamento de equipamentos, no entanto, tiveram seu custo de aquisição estimados em 20% do restante da unidade de produção de ácido láctico. Já a unidade de purificação da glicerina não foi considerada na estimativa de capital fixo, no entanto os custos de purificação foram incluídos na análise junto aos custos de operação.

### 3.5.2. Produção do PDLA

Como visto, uma estimativa aproximada do custo de capital de um projeto pode ser obtida a partir dos custos de projetos anteriores usando o mesmo processo de fabricação. Assim. Para a segunda etapa da produção, a produção do biopolímero, uma vez que utiliza de um processo com literatura disponível mais ampla e um emprego industrial já consolidado, a estimativa dos custos dos equipamentos foi realizado com base em custos de equipamentos de trabalhos publicados a

respeito do processo, em especial o trabalho desenvolvido por Rivadulla (2019) que foi utilizado como referência do fluxograma de processo.

Foi apenas necessário realizar o ajuste dos custos para a capacidade produtiva dos equipamentos do processo presente utilizando a Equação 2 e usando o valor de  $n$  como 0,6, uma vez que as capacidades produtivas observadas na literatura no trabalho base eram diferentes.

Os equipamentos do processo que tiveram seu custo aferido dessa forma estão dados na Tabela 14, a seguir:

*Tabela 15 - Lista de equipamentos do processo produtivo de PLA via ROP considerados no estudo de custo.*

<b>Equipamento</b>	<b>Código</b>
T-03	Tanque de armazenamento de ácido láctico
E-02	Evaporador
R-02	Reator de Policondensação
TA-03	Tanque Agitador de armazenamento
R-03	Reator de Despolimerização
C-01	Destilador de lactideo 1
C-02	Destilador de lactideo 2
R-04	Reator de Polimerização 1
R-05	Reator de Polimerização 2
DV-01	Desvolatilizador

*FONTE: Elaboração Própria.*

O evaporador (E-03) presente no PFD está acoplado ao reator de polimerização no trabalho de Rivadulla (2019), portanto, seu custo foi contabilizado no custo total deste equipamento. Além desse, os refeedores e condensadores das colunas de destilação de lactídeo foram inseridos no custo total das colunas, embora no PFD do presente trabalho eles estejam ocultos. Alguns equipamentos não tiveram seu custo contabilizado, como é o caso das bombas e aquecedores.

### 3.5.3. Correção para o ano de projeto

A correção para o ano de projeto dos custos dos equipamentos trabalhados foi feita utilizando a Equação 3. No trabalho presente, optou-se por utilizar o índice CEPCI, assim, os custos puderam ser “traídos” ao ano presente (TOWLER e SINNOTT, 2013).

#### 3.5.4. Correção para a localização do projeto

No presente estudo, optou-se por usar como fator de localização para a Equação 4 o índice Big Mac. Esse índice foi criado pelo The Economist em 1986, sendo usado como um indicador econômico calculado a partir do valor do lanche da rede de fast food *McDonalds* de forma à, em tese, quantificar o poder de compra de determinada moeda (PEREIRA, 2022).

### 3.6. Receitas e Capital de Giro

Para o processo proposto, a única fonte de receita é a venda de PDLLA e , dessa forma, a receita do projeto depende apenas do preço de venda do poli(ácido lático).

Têm-se que o custo do PLA varia nos diferentes países entre US\$2/kg a US\$6/kg. Para determinação de um preço de venda para o caso do Brasil, utilizou-se uma média dos valores praticados nas diferentes regiões do mundo disponíveis em ChemAnalyst junto ao preço médio de importação para o Brasil (US\$3,825/kg), obtido pelo Comex Stat, portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil. Dessa forma, utilizando-se um valor de venda de US\$3,27/kg e considerando-se a capacidade produtiva escolhida para o polímero, foi possível calcular a receita com a produção (MARKETSANDMARKETS; MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL, 2022; CHEMANALYST, 2022).

Já o capital de giro foi definido de acordo com a faixa sugerida por Towler e Sinnott (2013), sendo, nesse caso, considerado como 5% do investimento de capital fixo.

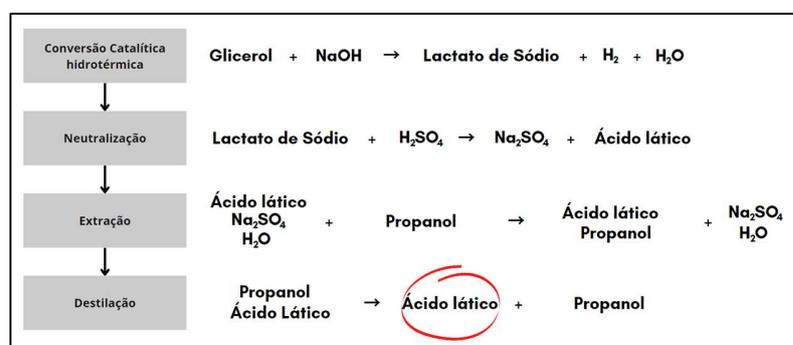
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Escolha das características do processo

Para produção do monômero LA, dos processos levantados em revisão bibliográfica, optou-se por seguir com o processo proposto por Shen et al. (2017), pois, dentre os analisados é o processo que melhor correspondeu aos critérios buscados. Primeiramente, apresentou uma produtividade estimada bastante superior à maioria dos processos, sendo perto de  $63,5 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , além disso, apresentou uma temperatura de operação mais branda que a maioria dos processos ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Apresentando ainda um dos maiores rendimentos dentre outros avaliados (94% em base molar) e conversão de 100% do glicerol alimentado, de forma a contribuir com custos menores de purificação do produto.

Para recuperação do ácido lático a partir da solução de lactato produzida pela conversão catalítica, embora vários solventes sejam possíveis, para desenvolvimento do presente trabalho se fazia necessário possuir informações consistentes quanto ao potencial de recuperação do ácido lático da solução de lactato de sódio e, para a maioria dos trabalhos encontrados nesse sentido, não estavam disponíveis essas informações. Dessa forma, a escolha do processo de recuperação por solvente foi feita, sobretudo, com base nas informações disponíveis. Assim, o solvente escolhido foi o Propanol, o qual teve o melhor desempenho de recuperação dos apresentados na patente US 9056946B2 - METHOD FOR PRODUCING POLYLACTIC ACID de Kishida et al. (2015). Assim, as etapas definidas para a produção do ácido lático a partir do glicerol e que foi melhor detalhada na seção 4.3.1. pode ser melhor vislumbrada no diagrama de blocos da Figura 20.

Figura 20 - Esquema representativo do processo de produção de ácido lático a partir de glicerol.



FONTE: Elaboração própria baseado em Hasegawa et al. (2014).

Para o processo de produção do polímero a partir do monômero obtido, a rota via ROP tem boas perspectivas em todos os requisitos importantes para escolha do processo, como visto na Tabela 9, incluindo: Econômico, energético, segurança, viabilidade técnica e em relação às condições de operação. Assim, no trabalho presente, o processo produtivo de PLA foi adaptado de Rivadulla (2019), excluindo-se uma das colunas de destilação de lactídeo do processo original, visto que ela tinha função de remover meso-lactideo, já que a autora pretendia produzir PLLA. No presente trabalho, como o polímero de interesse era o PDLLA, essa terceira coluna não se faz necessária e, além disso, pôde-se excluir a adição do primeiro agente estabilizador do processo descrito por Rivadulla (2019), que tinha a função de evitar a racemização e que, nesse trabalho, se faz descartável.

Além disso, a etapa final do processo produtivo de PLA realizada a partir de um processo combinado de extrusão e separação de fases no trabalho de Rivadulla (2019), no presente trabalho foi simplificado num processo de desvolatilização, como o citado na patente de Yoshida (2013). No entanto, para estimativa de custos posteriores, o preço de compra do Desvolatilizador foi estimado como sendo a soma dos custos dos dois equipamentos do processo de Rivadulla (2019).

#### **4.2. Capacidade de produção**

A definição de uma capacidade produtiva para a planta estruturada conceitualmente é essencial para a realização do estudo de viabilidade econômica posterior, e tem influência direta em toda a estrutura de custos e de receitas do projeto que está sendo desenvolvido. Assim, optou-se por definir a capacidade produtiva do processo objeto do estudo como sendo de 1.800 toneladas de PLA por ano. Essa capacidade foi escolhida tentando balancear a representatividade da produção em relação a quantidade de glicerol bruto (subproduto) gerado atualmente e que poderia ser recuperado a partir dessa conversão à PLA. Além disso, tentou-se fazer ponderações em relação ao percentual estimado que essa produção representa no total de materiais termoplásticos produzidos e consumidos no país, sobretudo em relação ao PS e ao PET, que são termoplásticos com propriedades semelhantes e passíveis de serem substituídos, mesmo que parcialmente, pelo PLA. E por fim, analisando-se as capacidades produtivas de plantas instaladas ao redor do mundo.

Considerando a oferta de glicerina e os rendimentos globais do processo escolhido, têm-se que a capacidade escolhida para o presente processo poderia ser responsável pelo destino de aproximadamente 0,65% da massa total de glicerina bruta produzida em 2021. E, considerando que

há 57 usinas de biodiesel autorizadas no Brasil, a capacidade produtiva sugerida para o processo (1800 toneladas de PLA por ano), poderia ser responsável por absorver aproximadamente 37% da geração média de glicerina de uma usina no Brasil.

Quanto à comparação com a quantidade consumida de resinas termoplásticas no país, estima-se que, para essa capacidade produtiva definida, o potencial de substituição de materiais como o PET e o PS (materiais com características mais próximas do PLA) seria de aproximadamente 0,5% do total desses materiais destinados ao setor de embalagens.

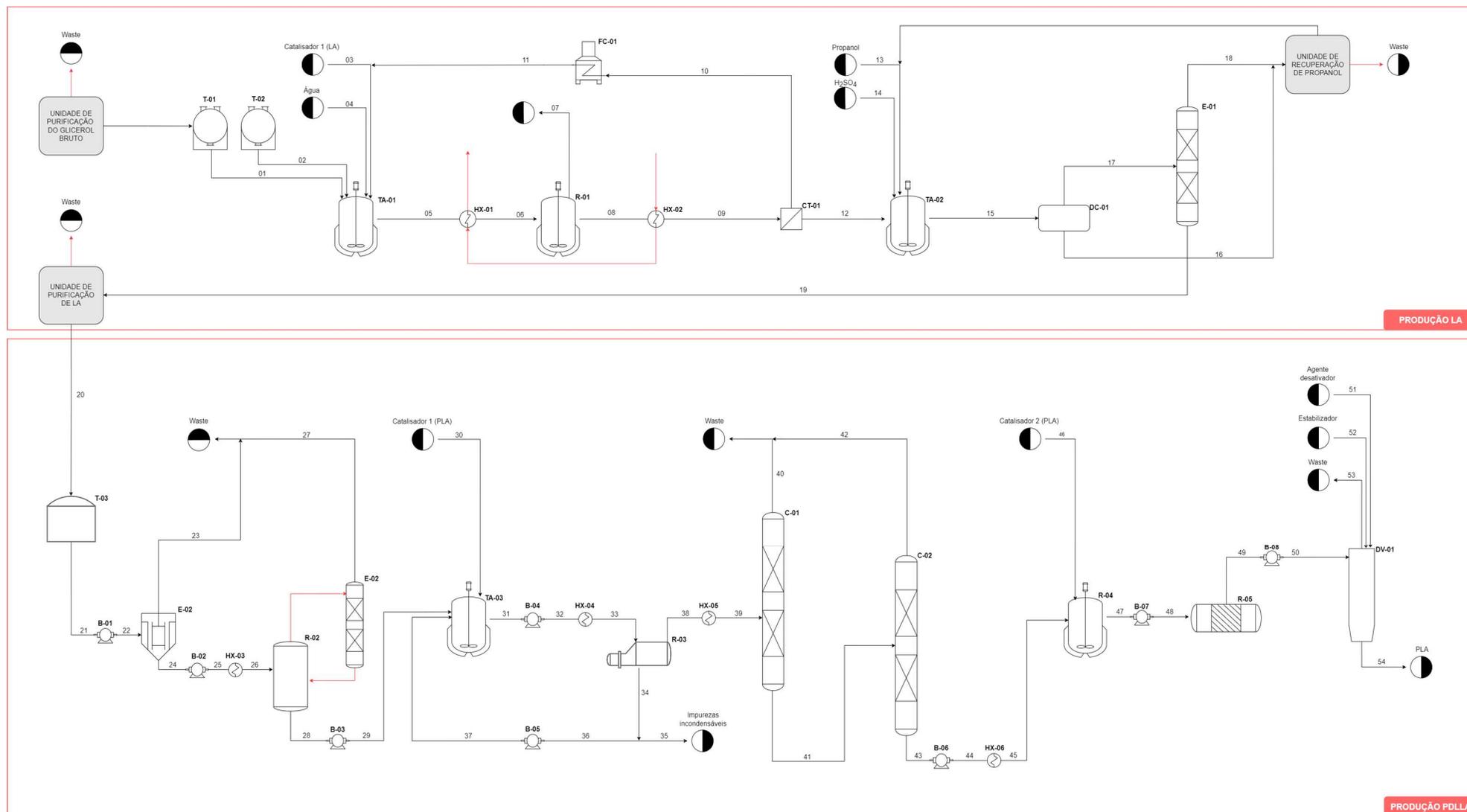
Por fim, analisando-se a capacidade produtiva de plantas de processamento de PLA ao redor do mundo, como visto na Tabela 10, têm-se que a capacidade produtiva escolhida é compatível com algumas unidades encontradas na Europa e China, cuja capacidade está abaixo de 5000 toneladas por ano. Além disso, como a importação média brasileira de PLA é de aproximadamente 125 toneladas por ano, a capacidade produtiva definida, mais que supre a demanda interna pelo produto importado.

### **4.3. Desenvolvimento de fluxograma de processo**

Nesta seção, considerando as ponderações realizadas na seção 4.1, serão detalhados os processos industriais escolhidos para a obtenção do ácido lático a partir do glicerol e a produção de PDLLA, incluindo as matérias-primas a serem empregadas e condições gerais de processo. O exposto nessa seção será utilizado para realização do balanço de massa aproximado e consistirá do artifício central de todo estudo econômico a ser desenvolvido no trabalho.

Iniciando o desenvolvimento, confere-se que a produção do ácido lático a partir do glicerol e sua polimerização, envolvem etapas reacionais e de separação, sendo que o arranjo dos equipamentos e correntes referentes ao processo é mostrado no diagrama de fluxo de processos (PFD) preliminar desenvolvido e apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Diagrama de Fluxo de Processo (PFD) para produção de PLA a partir de ácido lático.



Para facilitar a explicação e o entendimento do fluxograma desenvolvido, este foi dividido em duas áreas delimitadas em vermelho na figura anterior (Figura 21): A produção do monômero LA a partir da conversão oxidativa do glicerol e a produção do PLA a partir da polimerização por abertura de anel de lactídeo. Essas duas etapas sequenciais do processo são explicadas em subseções a seguir.

#### 4.3.1. Produção do LA

Seguindo o limite de bateria definido e considerando que o proposto é pensado para ser um aditivo à cadeia produtiva do biodiesel, o processo se inicia com uma unidade de purificação preliminar da glicerina do processo do biodiesel a fim de extrair impurezas que poderiam impactar na qualidade final do produto. Além disso, essa unidade tem o objetivo de adequar a matéria-prima de entrada do processo para que fosse similar ao produto normalmente utilizado nos trabalhos de bancada para oxidação em ácido lático levantados em revisão bibliográfica. Essa unidade de purificação não foi detalhada no processo.

Seguindo o processo, a etapa de Produção de Ácido Lático se inicia com a mistura dos reagentes do processo em um tanque de mistura (TA-01). O glicerol e o hidróxido de sódio são adicionados, a partir das correntes 01 e 02, de forma a estarem presentes em concentrações mássicas aproximadas de 11,00 e 5,25%, respectivamente, sendo o volume para satisfazer essas concentrações completado com água (83,00% em massa) na corrente 04 adicionada de pequena quantidade de catalisador (Corrente 04:  $\text{CuAu}_2$  - 0,75% em massa). Há então a mistura dos reagentes nesse tanque que opera de forma contínua e que escoar seu produto (solução alcalina com glicerol) para o reator de conversão catalítica (R-01). Antes de chegar ao reator, a corrente passa ainda por um pré-aquecedor (HX-01) que tem por objetivo recuperar o calor desprendido na saída do reator para economizar energia no aquecimento da entrada do processo.

A corrente pré-aquecida à 190 °C é alimentada no reator e é dado início à conversão catalítica. O processo reacional é realizado num reator tipo autoclave à 200 °C por 2 horas, atingindo uma conversão total do glicerol alimentado e um rendimento em Lactato de aproximadamente 94% em base molar. Esse produto é então resfriado em um trocador de calor (HX-02) que é integrado ao pré-aquecedor anteriormente citado, e a solução é direcionada à uma centrífuga (CT-01) no intuito de recuperar o catalisador heterogêneo empregado no processo, sendo este calcinado (FC-01) para eliminar resíduos impregnados e reciclado no processo. O fluxo líquido

resultante do processo (Corrente 09) composto, principalmente, por lactato de sódio e água, além de outras impurezas segue para o processo de recuperação do ácido láctico. O processo escolhido para essa operação foi a extração com solvente utilizando o propanol.

Assim, primeiramente, é necessário acidificar a solução aquosa de lactato de sódio já que, na solução, a maior quantidade de ácido láctico está presente na forma de íon lactato ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ) e, ao diminuir o pH da solução aquosa para 2,0 ou menos, o ácido láctico está presente na forma de ácido ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ). Assim, a solução de lactato de sódio e outras impurezas é encaminhada para um tanque misturador (TA-02) onde é adicionado ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Corrente 14) a fim de acidificar a solução e facilitar a extração de ácido láctico com um solvente orgânico, no caso o propanol. Após esse processo, ainda no tanque de mistura, é feito o contato do produto acidificado com o propanol, adicionado pela corrente 13 e, dessa forma, a maior parte do ácido láctico é transferido para o solvente orgânico. Neste caso, a maior quantidade do íon sódio permanece na fase aquosa na forma de sulfato de sódio.

Todo o conteúdo do misturador é encaminhado a um decantador (DC-01) onde é separada a fase orgânica, para a qual o ácido láctico foi extraído, da fase aquosa. A fase orgânica (Corrente 17) é então encaminhada para um evaporador (E-01) onde o solvente e água residual são então evaporados da mesma (Corrente 18), fornecendo assim ácido láctico separado do sódio (Corrente 19). Tanto a fase aquosa do processo de decantação quanto a solução solvente evaporada no equipamento evaporador, seguem para uma unidade de recuperação de solvente.

#### 4.3.2. Produção do PDLLA

Como visto, a base tecnológica para a produção de Poli(ácido láctico) escolhida foi por abertura de anel de lactídeo. O ácido láctico advindo do processo catalítico de conversão do glicerol, após passar por um pré-tratamento, é armazenado em um tanque (T-03) a pressão atmosférica e temperatura de 20°C. A solução aquosa de ácido láctico a 80% em massa é bombeada (Corrente 21) para um evaporador (E-02) para concentração da solução de alimentação. Durante a evaporação, a água e algumas outras impurezas são removidas (Corrente 23). Essa etapa tem o objetivo de remover o maior teor de água a fim de evitar reações de hidrólise quando estiver ocorrendo o processo de polimerização nos reatores subsequentes do processo. Assim, o ácido láctico é concentrado até 98,5% em peso. Este evaporador opera a 95°C e 6,5 kPa.

Quando a evaporação é finalizada, o ácido láctico concentrado é bombeado para o Reator de Oligomerização (R-02). No entanto, antes que o ácido láctico concentrado possa ser introduzido no reator de pré-polimerização a temperatura e a pressão são ajustadas em 0,350 mbar e 140°C (através da bomba B-02 e do aquecedor HX-03). No reator, ocorre a policondensação do ácido láctico que é transformado em Poli(ácido láctico) de Baixo Peso Molecular (BPM), com aproximadamente 2500 g/mol, e água. Reações paralelas podem ocorrer nesse reator, mas foram consideradas desprezíveis, pois, embora não possam ser inibidas, a maioria das impurezas é removida antes do ácido láctico entrar neste reator. Têm-se que a conversão dentro do reator se dá por uma reação reversível e, por esta razão, o progresso da reação depende da retirada dos subprodutos do processo (água) pela corrente 27.

A saída do reator (Corrente 28) é uma fase líquida fundida de oligômeros, ácido láctico, água e impurezas não-voláteis. Na pressão de operação do reator, o ponto de ebulição do ácido láctico é de aproximadamente 186 °C e o ponto de fusão do poli (ácido láctico) está entre 150 e 160°C. A água é predominantemente eliminada com o vapor, porém uma parte é retida na fase líquida-fundida. Este fluxo é bombeado para um tanque de armazenamento (TA-03), dotado de misturadores mecânicos a 160°C. Por conta de seu alto ponto de ebulição, sua baixa volatilidade, baixa pressão de vapor e resistência à transferência de massa devido à formação do polímero, a maior parte do ácido láctico permanece na fase líquida também.

A fase líquida fundida de Poli(ácido láctico) de Baixo Peso Molecular é misturada com um catalisador (octanoato de estanho – corrente 30) no tanque de armazenamento com agitador, cuja configuração de processo permite uma boa dispersão do catalisador no meio oligomérico, aumentando, desta forma, a eficiência da reação de despolimerização. A quantidade de catalisador adicionado a este tanque deve ser suficiente para assegurar que a concentração no interior esteja em 0,1% em massa. A mistura de oligômero e catalisador do tanque é bombeada (Corrente 31), continuamente, em vazão controlada, para o reator de despolimerização (R-03), operando a 0,025 atm e 220°C.

O reator de despolimerização tem duas correntes de saída. Existe uma corrente de vapor (Corrente 38) composta por lactídeo, oligômeros, água e ácido láctico. E uma corrente líquida (34), que consiste em uma mistura de poli (ácido láctico), impurezas não voláteis e catalisador. Como a maior parte do poli(ácido láctico) não reagiu imediatamente para se converter em lactídeo, para recuperar este material, é feita uma reciclagem, e a saída da corrente líquida da despolimerização

é introduzida no tanque de armazenamento agitado (a partir da Corrente 37). Além disso, é necessária uma purga para a eliminação de impurezas não-voláteis e catalisador. (Corrente 35)

A saída da corrente de vapor do reator deve ser alimentada a um sistema de purificação antes que o lactídeo possa ser polimerizado e possa formar o Poli(ácido láctico) de Alto Peso Molecular (APM). O sistema de purificação consiste de duas colunas de destilação. A primeira coluna (C-01) tem o objetivo de eliminar impurezas e água, e a segunda coluna (C-02) é necessária para a separação de ácido láctico e oligômeros.

O lactídeo bruto proveniente do reator de despolimerização é alimentado à primeira coluna. Essa primeira coluna opera a 0,02 atm e a separação é feita para obter lactídeo no fundo (Corrente 41 - produto menos volátil) e outros componentes mais voláteis, como água e demais impurezas, no topo (Corrente 40). O produto de fundo tem uma composição de 95,1% em peso de lactídeo e o produto de topo tem uma composição de 32,5% em peso de lactídeo.

O destilado líquido da primeira coluna é a alimentação da segunda coluna. A operação da segunda coluna é semelhante à coluna explicada anteriormente. O produto de fundo (Corrente 43) tem quase 100% em peso de lactídeo,

O lactídeo purificado é então introduzido no Reator R-04 onde começa a polimerização por abertura do anel do lactídeo. Dentro deste reator é misturado o catalisador (octanoato de estanho - Corrente 46) de tal forma que a concentração de entrada no reator seja de 0,013% em peso. A reação de polimerização deve ser realizada em uma faixa de temperatura de 100-240°C. Já a pressão não é uma variável crítica e, durante a polimerização, essa deve ser suficiente para fazer fluir o produto fundido.

A polimerização de lactídeo em poli(ácido láctico) não é realizada apenas neste reator. Na verdade, essa polimerização deve ser realizada em duas etapas: uma etapa para polimerização de baixo peso molecular e outra etapa para polimerização de alto peso molecular. A primeira etapa está acontecendo no reator, e nesta, a mistura reagente atinge uma viscosidade baixa na conversão final de 46% para um peso molecular final do polímero de aproximadamente 66.100 g/mol. A mistura de polímero (Corrente 47) é introduzida no reator (R-05), onde ocorre a segunda etapa de reação para maiores conversões. A conversão final é de 95% com um polímero final de aproximadamente 136.970 g/mol de peso molecular.

E, uma vez terminada a polimerização, o polilactídeo é transferido para um desvolatilizador (DV-01), onde o monômero residual é removido. Para evitar possíveis reações de despolimerização

como degradação ou hidrólise, adiciona-se ao poli(ácido láctico) um agente desativador (ácido fosfórico, de 0,05-0,08 vezes a quantidade de catalisador - Corrente 51), além de um agente estabilizador (Corrente 52), a fim de evitar a perda de peso molecular do polímero durante a etapa de desvolatilização. A quantidade deste agente é de 0,0083% em peso e é composto por 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol devido à sua baixa volatilidade.

O desvolatilizador consiste em uma câmara no formato de uma pêra sob vácuo com um componente aquecido a temperatura constante, entre 180°C e 200°C. A massa de polilactídeo é despejada no equipamento de forma a se espalhar igualmente sobre a superfície, formando uma lâmina de grande área superficial. Dessa forma, os vapores de lactídeo residual são liberados e dirigidos por ação de vácuo, tipicamente entre 50 e 500 mmHg, para um condensador aquecido a temperatura constante na faixa entre 80°C e 120°C. O PLA final tem uma concentração de 0,009% em peso de impurezas.

#### **4.4. Balanço material**

O balanço material para o processo foi realizado no intuito de se conhecer as entradas e saídas do processo e correntes intermediárias de modo que fosse possível conhecer as demandas por matérias-primas e insumos, geração de produtos e descartes do processo, parte essencial no estudo econômico posterior e discussões com relação à viabilidade do processo.

Os dados de balanço de massa do processo são apresentados a seguir e foram obtidos utilizando da metodologia citada e através de uma planilha de *Microsoft Excel*® (Tabela 16).

Tabela 16 - Balanço material do processo de produção de Poli(Ácido Lático) a partir do glicerol.

Número da Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27			
Temperatura (°C)	20	20	20	20	20	190	200	200	30	30	60	30	20	20	25	40	40	40	20	20	20	20	95	95	95	140	180			
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	-	-	-	-	-	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	0,007	1,013	1,013	1,013	1,013	0,065	0,065	0,35	0,35	0,35			
Fração Sólida	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Fração Líquida	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
Fração Vapor	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1			
Vazão Mássica total (kg/h)	7,56E+02	7,14E+02	5,01E+01	5,29E+03	6,81E+03	6,81E+03	1,12E+01	6,80E+03	6,80E+03	4,51E+01	4,51E+01	6,75E+03	3,75E+02	2,85E+03	9,98E+03	2,66E+03	7,32E+03	6,78E+03	5,35E+02	5,16E+02	5,16E+02	5,16E+02	1,19E+02	3,98E+02	3,98E+02	3,98E+02	7,55E+01			
Componentes (fração mássica)																														
Glicerol	9,90E-01	-	-	-	1,10E-01	1,10E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Água	1,00E-02	5,00E-01	-	1,00E+00	8,30E-01	8,30E-01	-	8,53E-01	8,53E-01	-	-	-	-	-	8,59E-01	-	-	5,81E-01	3,80E-01	6,54E-01	7,00E-01	7,47E-02	1,73E-01	1,73E-01	1,73E-01	6,92E-01	1,40E-02	1,40E-02	1,40E-02	9,96E-01
NaOH	-	5,00E-01	-	-	5,25E-02	5,25E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Hidrogênio	-	-	-	-	-	-	6,88E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Catalisador 1 (LA)	-	-	1,00E+00	-	7,36E-03	7,36E-03	-	6,63E-03	6,63E-03	1,00E+00	1,00E+00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lactato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	1,26E-01	1,26E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ácido Sulfúrico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00E+00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Solvente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00E+00	2,86E-01	3,05E-01	2,79E-01	3,01E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ácido Lático	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,90E-02	8,80E-02	6,21E-02	-	8,50E-01	8,00E-01	8,00E-01	8,00E-01	1,80E-01	9,85E-01	9,85E-01	9,85E-01	-			
Sulfato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,44E-02	1,97E-01	2,58E-03	-	3,53E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Impurezas não-voláteis	-	-	-	-	-	-	-	9,50E-03	9,50E-03	-	-	9,56E-03	-	-	6,47E-03	2,43E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	2,10E-05	2,10E-05	2,10E-05	-		
Impurezas voláteis	-	-	-	-	-	-	3,12E-01	4,75E-03	4,75E-03	-	-	4,78E-03	-	-	3,24E-03	6,07E-03	2,21E-03	-	4,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	3,00E-02	1,28E-01	7,27E-04	7,27E-04	7,27E-04	3,83E-03			
Catalisador 1 (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
PLA (AMM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lactídeo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
PLA (BMM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Catalisador 2 (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Agente de desativação (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Estabilizador (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Número da Corrente	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
Temperatura (°C)	180	180	20	160	160	220	220	220	220	220	232,1	120	112	152	112	141,82	141,82	180	20	180	180	180	180	180	220	220	220			
Pressão (bar)	0,35	0,35	1,013	0,35	0,35	0,35	0,025	0,025	0,025	0,35	0,06	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,3	0,3	1,013	0,3	0,3	0,3	0,3	1,01325	1,01325	0,065	0,065			
Fração Sólida	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1			
Fração Líquida	0,99	1	0	0,99	0,94	0,94	1	1	1	1	1	0,87	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0			
Fração Vapor	0,01	0	0	0,01	0,06	0,06	0	0	0	0	0	0,13	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Vazão Mássica total (kg/h)	3,22E+02	3,22E+02	4,72E-02	4,48E+02	4,48E+02	4,48E+02	1,33E+02	6,64E+00	1,26E+02	1,26E+02	3,16E+02	3,16E+02	1,82E+01	2,97E+02	5,82E+01	2,39E+02	2,39E+02	2,39E+02	3,13E-01	2,39E+02	2,39E+02	2,39E+02	2,39E+02	3,66E-05	1,99E-02	1,22E+01	2,27E+02			
Componentes (fração mássica)																														
Glicerol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Água	1,33E-02	1,33E-02	-	9,50E-03	9,50E-03	9,50E-03	-	-	-	-	2,55E-02	2,55E-02	4,30E-01	7,46E-04	3,81E-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Hidrogênio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Catalisador 1 (LA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lactato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ácido Sulfúrico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Solvente	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ácido Lático	6,91E-02	6,91E-02	-	4,96E-02	4,96E-02	4,96E-02	-	-	-	-	1,06E-02	1,06E-02	1,55E-02	1,03E-02	5,25E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Sulfato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Impurezas não-voláteis	2,60E-05	2,60E-05	-	3,69E-04	3,69E-04	3,69E-04	1,24E-03	1,26E-03	1,24E-03	1,24E-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Impurezas voláteis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Catalisador 1 (PLA)	-	-	1,00E+00	1,78E-03	1,78E-03	1,78E-03	7,19E-03	7,10E-03	7,19E-03	7,19E-03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
PLA (AMM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lactídeo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,15E-01	9,15E-01	3,25E-01	9,51E-01	7,50E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	-	5,40E-01	5,40E-01	4,96E-02	4,96E-02	-	-	9,75E-01	-			
PLA (BMM)	9,18E-01	9,18E-01	-	9,38E-01	9,38E-01	9,38E-01	9,92E-01	9,92E-01	9,92E-01	9,92E-01	4,89E-02	4,89E-02	2,30E-01	3,79E-02	1,93E-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Catalisador 2 (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00E+00	1,31E-03	1,31E-03	1,29E-03	1,29E-03	-	-	2,53E-02	1,75E-06		
Agente de desativação (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00E+00	-	3,66E-04		
Estabilizador (PLA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00E+00	-	8,76E-05		

FONTE: Elaboração Própria.

#### 4.5. Estimativas de custos

Como definido anteriormente, para o presente projeto, pode-se considerar que o nível de detalhamento relacionado às estimativas realizadas está entre um estudo de custo de ordem de grandeza e uma estimativa de estudo, considerando o que foi desenvolvido. Assim, segundo Turton et al. (2018), o projeto de planta de produção de PLA a partir do glicerol aqui trabalhado estaria com um nível de definição entre 2 e 15% em relação à conclusão do projeto e espera-se uma precisão de -30% a +50% nos valores previstos.

Dessa forma, como observado, tentou-se considerar os principais custos imaginados para o processo de forma a se ter uma maior convicção de se ter considerado pelo menos os principais fatores de impacto ao se realizar a análise de custo. Tentou-se considerar (ao menos os principais e considerados possíveis de se estimar com os dados disponíveis): custos fixos, custos diretos de produção, matérias-primas, mão-de-obra, manutenção, energia e utilidades, custos pertinentes à organização e operação da planta e despesas gerais administrativas, distribuição do produto final e outros diversos.

Assim, para o presente trabalho, como visto em metodologia, foi feita uma busca pelos custos do projeto definido com base em hipóteses e premissas colocadas, justificadas, e, sempre que possível, embasadas em informações da literatura. Foram considerados dados de custo de processos similares, dados de importação e exportação, fontes externas para custos de equipamentos, e formas de estimativa de custos presentes em literatura comum para projetos e análise econômica de plantas químicas e outras formas já esclarecidas em tópico anterior.

##### 4.5.1. Custos de Capital

Partindo para o início do processo de produção, foi definida uma lista dos equipamentos principais da planta e, a partir dessa lista, trabalhou-se na estimativa de custo desses. Primeiramente, essa lista foi realizada para a produção de ácido láctico a partir do glicerol, assim, os equipamentos considerados e os custos obtidos a partir do MATCHES estão dados a seguir (Tabela 17) (MATCHES, 2022):

Tabela 17 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do glicerol à LA.

Ano		2014	
Localização		Costa do Golfo - EUA	
Código	Equipamento	Quantidade	Preço Total
T-01	Tanque de armazenamento de glicerol	1	\$ 48.800,00
T-02	Tanque de armazenamento de NaOH	1	\$ 92.500,00
TA-01	Tanque de mistura pré-conversão catalítica	1	\$ 71.200,00
R-01	Reator de conversão catalítica	2	\$ 1.289.800,00
TA-02	Tanque de mistura para extração com solvente	1	\$ 73.900,00
E-01	Evaporador de solvente	1	\$ 185.000,00

FONTE: Elaboração Própria.

Em seguida, esses custos puderam ser convertidos ao ano presente, utilizando o índice CEPCI, que para o ano de 2014 o valor encontrado foi de 576,1 e para maio de 2022 foi de 831,7. E por fim convertidos em relação a localização utilizando o índice BIG MAC. A Tabela 18 mostra essa conversão (MAXWELL, 2022):

Tabela 18 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do glicerol à LA corrigidos.

Ano	2014	2022	2022
Localização	Costa do Golfo - EUA	Costa do Golfo - EUA	São Paulo - Brasil
Código	Preço Total	Preço Total	Preço Total
T-01	\$ 48.800,00	\$ 70.451,24	\$ 94.920,32
T-02	\$ 92.500,00	\$ 133.539,75	\$ 179.920,69
TA-01	\$ 71.200,00	\$ 102.789,52	\$ 138.490,30
R-01	\$ 1.289.800,00	\$ 1.862.049,40	\$ 2.508.775,18
TA-02	\$ 73.900,00	\$ 106.687,43	\$ 143.742,04
E-01	\$ 117.400,00	\$ 169.487,21	\$ 228.353,39

FONTE: Elaboração Própria.

O custo com equipamentos para as outras duas unidades que não foram detalhadas, a unidade de purificação de ácido láctico e a unidade de recuperação de solvente, foram consideradas como sendo 20% do custo dos equipamentos principais de produção do LA. Assim, os custos de aquisição dos equipamentos para essas duas unidades foram estimados em US\$ 685.137,98.

Partindo para a produção de PLA, os custos foram estimados, como já exposto, a partir dos custos de equipamentos estimados por Rivadulla (2019), primeiramente, ajustando a capacidade produtiva do trabalho atual, como visto na Tabela 19:

*Tabela 19 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do LA à PLA.*

<b>Trabalho</b>	<b>RIVADULLA</b>		<b>Trabalho Atual</b>	
<b>Ano</b>	<b>2019</b>		<b>2019</b>	
<b>Localização</b>	Santiago de Compostela, Galiza - Espanha		Santiago de Compostela, Galiza - Espanha	
<b>Código</b>	<b>Capacidade produtiva (kg/h)</b>	<b>Custo</b>	<b>Capacidade produtiva (kg/h)</b>	<b>Custo</b>
T-03	12970,71	€ 872.102,60	516,41	€ 126.063,18
E-02	9986,53	€ 597.965,66	397,60	€ 86.436,48
R-02	8090,57	€ 6.246.492,04	322,12	€ 902.936,41
TA-03	11260,89	€ 78.385,50	448,34	€ 11.330,68
R-03	7924,98	€ 72.198,66	315,52	€ 10.436,37
C-01	7468,17	€ 2.098.845,02	297,34	€ 303.389,50
C-02	6006,00	€ 1.752.157,43	239,12	€ 253.275,57
R-04	6013,85	€ 75.483,30	239,43	€ 10.911,16
R-05	6013,85	€ 322.550,96	239,43	€ 46.624,96
DV-01	5708,39	€ 5.134.825,68	227,27	€ 742.242,67

*FONTE: Elaboração Própria.*

Em seguida, corrigindo para o ano e localização utilizando as metodologias e os índices propostos, conseguiu-se o custo com os equipamentos para a planta do trabalho presente, como observado na Tabela 20:

*Tabela 20 - Custo total estimado de aquisição dos equipamentos do processo de conversão do LA à PLA corrigidos.*

<b>Ano</b>	2022	2022	2022
<b>Localização</b>	Santiago de Compostela, Galiza - Espanha	São Paulo - Brasil	São Paulo - Brasil
	Custo	Custo	Custo
T-03	€ 172.587,24	€ 198.334,52	\$ 214.831,63
E-02	€ 118.336,16	€ 135.990,04	\$ 147.301,46
R-02	€ 1.236.168,26	€ 1.420.584,96	\$ 1.538.746,71
TA-03	€ 15.512,31	€ 17.826,50	\$ 19.309,28
R-03	€ 14.287,94	€ 16.419,48	\$ 17.785,22
C-01	€ 415.356,45	€ 477.321,05	\$ 517.023,77
C-02	€ 346.747,80	€ 398.477,08	\$ 431.621,70
R-04	€ 14.937,97	€ 17.166,47	\$ 18.594,35
R-05	€ 63.832,07	€ 73.354,80	\$ 79.456,33
DV-01	€ 1.016.169,92	€ 1.167.766,37	\$ 1.264.899,11

*FONTES: Elaboração Própria.*

Considerando todos esses custos levantados, foi possível estimar o custo total de capital fixo para a planta, incluindo as seções de produção de ácido láctico a partir do glicerol, o processo de polimerização, as unidades de recuperação de solvente e de purificação de ácido láctico. Para isso, como já ressaltado, trabalhou-se com os fatores de estimativa típicos fornecidos por Towler e Sinnott (2013) (Tabela 11), assim, o custo total de capital fixo para os processos citados e alguns custos que o compõem podem ser vislumbrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Estimativa do custo de capital fixo utilizando fatores típicos sobre o custo com equipamentos.

Item	Fator sobre o custo de compra dos equipamentos	Custos
Custo total de compra dos equipamentos principais	Ce	\$ 8.360.397,46
Montagem do equipamento	0,5	\$ 4.180.198,73
Tubulação	0,6	\$ 5.016.238,47
Instrumentation and control	0,3	\$ 2.508.119,24
Elétrica	0,2	\$ 1.672.079,49
Civil	0,3	\$ 2.508.119,24
Estruturas e edifícios	0,2	\$ 1.672.079,49
Revestimento e pintura	0,1	\$ 836.039,75
ISBL	3,2	\$ 26.753.271,87
OSBL	0,4	\$ 3.344.158,98
Projeto e Engenharia	0,25	\$ 2.090.099,36
Contingência	0,1	\$ 836.039,75
Custo total de capital fixo	6,1	\$ 50.580.404,62

*FONTE: Elaboração Própria.*

Assim, o custo de capital fixo total da planta, foi estimado em US\$ 50.580.404,62.

#### 4.5.2. Custos operacionais

Os custos anuais com cada uma das matérias-primas do processo puderam ser estimados com base em estimativas de preço por quantidade encontradas seguindo o exposto seção 3.4.2, podendo ser escalonados linearmente à demanda da planta obtida por meio do balanço material realizado. Exceto em relação ao solvente utilizado no processo que, como visto, considerou-se que boa parte dele pôde ser recuperado e reintroduzido de volta no sistema por meio de um fluxo de reciclagem para reduzir os custos com matérias-primas e o gerenciamento de resíduos. A tabela a seguir, Tabela 22, sintetiza as informações utilizadas no cálculo dos custos com matérias-primas e insumos:

Tabela 22 - Custos estimados anuais com matérias-primas e insumos.

Matéria-prima/insumo	Custo por kg	Custo (US\$/kg)	Quantidade demandada (toneladas/ano)	Custo (US\$/ano)
<b>Produção de Ácido Láctico</b>				
Glicerina bruta	\$ 0,31	0,31	7.413,88	2.325.160,47
Água	\$ 0,00	0,00	4.1873,00	189.889,20
NaOH	\$ 0,50	0,50	2.829,14	1.414.568,59
Ácido Sulfúrico	\$ 0,06	0,06	2.968,79	184.165,08
Solvente (Propanol)	\$ 1,20	1,20	225,77	270.921,96
<b>Produção de Poli(ácido Láctico)</b>				
Catalisador 1 (PLA)	€ 9,72	10,53	0,37	3934,16
Catalisador 2 (PLA)	€ 9,72	10,53	2,48	26.061,21
Agente de desativação (PLA)	\$ 1,03	1,03	0,00	0,30
Estabilizador (PLA)	€ 5,30	5,74	1,58	9.051,17

FONTE: *Elaboração Própria.*

Dessa forma, estimou-se um custo com matérias-primas próximo de US\$ 4.423.752,15. Acrescentando-se a esses custos, os custos com utilidades pela forma proposta foram estimados em US\$ 1.307.996,90. Além desses dois custos, foi incluído nos custos variáveis operacionais um adicional considerando o custo de purificação da glicerina na entrada do processo. Essa quantificação foi feita com base nos custos de exportação da glicerina bruta (NCM) e da do glicerol (NCM), que tiveram o seu preço médio estimado em 0,31 US\$/kg e 0,71 US\$/kg. A partir desses valores obtidos com base nas informações de exportação para esses dois produtos entre 2012 e 2022 disponibilizados pelo MDIC, definiu-se que o custo para a purificação do glicerol está em torno de 0,40 US\$/kg (diferença entre os custos da matéria-prima bruta e purificada). Assim, o custo da unidade de purificação de glicerina bruta pôde ser abarcado utilizando desse valor e o da demanda de processo obtida com o balanço de massa, sendo estimada em US\$ 2.372.442,09 por ano. Dessa forma os custos variáveis de operação podem ser aproximados de US\$ 8.104.191,4 (MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL, 2022).

Seguindo, foi então feita a quantificação dos custos operacionais fixos, iniciando-se pelos custos com salários, utilizando, como visto, da média salarial na indústria brasileira e o número de operadores. Por fim, os custos com supervisão e sobrecarga salarial foram estimadas como porcentagens típicas desse primeiro. A Tabela 23, a seguir, mostra os valores calculados para esses custos e convertidos para a moeda utilizada na análise (US\$):

*Tabela 23 - Estimativa dos custos com mão-de-obra operacional, supervisão e sobrecarga salarial.*

<b>Tipo de custo fixo</b>	<b>Custo mensal</b>	<b>Custo anual</b>	<b>Custo anual</b>
<b>Operacional - 15 trabalhadores</b>	R\$ 55.797,15	R\$ 669.565,80	\$ 130.813,21
<b>Supervisão</b>	R\$ 13.949,28	R\$ 167.391,45	\$ 32.703,30
<b>Sobrecarga</b>	R\$ 41.847,86	R\$ 502.174,35	\$ 98.109,91

*FONTE: Elaboração Própria.*

Ainda em relação aos custos fixos de operação, os custos com manutenção foram calculados, anualmente, como sendo 5% do investimento de capital fixo para a seção do processo responsável pela produção de PLA mais 7% do capital fixo da seção do processo designada à produção do monômero ácido láctico. O total desses custos foi estimado em US\$ 3.026.430,40 anualmente, e a contribuição de cada parte do processo citada pode ser vista na Tabela 24.

*Tabela 24 - Estimativa dos custos com manutenção.*

<b>Processo</b>	<b>Custos com manutenção - Anual</b>
<b>Produção do Monômero (LA)</b>	\$ 1.285.494,79
<b>Produção do Polímero (PLA)</b>	\$ 1.740.935,62

*FONTE: Elaboração Própria.*

Os custos com encargos ambientais, impostos e seguros sobre a propriedade e aluguel de terreno foram estimados como 6% sobre os custos de ISBL + OSBL, de forma a se acrescentar um custo total de US\$ 902.922,93 anuais.

Ainda, finalizando os custos fixos totais, têm-se os custos com despesas administrativas gerais, custos de distribuição e marketing e custos com Pesquisa e Desenvolvimento, todas correspondendo à 6% do custo total do produto. Assim, usando os dados anteriormente calculados, estima-se que essas três modalidades de custo contribuem com uma despesa anual de US\$ 784.798,14. Os custos operacionais fixos foram estimados em US\$ 4.975.777,90.

Assim, somando-se todos os custos operacionais estimados, o valor total anual a ser desembolsado para manter a planta em operação anualmente, chega próxima de US\$ 13.907.815,18.

A receita com o poliácido láctico foi determinada a partir da produção anual definida e o custo de venda determinado de modo que as receitas totais da planta, anualmente, estão por volta de US\$ 5.886.000,00.

Por fim, o capital de giro foi estimado como 5% do capital fixo, sendo por volta de US\$ 2.529.020,00

#### 4.6. Avaliação econômica e discussões

Como visto na metodologia proposta, a análise econômica preliminar desenvolvida consistiu na pesquisa e determinação de custos de alguns dos equipamentos constituintes do processo e estimativas de outros investimentos necessários para o início do processo produtivo (CAPEX), bem como a estimativa dos gastos anuais fixos e variáveis de operação dessa planta (OPEX). Nesta seção, utilizando-se dados obtidos nas seções anteriores, fez-se uma análise do lucro bruto e buscou-se analisar as receitas e custos do processo a fim de se avaliar a possibilidade de processo desenhada conceitualmente.

A Tabela 25 mostra o cálculo da margem bruta, levando em conta apenas os *inputs* do processo que são reagentes (glicerina bruta, NaOH, Ácido sulfúrico, gasto com propanol não recuperado, etc.), e o *output* de produto com valor agregado (PLA). Também, já está ajustada às quantidades demandas para a capacidade produtiva proposta:

*Tabela 25 - Cálculo do lucro bruto da planta desenvolvida.*

<b>Matéria-prima/Insumo/Produto</b>	<b>Custo por ano</b>
<b>Produção de Ácido Lático:</b>	
Glicerina bruta	\$ 2.325.160,47
Água	\$ 189.889,20
NaOH	\$ 1.414.568,59
Catalisador 1 (LA)	\$ -
Ácido Sulfúrico	\$ 184.165,08
Solvente	\$ 270.921,96
<b>Produção de Poli(ácido Lático):</b>	
Catalisador 1 (PLA)	\$ 3.934,16
Catalisador 2 (PLA)	\$ 26.061,21
Agente de desativação (PLA)	\$ 0,30
Estabilizador (PLA)	\$ 9.051,17
PLA	\$ 5.886.000,00
<b>Lucro Bruto</b>	<b>\$ 1.462.247,85</b>

*FONTE: Elaboração Própria.*

Assim, têm-se uma margem de lucro de aproximadamente 24,8%, considerando apenas os custos com matérias-primas e a receita de venda do PLA.

No entanto, para chegar-se à totalidade dos custos operacionais e quantificação do lucro real da operação, se esse for positivo, é preciso somar os outros custos operacionais levantados anteriormente no trabalho. No caso, como visto, os custos operacionais totais da planta foram estimados em torno de US\$ 13.079.969,04, de modo que a planta produtiva pensada e analisada com base nos custos operacionais estimados não teria capacidade de gerar lucro e dessa maneira seria dada como inviável economicamente.

Para que o processo desenvolvido e economicamente dimensionado com base nos custos estimados pudesse dar retorno financeiro, seria necessário que o custo do quilo do material (PLA) fosse vendido à um preço superior a US\$ 7,27, momento em que os custos operacionais seriam totalmente pagos pelos rendimentos com a venda do produto. Como visto, é um valor muito acima do valor de mercado comum do composto e, mesmo ao utilizar esse valor de US\$ 7,27 ainda seria em condições de lucro nulo, o que não é economicamente viável

No entanto, é possível ponderar sobre algumas questões referentes ao desenvolvimento do trabalho. Iniciando-se, é possível notar o alto custo calculado com as matérias-primas do processo o que acabou contribuindo com um lucro bruto bastante baixo. Segundo Peters e Timmerhaus (1991), o custo com matérias-primas gira em torno de 10 a 50% do custo total do produto, mas no presente trabalho o custo com essas excedeu 75% do que era para ser o custo de venda do produto.

Quanto ao custo calculado com matérias-primas, pode-se fazer algumas ressalvas, uma delas diz respeito ao aumento no custo das matérias-primas nos últimos anos devido à Pandemia de Coronavírus (COVID-19) que se iniciou no ano de 2020. Um dos principais produtos impactados é justamente a glicerina que, por ser um produto possível de ser adicionado ao etanol como umectante para que esse possa ser utilizado na pele como agente antisséptico, a sua demanda aumentou muito por conta da grande demanda por álcool em gel.

Além do glicerol, que teve a maior contribuição dentre os custos com matérias-primas, as outras matérias-primas também sofreram com a crise instaurada no mundo em Pandemia. A tabela a seguir (Tabela 26) relaciona a média de preço praticada entre os anos de 2012 e 2019 (pré-pandemia) e nos anos posteriores, quando houveram os impactos do problema que assolou o mundo.

Tabela 26 - Custos de matérias-primas pré-pandemia e em anos posteriores.

Código NCM	Descrição NCM	Preços de exportação (US\$/kg)	
		2014-2019	2020-2022
28151100	Hidróxido de sódio (soda cáustica), sólido	0,54	0,62
15200010	Glicerol em bruto	0,25	0,47
29054500	Glicerol	0,54	0,94
28092011	Ácido fosfórico com teor de ferro inferior a 750 ppm	0,94	1,18
28070010	Ácido sulfúrico	0,04	0,12
29051210	Álcool propílico	1,12	1,20

*FONTE: Elaboração Própria.*

Calculando com os preços pré-COVID, os custos com matérias-primas teriam uma redução bastante considerável (quase 10%) subtraindo um total de aproximadamente US\$ 395.324,85.

Além do grande impacto que o custo das matérias-primas proporciona que, embora tenha trazido uma diferença razoável, ainda não soluciona todo o problema com os custos, outra questão que pode ser colocada em pauta é o rendimento do processo. Primeiramente, na seção de produção do ácido láctico desenvolvido, embora o rendimento de ácido láctico na conversão catalítica seja bastante considerável, a etapa de recuperação do processo consegue recuperar apenas 60% em massa do ácido láctico produzido em reação, de forma que 40% é descartado. Assim, como a etapa de reação consegue converter apenas 92% do glicerol em ácido láctico, têm-se um rendimento acumulado de 58,9%, que representa a quantidade de glicerol alimentado que de fato é convertido em ácido láctico e que chega ao processo de produção do PLA. Considerando ainda que o rendimento global do processo produtivo de PLA é de 55% (PLA/LA alimentado – em massa), esse rendimento acumulado passa a ser de 32,4%, isso quer dizer que a cada quilograma de glicerol que está entrando no processo, apenas 324 gramas são de fato convertidos em ácido láctico.

Para tornar o processo com condições de ser viável, se faz necessário trabalhar na recuperação de ácido láctico e nas conversões gerais do processo. Além de buscar a possibilidade de reciclar correntes e trabalhar sistemas de recuperação de matérias-primas e produtos das correntes de efluentes do processo. Poder-se-ia buscar recuperar, por exemplo, o sulfato de sódio produzido como efluente do processo, um produto de valor comercial e que tem uso, por exemplo: na fabricação de celulose, onde é usado para compensar os níveis de sódio e enxofre durante a recuperação do licor de cozimento; na indústria de vidro onde é usado como um agente purificador, para ajudar a remover pequenas bolhas de ar do vidro fundido; na fabricação têxtil, onde auxilia

no nivelamento, reduzindo a carga negativa sobre as fibras de modo que os corantes podem penetrar uniformemente; etc. (GOTAQUÍMICA, 2022)

Para se fazer uma avaliação quanto ao custo de capital calculado para o projeto, utilizou-se o conceito de *payback* descontado. Como as estimativas de custo e de receitas estimados resultaram num projeto que não seria capaz de trazer retorno financeiro, uma vez que as receitas com a venda do produto seriam menores que os custos operacionais da planta, optou-se por fazer uma análise inversa do que se é realizado costumeiramente utilizando o conceito de *payback*. Ao invés de se calcular o tempo de retorno do projeto, uma vez que as condições não permitem isso, optou-se por se calcular qual deveria ser o lucro líquido da planta para que o tempo de retorno do projeto fosse em um número específico de anos. Assim, considerando um *payback* de 10 à 30 anos, calculou-se quanto teria de ser o lucro líquido da planta para se chegar a tal tempo de retorno considerando uma taxa de juros igual à SELIC do final de 2022, sendo igual à 13,75 % a.a. Assim a Tabela 27 a seguir mostra qual teria de ser o lucro líquido da planta considerando um investimento no ano “zero” igual ao investimento de capital fixo calculado (US\$ 50.580.404,62):

Tabela 27 - Análise do lucro líquido necessário para obtenção do retorno (payback) de investimento em vários períodos.

<i>Payback</i> (anos)	Lucro líquido necessário (anual)
10	US\$ 9.602.525,25
11	US\$ 9.180.062,27
12	US\$ 8.838.231,04
13	US\$ 8.558.081,01
14	US\$ 8.326.066,95
15	US\$ 8.132.247,41
16	US\$ 7.969.160,96
17	US\$ 7.831.097,41
18	US\$ 7.713.614,84
19	US\$ 7.613.207,25
20	US\$ 7.527.071,63
21	US\$ 7.452.941,97
22	US\$ 7.388.968,67
23	US\$ 7.333.628,81
24	US\$ 7.285.658,64
25	US\$ 7.244.002,37
26	US\$ 7.207.773,03
27	US\$ 7.176.221,05
28	US\$ 7.148.710,31
29	US\$ 7.124.698,73
30	US\$ 7.103.722,45

FONTE: *Elaboração própria.*

Como visto na Tabela 27, em todo o período considerado (de 10 a 30 anos de operação), o retorno do investimento depende de valores de lucro líquidos anuais superiores inclusive à receita obtida com a venda do poli(ácido láctico) de maneira que, mesmo que houvesse potencial de lucro no processo com a venda do polímero, esse não seria capaz de retornar o investimento inicial mesmo com mais de 30 anos de operação, mesmo considerando um custo operacional nulo, o que é impossível.

## 5. CONCLUSÃO

Como estabelecido, o trabalho tinha por objetivo a definição de uma rota produtiva para o PLA a partir do subproduto da produção do biodiesel e avaliação técnica e econômica da possibilidade desenvolvida em cenário nacional, de modo que os objetivos foram satisfeitos.

Através do trabalho, pôde-se constatar que o país, devido ao seu grande potencial agrário, fornece um potencial ainda maior de geração de energia renovável, de forma que se espera que a produção do biodiesel tenha um crescimento acentuado nos próximos anos. Portanto, a glicerina se destaca como possível matéria-prima para produção de termoplástico de LA devido ao seu enorme volume de produção e por ser um problema a ser resolvido na expansão do setor de biocombustíveis. Além disso, a revisão quanto ao mercado de PLA trouxe como resultados perspectivas altas de crescimento global, principalmente nos setores de embalagem, têxtil e automobilístico, de modo que o PLA racêmico (PDLLA) produzido pelo processo escolhido tem grande uso potencial.

Concluiu-se que, na maturidade atual das tecnologias para o fim desejado, a melhor opção era a utilização de um processo catalítico na presença de bases. O trabalho escolhido para estruturar a reação catalítica do processo foi o reportado por Shen et al. (2017), além da patente de Kishida et al. (2010), que auxiliou na estruturação das possíveis etapas produtivas, inclusive as etapas de recuperação do ácido lático da corrente de produto do processo reativo. A polimerização do monômero produzido pela rota catalítica foi baseada na polimerização via abertura de anel de lactídeo e, embora a escolha e conhecimento desse tipo de processo (além das outras possibilidades) tenha tido várias outras fontes, o processo descrito no presente trabalho foi adaptado a partir do estruturado por Rivadulla et al. (2017), de modo que as condições de processo e equipamentos puderam ser obtidas e o balanço material aproximado dessa seção de processo, realizado. Dessa forma foi possível estabelecer uma rota tecnicamente viável para a produção pretendida.

A partir das análises econômicas, chegou-se à conclusão de que o projeto conceitual desenvolvido não seria capaz de gerar retorno financeiro a partir dos custos estimados, uma vez que os custos operacionais calculados ultrapassam em muito as possibilidades de receita com o processo. Além disso, uma análise rápida envolvendo os custos de investimento do projeto mostraram que o retorno de investimento em um tempo razoável requer de um lucro líquido anual maior que a possibilidade de receitas com a unidade com a capacidade produtiva estabelecida de

forma que, mesmo que os custos operacionais estimados não superassem em muito o lucro bruto calculado, o processo ainda não seria viável por não conseguir gerar os retornos esperados para recuperar o investido com a planta, considerando uma taxa igual à SELIC.

No entanto, foram observados alguns pontos na possibilidade projeto que podem ser trabalhados de modo a buscar torná-lo viável ou, pelo menos, mais atrativo. O primeiro desses pontos diz respeito à busca por amadurecimento da tecnologia de produção de ácido lático a partir do glicerol. Os processos dados como mais atrativos para adaptação no presente projeto, trabalham com concentrações muito baixas de glicerina no reator de modo que seria necessário equipamentos com capacidades muito altas para que fosse possível trabalhar com escalas maiores de produção, o que seria uma forma de aumentar as receitas do processo produtivo. Além disso, do observado com as buscas em literatura, pouco já se explorou da recuperação do produto do processo de conversão do glicerol em lactato, de modo que a escolha do processo de recuperação do ácido se limitou à ponderação das informações disponíveis. Assim, a recuperação do ácido lático foi um dos principais fatores de prejuízo do processo, visto que grande parte do ácido lático produzido foi perdido nas correntes de descarte do processo.

Outros pontos que não foram considerados no trabalho presente, mas que são oportunidades de desenvolvimento para maior assertividade de trabalhos futuros, diz respeito à análise aprofundada dos rejeitos do processo, de modo a buscar recuperar matérias-primas perdidas ou subprodutos com potencial de serem reaproveitados para gerar receita à planta, como é o caso do sulfato de sódio. Além disso, uma estruturação de custos mais detalhada seria importante para uma análise mais assertiva quanto às possibilidades de melhorias possíveis no projeto conceitual construído inclusive uma análise apurada sobre a outra possibilidade de processo previamente descartada, o fermentativo, que, embora tenha tido motivos de ser descartado na análise presente, considerando que nenhuma das tecnologias está num nível muito acentuado de desenvolvimento, pode ter atrativos que o tornem uma opção, como a possibilidade de se trabalhar com concentrações altas de substrato no reator, requerendo dimensões menores de equipamentos, além de poder se trabalhar com condições menos agressivas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020. Brasil, 2020. Disponível em: < <https://abrelpe.org.br/panorama-2020/>>. Acesso em: 02/07/2022.

ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico). Perfil 2020. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. São Paulo 2021. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2020/2021>>. Acesso em: 30/06/2022.

AHRING, B. K. et al. Continuous fermentation of clarified corn stover hydrolysate for the production of lactic acid at high yield and productivity. *Biochemical Engineering Journal*, v. 109, p. 162-169, 2016.

ALB - Assembleia Legislativa da Paraíba. ALPB aprova projeto que proíbe uso de canudos de plástico em estabelecimentos comerciais na Paraíba. 2022. Disponível em: < <http://www.al.pb.leg.br/44076/alpb-aprova-projeto-que-proibe-uso-de-canudos-de-plastico-em-estabelecimentos-comerciais-na-paraiba.html>>. Acesso em: 12/08/2022.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biodiesel. 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel#:~:text=O%20biodiesel%20%C3%A9%20um%20combust%C3%ADvel,o%20%C3%A9ster%20e%20a%20glicerina.>>. Acesso em: 11/07/2022.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Documentos e resultados dos leilões de biodiesel. 2020a. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/leiloes-biodiesel/documentos-resultados-leiloes-biodiesel>> Acesso em: 25/06/2022.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim trimestral de preços e volumes de combustíveis. n° 9. 1º Trimestre/2021. 2021. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/btpvc-1/2021/boletim-trimestral-sdc-9-1t21.pdf>>. Acesso em: 18/07/2022.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Painel Dinâmico - Produção de Biodiesel. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>>. Acesso em: 12/06/2022.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2021. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2022. Rio de Janeiro: ANP, 2022a.

ARCANJO, M. R. A. Conversão de glicerol em ácido láctico utilizando catalisadores heterogêneos de paládio e platina suportados em carbono ativado. 2017. 123 f. Tese (Doutorado

em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

ATLAS DO PLÁSTICO. Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. Fundação Heinrich Böll. 2020. Disponível em: <<https://br.boell.org/pt-br/2020/11/29/atlas-do-plastico/>>. Acesso em: 13/07/2022.

AURAS, R. A. et al. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons, 2011.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. Progress in biomaterials, v. 2, n. 1, p. 1-16, 2013.

BADINO JÚNIOR, A. C.; CRUZ, A. J. G. Balanços de massa e energia na análise de processos químicos. 2. ed. UAB-UFSCar: São Carlos, 2017.

BAKEWELL, C. M. Group 3 and Group 13 initiators for rac-lactide ring-opening polymerization. 2013. Tese (Doutorado) - Imperial College London. Department of Chemistry. 2013.

BENEVENUTI, C. S. J.; PEREIRA JR, N. Prospecção Tecnológica da Produção de Ácido Láctico no Contexto de Biorrefinaria: Tendências e Oportunidades. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005: Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2020a. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03\\_Analise\\_de\\_Conjuntura\\_dos\\_Biocombustiveis\\_ano\\_2020.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf)>. Acesso em: 21/06/2022.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. Revista eletrônica de materiais e Processos. v. 6. n. 2. p. 127-139, 2011.

CANAL RURAL. Governo define mistura de biodiesel ao diesel em 10% para 2022. 29 de novembro de 2021. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/noticias/governo-define-mistura-de-biodiesel-ao-diesel-em-10-para-2022/>>. Acesso em: 12/07/2022.

CAPELLARI, J. B. Biossíntese de ácido láctico por *Lactobacillus amylovorus* a partir de resíduos agroindustriais. 2010. 71 p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville. Joinville, 2010.

CEPEA/ABIOVE. PIB, EMPREGO E COMÉRCIO EXTERIOR NAS CADEIAS AGROPECUÁRIAS. CADEIA DA SOJA E BODIESEL. Piracicaba, 2022. Disponível em: <<https://abiove.org.br/abiove-na-midia/cepea-abiove-producao-do-biodiesel-representou-2-de->

todo-pib-da-agroindustria-nacional-e-gerou-quase-20-mil-empregos-diretos-em-2021/ > Acesso em: 03/07/2022.

CHEN, Xian-zhong et al. Efficient bioconversion of crude glycerol from biodiesel to optically pure d-lactate by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Green Chemistry*, v. 16, n. 1, p. 342-350, 2014.

CHENG, Ke-Ke et al. Model-based temperature control for improving lactic acid production from glycerol. *RSC advances*, v. 9, n. 21, p. 11614-11620, 2019.

CHO, H. J., CHUN-Chih Chang, and Wei Fan. Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst. *Green Chemistry*. 2014.

CONDE, G. Biocompatibilidade do biopolímero PLA e blenda PLA/PCL em ratos Wistar. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias. Jaboticabal, 2019.

CUNHA, M. C. Produção de L(+)-ácido láctico a partir de subprodutos agroindustriais por *Lactobacillus rhamnosus* ATCC 9595. 2016. 141f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2016.

DA ROSA, A. C. S.; GARCIA, V. A. S; DA SILVA, C. Utilização do Acetato de Etila para Extração do óleo de Amêndoa de Macaúba Utilizando Processo Assistido por Ultrassom. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. São Paulo, 2018.

D'AUREA, A. P. Glicerina, resíduo da produção de biodiesel, na terminação de novilhas da raça Nelore. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal, 2010.

DE FRANÇA, J. O. C. et al. Polymers Based on PLA from Synthesis Using D, L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review. *Polymers*, v. 14, n. 12, p. 2317, 2022.

DELATORRE, A.B. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes Matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. *Revista Científica Perspectivas*. Curitiba, v.1, n.1, p.21-47, 2011.

DI LORENZO, M. L.; ANDROSCH, R. (Ed.). *Industrial Applications of Poly (lactic acid)*. Cham: Springer, 2018.

DORNELLES, E. S. Produção de ácido láctico: panorama de melhorias de processos. 2021. TCC (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2021.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic acid technology. *Advanced materials*, v. 12, n. 23, p. 1841-1846, 2000.

EITEMAN, M. A., & RAMALINGAM, S. Microbial production of lactic acid. *Biotechnology Letters*, 37(5), p. 955-972, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Estudos do plano decenal de expansão de energia 2031 – Oferta de Biocombustíveis. Rio de Janeiro: EPE, 2021. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-607/topico-591/PDE%202031%20-%20Oferta%20de%20Biocombustiveis\\_06dez2021.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-607/topico-591/PDE%202031%20-%20Oferta%20de%20Biocombustiveis_06dez2021.pdf)>. Acesso em: 03/07/2022.

ENOMOTO, H. et al. Process for production of lactic acid and equipment for the production. U.S. Patent n. 7,829,740, 9 nov. 2010.

EUROPEAN BIOPLASTICS. Bioplastics market data. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 04/06/2022.

EVANS, C. D. et al. The preparation of large surface area lanthanum based perovskite supports for AuPt nanoparticles: tuning the glycerol oxidation reaction pathway by switching the perovskite B site. *Faraday Discussions*, v. 188, p. 427-450, 2016.

FARRINGTON, D. W. et al. Poly (lactic acid) fibers. *Biodegradable and sustainable fibres*, v. 6, p. 191-218, 2005.

FERRI, Valdecir Carlos. Bioquímica. Pelotas: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede e-Tec Brasil, 2013. Disponível em: <https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/413/2018/12/bioquimica.pdf>. Acesso em: 04/06/2022.

FIEC – Federação das Indústrias do Estado do Ceará. Observatório da Indústria da FIEC - Setor industrial paga melhores salários para nível superior. Disponível em: <<https://www1.sfipec.org.br/sites/numa/?st=noticia&id=119948#:~:text=Enquanto%20a%20ind%C3%BAstria%20paga%2C%20em,maiores%20sal%C3%A1rios%20para%20o%20trabalhador>>. Acesso em: 07/06/2022.

FORTUNA, A. L. L. Impactos ambientais dos plásticos: biopolímeros como alternativa para a redução do acúmulo de embalagens flexíveis de Polipropileno no meio ambiente. Monografia em Engenharia Química, 2020. Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

FREELAND, B. et al. A Review of Polylactic Acid as a Replacement Material for Single-Use Laboratory Components. *Materials*, v. 15, n. 9, p. 2989, 2022.

FTOUNI, J. et al. From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: the influence of support. *Catalysis Today*, v. 257, p. 267-273, 2015.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GOLDEMBERG, J. et al. Ethanol learning curve—the Brazilian experience. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 3, p. 301-304, 2004.

GONÇALVES, P. F. A. Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis obtidos via extrusão a partir de PLA (ácido polilático), amido de mandioca, glicerol e bagaço de cana-de-açúcar. TCC (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

GOTAQUÍMICA. Sulfato de Sódio - Aplicações do Sulfato de Sódio. Disponível em: <<https://www.gotaquimica.com.br/noticias/sulfato-de-sodio/#:~:text=Aplica%C3%A7%C3%B5es%20do%20Sulfato%20de%20S%C3%B3dio&text=%C3%89%20usado%20como%20um%20agente,%C3%A9%20importante%20na%20fabrica%C3%A7%C3%A3o%20t%C3%AAtil.>> Acesso em: 01/08/2022.

GRANDRESEARCHVIEW. Report Overview - Global Polylactic Acid Market Size Report, 2022 – 2030. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polylactic-acid-pla-market>> Acesso em: 01/07/2022

ALMEIDA, H. Glicerina – Oferta restrita e demanda aquecida elevam preços. 2 de novembro de 2021. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/glicerina-oferta-restrita-e-demanda-aquecida-elevam-precos/>> Acesso em: 07/08/2022

HASEGAWA, T. et al. Synthesis of racemic lactide using glycerol by-product from biodiesel fuel production process as feedstock. *Energy Procedia*, v. 56, p. 195-200, 2014.

HONG, A. A. et al. Strain isolation and optimization of process parameters for bioconversion of glycerol to lactic acid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 84, n. 10, p. 1576-1581, 2009.

IBRAHIM, N.; SHAMSUDDIN, A. N. High molecular weight of polylactic acid (PLA): A Review on the effect of initiator. *Malaysian Journal of Chemical Engineering and Technology (MJCET)*, v. 4, n. 1, p. 15-23, 2021.

JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, v. 9, n. 5, p. 552-571, 2010.

JEM, K. J., TAN, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid), *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 2, p. 60–70, 2020.

JIMÉNEZ, A.; PELTZER, M.; RUSECKAITE, R. (Ed.). *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Royal Society of Chemistry, 2014.

KOMANOYA, T. et al. A combined catalyst of Pt nanoparticles and TiO<sub>2</sub> with water-tolerant Lewis acid sites for one-pot conversion of glycerol to lactic acid. *ChemCatChem*, v. 8, n. 6, p. 1094-1099, 2016.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. p. 512. Vol 13. 4 ed. John Wiley, Chichester, 1995.

- KISHIDA, H. et al. Conversion of glycerin into lactic acid by alkaline hydrothermal reaction. *Chemistry Letters*, v. 34, n. 11, p. 1560-1561, 2005.
- KISHIMOTO, K et al. Method for production lactic acid. Japan Patent WO2008126667 (A2), 2008.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. *The biodiesel handbook*. AOCS Press, 2005.
- KOMESU, A. et al. Lactic acid production to purification: a review. *BioResources*, v. 12, n. 2, p. 4364-4383, 2017.
- LAKSHMANAN, P. et al. Facile synthesis of CeO<sub>2</sub>-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 468, p. 260-268, 2013.
- LI, Y. et al. Ni promoted Pt and Pd catalysts for glycerol oxidation to lactic acid. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 42, n. 8, p. 1140-1144, 2014.
- LI, Kuo-Tseng; LI, Juan-Ying; LI, Hsin-Huey. Conversion of glycerol to lactic acid over Cu–Zn–Al and Cu–Cr catalysts in alkaline solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 79, p. 74-79, 2017.
- LIMA, P. B. A.de. Engenharia metabólica em *Pichia pastoris* para produção de L-ácido láctico a partir de glicerol, um resíduo da indústria de biodiesel. Brasília. 2017. 65f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Biologia Molecular da Universidade de Brasília, 2017.
- LOBO, L. P. Análise Comparativa dos Processos de Filtração em Membranas e clarificação físico-química para Reuso de Água na Indústria. Rio de Janeiro, 2004, 108f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2004.
- LONG, Yun-Duo et al. Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 13, p. 6884-6886, 2011.
- LOPES JÚNIOR, D. B.; NASCIMENTO, M. F.; SANTOS, S. A. A.; ALBERTO, J. G. C.; LEITE, A. C. Análise do tempo de recuperação do capital investido na expansão de uma empresa do setor matrimonial. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção - Enegep, 37. Joinville, 2017.
- MACHADO, N. CNPE reduz mistura de biodiesel para 10% em 2022. EPBR. 29 de novembro de 2021. Disponível em: < <https://epbr.com.br/cnpe-reduz-mistura-de-biodiesel-para-10-no-periodo-2022/>> Acesso: 07/07/2022
- MATCHES. Equipment Costs. Disponível em: < <https://www.matche.com/default.html>> Acesso: 18/07/2022.
- MARCHIORE, E. B. A.; CAVALCANTI, R.; SILVA, R. R. Extração e Purificação da Glicerina Proveniente da Produção De Biodiesel. 2016. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Francisco. Campinas, 2016.

MARIS, E. P. et al. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 251, n. 2, p. 281-294, 2007.

MARKETSANDMARKETS. Polylactic Acid Market. Disponível em: < [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polylactic-acid-pla-market-29418964.html?gclid=CjwKCAjwsMGYBhAEEiwAGUXJaY3VV2LVJ\\_vFdD63HxJzTWRQ3ios2t20m9cdrtK\\_OBIP0XNxeO0PjhoCBWUQAvD\\_BwE](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polylactic-acid-pla-market-29418964.html?gclid=CjwKCAjwsMGYBhAEEiwAGUXJaY3VV2LVJ_vFdD63HxJzTWRQ3ios2t20m9cdrtK_OBIP0XNxeO0PjhoCBWUQAvD_BwE) > Acesso em: 29/06/2022

MARQUES, F L. et al. Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 228-235, 2015.

MASUTANI, K.; KIMURA, Y. PLA synthesis and polymerization. *Poly (Lactic Acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, p. 3-36, 2014.

MAXWELL, C. Cost Indices. *Towering Skills*. 04 de agosto de 2022. Disponível em: < <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> >. Acesso em: 29/07/2022

MAZUMDAR, S.; CLOMBURG, J. M.; GONZALEZ, R. Escherichia coli strains engineered for homofermentative production of D-lactic acid from glycerol. *Applied and environmental microbiology*, v. 76, n. 13, p. 4327-4336, 2010.

MAZUMDAR, S. et al. Efficient synthesis of L-lactic acid from glycerol by metabolically engineered Escherichia coli. *Microbial cell factories*, v. 12, n. 1, p. 1-11, 2013.

MDA. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel: inclusão social e desenvolvimento territorial. 2011. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/arquivos/cartilha-do-programa-nacional-de-producao-e-uso-de-biodiesel-pnpb.pdf> > Acesso em: 03/07/2022

MENESES, M. de A. Glicerina Loira em Dietas para Vacas Lactantes Confinadas. 2017. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Bahia, 2017.

MERCK MILLIPORE. Solução 50% de hidróxido de sódio. Disponível em:< [https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Sodium-hydroxide-solution-500-0,MDA\\_CHEM-158793](https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Sodium-hydroxide-solution-500-0,MDA_CHEM-158793) > Acesso em: 01/08/2022.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA DO BRASIL. Comex Stat. 2022. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>> Acesso em: 26/07/2022.

MME - Ministério de Minas e Energia. MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022. Ministério de Minas e Energia. 17 de janeiro de 2022. Disponível em: < <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>>. Acesso em: 26/07/2022.

MONTEIRO, V. N.; SILVA, R. N. Aplicações industriais da biotecnologia enzimática. *Revista processos químicos*, v. 3, n. 5, p. 9-23, 2009.

- MOREIRA, A. B. F. et al. Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 144, p. 170-180, 2016.
- MOREIRA, A. B. F. et al. Produção de Ácido Lático a Partir do Glicerol em Meio Básico com Catalisadores de Cu/MgO, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Cu/ZnO. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 10322-10329, 2016.
- MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, p. 639-648, 2009.
- MOTA, C. et al. *Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*. Cham: Springer, 2017.
- MURAKAMI, N. et al. L-Lactic acid production from glycerol coupled with acetic acid metabolism by *Enterococcus faecalis* without carbon loss. *Journal of bioscience and bioengineering*, v. 121, n. 1, p. 89-95, 2016.
- NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P. K.; SRIVASTAVA, A. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic journal of Biotechnology*, v. 7, n. 2, p. 167-178, 2004.
- NOGUEIRA, A. S. L. Etanol e metanol: vantagens e desvantagens quanto ao uso na produção de biodiesel no Brasil. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. 2018. Disponível em: <[https://prpi.ifce.edu.br/nl/\\_lib/file/doc4341-Trabalho/ARTIGO%20-%20Delleon%20Sebasti%E3o%20e%20Nayara.pdf2](https://prpi.ifce.edu.br/nl/_lib/file/doc4341-Trabalho/ARTIGO%20-%20Delleon%20Sebasti%E3o%20e%20Nayara.pdf2)>. Acesso em: 05/07/2022.
- OLIVEIRA, J. S. et al. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. *Ciência rural*, v. 43, p. 509-512, 2013.
- OLIVEIRA, P. A., Formação de derivados do glicerol em regime contínuo, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, 2015.
- OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V. Poli (ácido lático) aplicado para embalagens de alimentos: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 15, n. 1, p.1-10, 2020.
- OLIVEIRA, V. G. Obtenção do ácido lático a partir do glicerol: uma revisão. 2022. TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Paulo, Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Diadema, 2022.
- PACHECO, A. L. T. de A.; BARCELLOS, R. M. M. Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de poliácido lático a partir de melaço de cana-de-açúcar de forma integrada à indústria açucareira. 2021. 124 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2021.

- PAL, P. et al. Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, n. 11-12, p. 1549-1559, 2009.
- PALACIO, R. et al. Selective glycerol conversion to lactic acid on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, v. 302, p. 196-202, 2018.
- PALM, M. O. et al. Investigação de rota catalítica assistida por plasma em reações de transesterificação e avaliação de desempenho ambiental por meio de indicadores de sustentabilidade. 2022. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2022.
- PANG, X. et al. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, v. 5, n. 11, p. 1125-1136, 2010.
- PARENTE, E. J de S. et al. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Fortaleza: tecbio*, v. 68, 2003.
- PEITER, G. C. et al. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista brasileira de energias renováveis*, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.
- PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, n. 1, p. 37-43, 1996.
- PEREIRA, N. T. Produção de Ácido Lático com Resíduos Agroindustriais: Uma Revisão da Literatura. 2019. 67f. TCC (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.
- PEREIRA, L. Índice Big Mac. *Dicionário Financeiro*. 2022. Disponível em <<https://www.dicionariofinanceiro.com/big-mac-index/>> Acesso em: 26/07/2022.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. *Plant design and economics for chemical engineers*. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1991.
- PINHO, L. de A.; TEIXEIRA, F. L. C. Biodiesel no Brasil: uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção. *Revista Brasileira de Administração Política*, v. 8, n. 2, p. 141-141, 2015.
- PRADA-PALOMO, Y. et al. Lactic acid production by *Lactobacillus* sp. from biodiesel derived raw glycerol. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 5, n. 1, p. 57-65, 2012.
- PRADELLA, J. G. da C. *Biopolímeros e Intermediários Químicos*. Relatório técnico n. 84396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo, 2006.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P. et al. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO<sub>2</sub> support. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 92-100, 2014.

PURUSHOTHAMAN, R. K. P. et al. Exploratory catalyst screening studies on the base free conversion of glycerol to lactic acid and glyceric acid in water using bimetallic Au–Pt nanoparticles on acidic zeolites. *Topics in Catalysis*, v. 57, n. 17, p. 1445-1453, 2014a.

QUIMESP QUÍMICA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Glicerina Branca (Glicerol). 25 de janeiro de 2021. Disponível em: <<https://www.quimesp.com.br/pdf/glicerina.pdf>> Acesso em: 23/07/2022

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista virtual de química*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Revista virtual de química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

REDINA, E. A. et al. Preparation of bimetallic gold catalysts by redox reaction on oxide-supported metals for green chemistry applications. *Catalysis Today*, v. 246, p. 216-231, 2015.

RENEWABLES 2022 GLOBAL STATUS REPORT. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Report. Paris, France. 2016. Report. Ren21. Disponível em: <[https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022\\_Full\\_Report.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf)> Acesso em: 09/07/2022

REZZADORI, Vilson R. Formas de aplicação do conceito de custo de oportunidade na perspectiva de juros sobre capital próprio. 2003. 74 p. TCC (Graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Socioeconômico. Curso de Ciências Contábeis. Florianópolis, 2003.

RIVADULLA, S. E. Production facility of polylactic acid from lactic acid. 2019. Universidade de Santiago de Compostela. Escola Técnica Superior de Enxeñaría. Santiago de Compostela, Espanha, 2019.

RODRIGUES, A. K. O. Produção de ácido láctico a partir da conversão hidrotérmica do glicerol via catálise homogênea e heterogênea. 87 f. 2016. Tese (Doutorado) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

ROY, D.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid. *Acs Catalysis*, v. 1, n. 5, p. 548-551, 2011.

SANGAROTE, S. A. Estudo da plastificação de poli (ácido láctico) via extrusão reactiva utilizando álcoois ramificados e oligómeros de ácido láctico. 2016. Tese (Doutorado). Universidade de Coimbra. 2016.

- SANTOS, J. M. C. dos. Preparação de Bioadesivos a partir de ácido láctico. Tese (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra, 2014.
- SARIN, A. Biodiesel: production and properties. Royal Society of Chemistry, 2012.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SECCOOL. SecCool 1.3. Disponível em: < <https://seccool.software.informer.com/1.3/>> Acesso em: 06/08/2022
- SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 11, p. 5266-5281, 2011.
- SHEN, Z. et al. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 19, p. 8920-8925, 2009.
- SHEN, L. et al. Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu<sub>x</sub> (x= 0.01–0.04) nanoparticles and their reaction kinetics. *RSC advances*, v. 7, n. 49, p. 30725-30739, 2017.
- SILVA, A. P. da et al. Biodiesel: um panorama sobre o cenário mundial e nacional, com foco em tecnologias e desafios. TCC (Graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Florianópolis, 2018.
- SIN, L. T. et al. Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications. William Andrew, 2012.
- SINGH, D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, v. 262, p. 116-553, 2020.
- SINNOTT, R. Coulson and Richardson's Chemical Engineering - Chemical Engineering Design. 4 ed. vol. 6. Elsevier. 2005.
- SOUZA, É. de L. Produção de ácido láctico empregando matérias-primas alternativas. 2014. TCC (Graduação) - Universidade Federal Fluminense. Instituto de Ciências Exatas. Volta Redonda, 2014.
- SOUZA, D. S. Intensificação do processo hidrotérmico do glicerol catalisado para produção de ácidos láctico e acrílico. 2018. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.
- TAO, M. et al. Designation of highly efficient catalysts for one pot conversion of glycerol to lactic acid. *Scientific reports*, v. 6, n. 1, p. 1-13, 2016.

TIAN, K. et al. High-efficiency conversion of glycerol to D-lactic acid with metabolically engineered *Escherichia coli*. *African Journal of Biotechnology*, v. 11, n. 21, p. 4860-4867, 2012.

TOWLER, G., SINNOTT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 2. ed. Oxford, Reino Unido, Butterworth-Heinemann is, 2013.

TRIBE, M. A., ALPINE, R. L. W. "Scale economies and the "0.6 rule"", *Engineering Costs and Production Economics*, v. 10, n. 4, p. 271–278, 1986.

TURTON, R. et al. *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. Pearson Education, 2008.

UMPIERRE, A.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

VAIDYA, A. N. et al. Production and recovery of lactic acid for polylactide - an overview. *Critical reviews in environmental science and technology*, v. 35, n. 5, p. 429-467, 2005.

VIEIRA, K. et al. Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando poli (ácido láctico) e borra de café. 2021. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. Joinville, 2021.

WEE, Young-Jung et al. Utilization of sugar molasses for economical L (+)-lactic acid production by batch fermentation of *Enterococcus faecalis*. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, n. 6-7, p. 568-573, 2004.

XU, J. et al. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Green Chemistry*, v. 15, n. 6, p. 1520-1525, 2013.

YIN, H. et al. Catalytic conversion of glycerol to lactic acid over graphite-supported nickel nanoparticles and reaction kinetics. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 57, p. 226-235, 2018.

YOSHIDA, P. Process for producing polylactic acid and reactors for use in said process. U.S. Patent Application n. 13/817,882, 10 out. 2013.

YUKSEL, A. et al. Hydrothermal electrolysis of glycerol using a continuous flow reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 49, n. 4, p. 1520-1525, 2010.

ZAVRAZHNOV, S. A. et al. Catalytic conversion of glycerol to lactic acid: state of the art and prospects. *Kinetics and Catalysis*, v. 59, n. 4, p. 459-471, 2018.

ZHANG, C. et al. Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 4, p. 502-509, 2016.