

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA EXTRAÇÃO E
RECUPERAÇÃO DE POLIHIDROXIALCANOATOS OBTIDOS A
PARTIR DA SACAROSE DE CANA-DE-AÇÚCAR**

PAULO EDUARDO MANTELATTO

SÃO CARLOS - SP

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA EXTRAÇÃO E
RECUPERAÇÃO DE POLIHIDROXIALCANOATOS OBTIDOS A PARTIR DA
SACAROSE DE CANA-DE-AÇÚCAR**

PAULO EDUARDO MANTELATTO

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

SÃO CARLOS – SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M292dt

Mantelatto, Paulo Eduardo.

Desenvolvimento de tecnologia para extração e recuperação de polihidroxialcanoatos obtidos a partir da sacarose de cana-de-açúcar / Paulo Eduardo Mantelatto. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
247 f.

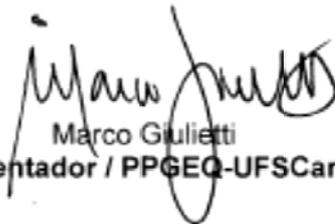
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia química. 2. Plásticos. 3. Biopolímeros. 4. Biomassa. 5. Polihidroxibutirato. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PAULO EDUARDO MANTELATTO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 30 DE NOVEMBRO DE 2011.

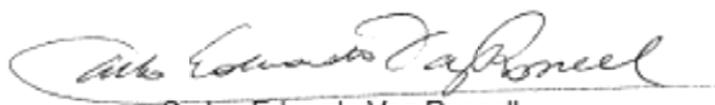
BANCA EXAMINADORA:



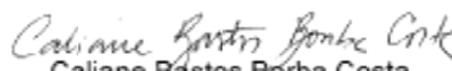
Marco Giuliatti
Orientador / PPGEQ-UFSCar



Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi
CTBE



Carlos Eduardo Vaz Rossell
CTBE



Caliane Bastos Borba Costa
DEQ-UFSCar



André Bernardo
DEQ-UFSCar

Dedico esta monografia a minha mãe Tereza, a minha esposa Ângela e meus filhos Tassia e Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Giulietti pela orientação, incentivo e dedicação dispensada na elaboração desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell e Prof. Dr. Antonio Maria Bonomi pelo incentivo e ajuda dedicada na elaboração desse trabalho.

A todos os constituintes da Banca Examinadora, Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell, Prof. Dr. Antonio Maria F.J. Bonomi e Prof. Dr. André Bernardo e Prof.^a Dra. Caliane Bastos Borba Costa.

A toda a direção e equipe da PHBISA especialmente ao Eng. Nazareno A. S. Durão (Diretor Industrial), Eng. Marcelo Talazzo de Campos e Eng.^a Sonia M. Kesserlingh.

Aos colegas do Centro de Tecnologia em Bioetanol – CTBE pelo apoio e incentivo.

À Dedini S/A – Indústria de Base pelo apoio e auxílio na cotação de equipamentos, especialmente ao Eng. Fernando C. Boscariol e Eng. Antônio J. Sesso.

A todos os professores da PPGEQ-UFSCAR que contribuíram incentivando e orientando.

A todos os colegas da PPGEQ-UFSCAR pelo companheirismo e colaboração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxxii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxxiii
RESUMO	xxxvi
ABSTRACT	xxxvii
PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA TESE.....	xxxviii
1 INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Estado da arte da tecnologia para produção de polihidroxi- alcanoatos (PHA's).....	6
2.1.1 Aspectos Gerais	6
2.1.2 Características dos polihidroxi-alcanoatos (PHA's) e suas aplicações.....	8
2.1.3 Micro-organismos produtores de PHA.....	11
2.1.4. Características gerais da <i>Ralstonia eutropha</i> (<i>Cupriavidus</i> <i>necator</i>).....	14
2.1.5 Metabolismo em <i>Ralstonia eutropha</i>	15
2.1.6 Processo de biossíntese e degradação de P(3HB).....	15
2.1.7. Biodegradabilidade de PHA's.....	17
2.1.8 Processamento e aplicação de PHA's.	20
2.1.9 Processo de produção de P(3HB)	23

2.1.9.1 Fermentação de sacarose de cana-de-açúcar à P(3HB) por <i>Cupriavidus necator</i>	24
2.1.9.2 Extração e recuperação de P(3HB)	27
2.1.9.2.1 Agentes enzimáticos, químicos, detergentes e surfactantes.	27
2.1.9.2.1.a Digestão química das células contendo P(3HB).	27
2.1.9.2.1.b Digestão enzimática das células contendo P(3HB).....	28
2.1.9.2.1.c Mix de técnicas para extração e recuperação de P(3HB)	28
2.1.9.3 Extração de PHA com solventes.....	29
2.1.9.3.1 Extração por solvente a frio.....	29
2.1.9.3.2 Extração por solvente a quente.	30
2.1.10 Consumo de energia na produção de plástico convencional e bioplásticos.	33
2.1.11 Propriedades termomecânicas de biopolímeros	34
2.2 Breve histórico da evolução da produção industrial de P(3HB) no Brasil.	35
2.2.1 Contexto de mercado para a produção de bioplásticos biodegradáveis.	37
2.2.2 Situação da agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil – O ambiente para integração de bioplástico.....	40
2.2.3 O modelo de produção integrada de P(3HB), açúcar e etanol.	42
2.2.4. Otimização e viabilidade do processo.....	44
2.2.5. Composição e porte dos investimentos	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Micro-organismo.....	46
3.2 Fermentado de biomassa inativado	46

3.3 Análises para levantamento de dados e monitoramento de processo na planta piloto para produção de P(3HB).....	46
3.4 Modelagem do processo e balanços de massa e energia.	47
3.5 Dimensionamento dos equipamentos para avaliação econômica	48
3.6. Caracterização do P(3HB) final – Propriedades físicas e termomecânicas	48
3.7 Análise econômica das alternativas.....	48
3.7.1. Aspectos gerais envolvendo custo total do produto	49
3.7.1.1 Custeio do processo produtivo.....	49
3.7.1.2 Custeio da matéria-prima, insumos e utilidades	50
3.7.1.3 Custeio dos equipamentos.....	50
3.7.1.4 Custeio da mão-de-obra.....	51
3.7.1.5 Impostos diretos e indiretos	51
3.7.1.6 Taxas de câmbio	51
3.7.1.7 Capital de giro	51
3.7.2 Investimento e depreciação	52
3.7.3 Inflação	52
3.7.4 Análise de sensibilidade do preço final do produto em função da escala de produção.....	52
3.7.4.1 Preço final do produto	53
3.7.4.2 Análise de sensibilidade da melhor alternativa.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Introdução.....	54

4.2 Descrição do processo de extração, purificação e secagem de PHA da planta piloto utilizando álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) – 2ª Geração	54
4.3 Descrição do processo de extração, purificação e secagem de P(3HB) da planta piloto utilizando propionato de isoamila (IAP), 3ª geração	56
4.4 Solubilidade de P(3HB) em 3-metil-1-butanol e propionato de isoamila.....	59
4.5 Cinética de perda de peso molecular de P(3HB) no processo de extração de com solvente IAA e IAP.....	62
4.6 Fração de P(3HB) recuperado do lodo de biomassa em função do tempo de extração.	65
4.7 Características gerais dos solventes de P(3HB), álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) e propionato de isoamila (propionato de 3-metil-1-butanol).....	70
4.7.1 Principais características dos solventes puros	70
4.7.2 Formação de azeótropo heterogêneo entre propionato de isoamila – água e 3-metil-1-butanol – água.	71
4.8 Simulação do processo de extração, recuperação, purificação de P(3HB) utilizando como solvente propionato de isoamila e 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) no software Aspen plus v.7.1.	80
4.8.1. Fluxogramas dos processos.	80
4.8.2 Dados de Entrada.	81
4.8.2.1 Dados de processo referentes às operações unitárias compreendendo o tratamento químico, concentração do lodo de biomassa, válida para os dois casos.	81

4.8.2.2 Considerações gerais com relação à simulação da Planta de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) no simulador ASPEN PLUS V-7.1.	84
4.8.2.2.1 Abordagem do simulador ASPEN com relação as propriedades físicas	84
4.8.2.2.2 Mínimo de propriedades físicas requeridas pelo ASPEN.....	85
4.8.2.2.3 BIOM1 (polihidroxibutirato –P(3HB)) – GENANAL.....	89
4.8.2.2.4. BIOM2	91
4.8.2.2.5 AUX (auxiliar de filtração).....	91
4.8.2.2.6 Açúcares redutores - dextrose	91
4.8.2.2.7 Ácido láctico	92
4.8.2.2.8 Hidroximetilfurfural (HMF)	92
4.8.2.2.9 Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄).....	92
4.8.2.2.10 Leite de cal [Ca(OH) ₂]	93
4.8.2.2.11 Floculante- Poliacrilamida (PARA).....	93
4.9 Fluxogramas das simulações de processo no Aspen Plus v-7.1.	93
4.9.1 Fluxograma do processo para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente.....	96
4.9.1.1 Fluxograma do processo para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente - Tratamento químico do fermentado inativado	96
4.9.1.2 Fluxograma do processo da decantação e concentração do lodo de biomassa, válido para os processos IAA e IAP.....	101

4.9.1.3 Fluxograma da extração e recuperação de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente.....	101
4.9.1.4 Fluxograma da purificação de P(3HB) processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente.....	109
4.9.1.5 Fluxograma da secagem de P(3HB), válido para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente.....	133
4.9.2 Fluxograma geral da extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAP) como solvente.....	135
4.9.2.1 Fluxograma do tratamento químico do fermentado inativado e concentração do lodo de biomassa para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.....	136
4.9.2.2 Fluxograma da extração e recuperação de P(3HB) para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.....	136
4.9.2.3 Fluxograma da purificação de P(3HB) processo que utiliza o 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.....	145
4.9.2.4 Fluxograma da secagem de P(3HB) para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAA) como solvente.....	160
4.9.2.5 Fluxograma da desidratação de 3-metil-1-butanol (IAA).....	160
4.10 Comparação entre o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.....	164
4.10.1 Comparação das operações unitárias envolvidas no processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.....	164

4.10.2	Comparação do consumo específico de utilidades entre o processo que utiliza como solvente o propionato de isoamila (IAP) E 3-metil- 1-butanol (IAA).....	168
4.10.3	Comparação dos investimentos para o processo propionato de isoamila (IAP) e 3-metil- 1-butanol (IAA) como solvente.....	169
4.10.4	Comparação do produto final P(3HB) produzido pelo processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) e 3-metil- 1-butanol (IAA) como solvente.....	192
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	199
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204
	ANEXO I: Materiais e principais métodos analíticos utilizados na Planta de P(3HB) (PHBISA) para levantamento de dados e monitoramento de Processo.....	221
	AI Concentração de sólidos totais.....	221
	AI.1 Fermentado inativado	221
	AI.2 Clarificado e Lodo de biomassa do decantador e clarificado e lodo da decanter, torta residual da extração, P(3HB) da primeira remoção de solvente, P(3HB) purificado (stripping), P(3HB) seco.....	221
	AI.3 Teor de P(3HB) extraível: fermentado, fermentado inativado, lodo decantado, lodo centrifugado, clarificados decantador e centrífuga decanter e torta lavada do filtro da extração.....	222
	AI.4 Quantidade de P(3HB) no extrato filtrado do filtro da extração (filtro Schenk).....	222
	AI.5 Açúcares redutores no fermentado inativado e lodo de biomassa.....	223

Al.6 Determinação de 5-HMF e açúcares residuais no material fermentado inativado	223
Al.6.1 Equipamentos e métodos	223
Al.6.1.1 HPLC - RI.....	223
Al.6.1.2 HPLC - UV.	223
Al.6.1.3 Reagentes, solventes e materiais.....	223
Al.7 Fração de P(3HB) e P(3HV)	224
Al.7.1 Preparo das amostras.....	224
Al.7.1.1 Fermentado inativado	224
Al.8 Determinação da massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC).....	225
Al.8.1 Preparo das amostras.....	225
Al.8.1.1 Fermentado inativado	225
Al.8.1.2 Lodo de biomassa concentrado na centrífuga decanter	225
Al.8.1.3 Extrato de P(3HB) filtrado.....	225
Al.8.1.4 P(3HB) parcialmente purificado e purificado (efluente do “stripping”).....	226
Al.8.1.5 P(3HB) granulado e seco.	226
Al.8.2 Análise massa molar por GPC.	226
Al.9 Teor de sólidos no efluente da purificação parcial e esgotamento de solvente do P(3HB) (“ stripping”)	227
Al.10 Análise do teor de P(3HB), de solvente residual e teor de sólidos na torta do filtro da extração.....	227
Al.10.1 Análise do teor de P(3HB) na torta do filtro.....	227
Al.10.2 Análise do teor solvente na torta.....	228

ANEXO II: Pacotes termodinâmicos utilizados na modelagem no ASPEN PLUS v-7.1	229
All.1 NRTL (Non-Random Two-Liquid) (RENON e PRAUSNITZ, (1968)).....	230
All.2 Modelo UNIQUAC.....	232
All.3 Electrolyte NRTL (Electrolyte Non-Random Two-Liquid) (RENON e PRAUSNITZ, 1968).....	234
All.3.1 Coeficiente de atividade.....	234
All.3.2 Cálculo da entalpia	237
ANEXO III: Carta patente e pedido de patente do autor relacionados a esse trabalho	239
ANEXO IV: Foto da planta piloro para produção de P(3HB)- Usina da Pedra – Serrana - São Paulo	242
ANEXO V: Panilhas “Cost Evaluation” – PETERS TIMERHAUSS E WEST (2003).....	243
AV.1 Capital investment.....	243
AV.2 Material & labor.....	244
AV.3 Cost utilities	245
AV.4 Annual total product cost	246
AV.5 Economic evaluation	247

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Produtos e classes de produtos baseados em matérias-primas biológicas 3
- Figura 2: *Ralstonia eutropha* na fase de multiplicação celular (a), Fonte: AMPE;1995; e fase de acúmulo de PHA (b), Fonte: SUDESH et al., 2000, a barra de referência representa uma dimensão de 0,5 µm..... 14
- Figura 3: Condições para síntese de P(3HB): conversão de Acetil-CoA em meio balanceado e excesso de carbono com limitação de O₂, P e S. 16
- Figura 4: Ciclo de vida do plástico biodegradável (PHA's)..... 20
- Figura 5: Exemplo de uso de P(3HB): peças para automóveis 22
- Figura 6: Exemplos de uso de P(3HB): (1) pequenos artigos plásticos para uso doméstico, (2) canetas, (3) chapas plásticas para confecção de cartão de crédito e outros usos, (4) cartuchos para uso em equipamentos de filtragem 22
- Figura 7: Exemplo de uso de P(3HB): (1) Presilhas plásticas para uso agrícola (2) fibras, (3) peças plástica de utensílios domésticos, (4) Tubetes para mudas de plantas..... 23
- Figura 8: Processo de fermentação para produção de P(3HB) a partir de açúcar invertido de cana-de-açúcar 26
- Figura 9: Diagrama básico da produção integrada de bioplástico, açúcar e etanol proposto por Rossell et al.(2002)..... 43
- Figura 10: Planta de produção de P(3HB) utilizando 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico - IAA) como solvente – 2^a Geração.. 58

Figura 11: Planta de produção de P(3HB) utilizando como solvente propionato de isoamila – IAP – Planta 3ª geração	60
Figura 12: Solubilidade de P(3HB) em 3-metil-1-butanol em função da temperatura.....	61
Figura 13: Solubilidade de P(3HB) em propionato de isoamila em função da temperatura.....	61
Figura 14: Curva de degradação de P(3HB) em propionato de isoamila (PIA) e 3-metil-1-butanol (AIA- álcool isoamílico) com o tempo de exposição no solvente. Dados de laboratório para IAP comparados com a curva de degradação de P(3HB) apresentada por MANTELATTO et al. (2009).	64
Figura 15: Avaliação da perda de peso molecular de P(3HB) no processo extração e filtração utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), propionato de isoamila e suas misturas	67
Figura 16: Avaliação da percentagem de P(3HB) extraído no processo extração e filtração utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), propionato de isoamila e suas misturas	67
Figura 17: Fração de P(3HB) extraída do lodo de biomassa em função do tempo de extração.....	69
Figura 18: Variação do peso molecular e fração de P(3HB) recuperado em função do tempo de extração com propionato de isoamila	69
Figura 19: Formação de binário entre propionato de isoamila (IAP) - Diagrama em fração mássica – P= 1atm, Temperatura de ebulição do binário de 96,63°C	73
Figura 20: Formação de binário entre propionato de isoamila (IAP) - Diagrama em fração mássica – P= 0,2 Bar , Temperatura de ebulição do binário de 57,06 °C	73

- Figura 21: Formação de um azeótropo heterogêneo de 3-metil-1-butanol (IAA) e água - Diagrama em fração mássica – $P= 1 \text{ atm}$, Temperatura de ebulição do binário de $95,58 \text{ }^\circ\text{C}$ 74
- Figura 22: Formação de um azeótropo heterogêneo de 3-metil-1-butanol (IAA) e água - Diagrama em fração mássica – $P= 0,2 \text{ bar}$, Temperatura de ebulição do binário de $57,06 \text{ }^\circ\text{C}$ 74
- Figura 23: Curva de equilíbrio líquido vapor (ELV) para o sistema propionato de isoamila para pressão atmosférica ($1,0133 \text{ bar}$) e para $0,2 \text{ bar}$, caracterizando a formação de um azeótropo heterogêneo com ponto de ebulição de baixa - Simulado pelo Aspen Plus..... 76
- Figura 24: Curva de equilíbrio líquido vapor (ELV) para o sistema álcool isoamílico- H_2O para pressão atmosférica ($1,0133 \text{ bar}$) e para $0,2 \text{ bar}$, caracterizando a formação de um azeótropo heterogêneo, com ponto de ebulição de baixa. - Simulado pelo Aspen Plus..... 77
- Figura 25: Diagrama da energia livre de Gibbs versus fração mássica de propionato de isoamila para o sistema propionato de isoamila (IAP) – Água na fase líquida a 35°C . Ponto de mínima energia para uma fração mássica de IAP de $0,9925$, ponto em que ocorrerá a separação de fases. 78
- Figura 26: Diagrama da energia livre de Gibbs da mistura versus fração mássica de álcool isoamílico (IAA) para o sistema IAA– H_2O na fase líquida a 35°C . Ponto de mínima energia para uma fração mássica de IA A de $0,9825$, ponto em que ocorrerá a separação de fases..... 79
- Figura 27: Degradação de açúcar redutor residual presente no lodo de biomassa a ácido lático. 94
- Figura 28: Degradação de açúcar redutor presente do mosto da fermentação a hidroximetilfurfural (HMF) e remanescente no lodo de biomassa alimentado na extração. 95

- Figura 29: : Fluxograma geral do processo de extração, purificação e secagem de P(3HB), utilizando propionato de isoamila como solvente – Diagrama de blocos no simulador Aspen plus v.7.1. 98
- Figura 30: Fluxograma da seção de tratamento químico do fermentado de biomassa inativado – Válido para os processos utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente..... 99
- Figura 31: Fluxograma da seção de concentração do lodo de biomassa – Válido para os processos utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente..... 103
- Figura 32: Fluxograma da seção de extração e recuperação de P(3HB) do lodo de biomassa utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)..... 104
- Figura 33: Fluxograma da seção de purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta do filtro utilizando do processo que utiliza como solvente o propionato de isoamila (IAP)..... 115
- Figura 34: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado no EVAP1 127
- Figura 35: Análise de sensibilidade para avaliar a variação do Teor de Solvente (IAP) no P(3HB) efluente do EVAP1 em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado..... 128
- Figura 36: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAPUR2) injetado no EVAP2. 129
- Figura 37: Análise de sensibilidade para avaliar a variação do teor de solvente (IAP) no P(3HB) efluente do EVAP1 em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado..... 130
- Figura 38: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAP-DB) injetado no EVAP-DB..... 131

Figura 39: Fluxograma da seção de secagem de P(3HB) do processo utiliza o propionato de isoamila (IAP) como solvente	134
Figura 40: Fluxograma Geral da Extração, Recuperação, Purificação e Secagem de P(3HB) utilizando como solvente 3-metil-1- butanol (Álcool isoamílico - IAA).....	138
Figura 41: Fluxograma da seção de extração e recuperação de P(3HB) do lodo de biomassa utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico).....	139
Figura 42: Fluxograma da seção de purificação de P(3HB) e recuperação de solvente da torta do filtro- Processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente	147
Figura 43: Fluxograma da seção de desidratação de 3-metil-1-butanol (IAA).....	163
Figura 44: Comparação do preço de produção de P(3HB) para as alternativas IAA e IAP. Planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, e considerando uma inflação de 4,5% a.a. e IR de 30%. Casos conforme descritos na tabela 87	187
Figura 45: Variação do preço de produção de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem de P(3HB)- TIR 15% e inflação 4,5% - Alternativa IAP.	189
Figura 46: Variação do Investimento total na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala, calculado considerando que investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) corresponde a 59,5% do investimento (PHBISA) – item 2.2.4)- Considerando TIR 15%, inflação 4,5% e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) - Alternativa IAP.....	191

Figura 47a: Diretrizes para escolha de um método para cálculo do coeficiente de atividade. De acordo com tutorial do simulador Aspen Plus v.7.1.....	229
Figura 47b: Diretrizes para escolha de um método para cálculo do coeficiente de atividade. De acordo com tutorial do simulador Aspen Plus v.7.1.....	230

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metas da US Nations para tecnologias de biomassa de acordo com Biomass Technical Advisory Committie	2
Tabela 2: Propriedades mecânicas de diferentes tipos de polímeros - Fonte: Lee, 1996 a.	10
Tabela 3: Parâmetros de processo referente à produção de PHA's por diferentes micro-organismos	13
Tabela 4: Biodegradação de filme (1,0 mm) de P(3HB-co-3HV) em diferentes ambientes para perda de 100% da massa, em número de semanas.....	19
Tabela 5: Dados da fermentação de açúcar invertido para produção de P(3HB), utilizando <i>Ralstonia eutropha</i>	47
Tabela 6: Perdas de peso molecular de P(3HB) durante o processo de extração e filtração com propionato de isoamila. Teste em laboratório – Fermentação: Fe-137	63
Tabela 7: Exemplos de testes de eficiência de extração de P(3HB) em propionato de isoamila (PI), álcool isoamílico (AI) e suas misturas em função do tempo de extração – Testes de laboratório	66
Tabela 8: Principais características físico-químicas dos solventes 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) e propionato de isoamila.	72
Tabela 9.0: Dados de processo do fermentado inativado, alimentação do tratamento químico.....	82
Tabela 9.1: Dados de processo: clarificados do decantador e centrifuga decanter (CLAR-3) – Válido para os dois casos	83
Tabela 9.2: Dados do Tratamento químico e decantação do fermentado inativado- Válido para os dois casos	86

Tabela 10: Características do lodo de biomassa efluente na centrífuga decanter	87
Tabela 11: Definição dos componentes no simulador ASPEN PLUS v-7.1	88
Tabela 12: Fluxo de massa e energia para a seção de tratamento químico do fermentado inativado de biomassa – Processo utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente	100
Tabela 13: Fluxo de massa e energia para a seção Decantação e Concentração do lodo de biomassa – processo utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA).....	102
Tabela 14: Condições operacionais adotadas para simulação na seção de extração e recuperação de P(3HB), para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP).....	106
Tabela 15: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) – Entradas.....	107
Tabela 16: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente – Saídas	108
Tabela 17: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente – Reatores da extração 1 e 2.	110
Tabela 18: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) – Separadores de fase líquida dos reatores 1 e 2 – SEP1 e SEP2.....	111
Tabela 19: Composição das fases dos separadores SEP1 e SEP2 da seção de extração de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente	112

Tabela 20: Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente	113
Tabela 21: Frações de separação (referência torta de filtro - TORTA1) assumidas para o filtro da extração de P(3HB) (FILEXT), utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP), baseados em valores médios obtidos na planta piloto.....	114
Tabela 22: Resultados dos fluxos de massa e energia para o filtro da extração de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP).....	114
Tabela 23: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-entradas do bloco PURIFICA	117
Tabela 24: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-Entradas do bloco PURIFICA – Continuação da tabela 23	118
Tabela 25: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-Efluentes do bloco PURIFICA.....	119
Tabela 26: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-Evaporadores de solvente EVAP1 e EVAP2.....	120
Tabela 27: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-Separadores de fases SEP3 e SEP4.....	122
Tabela 28: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)-Composição das fases dos separadores SEP3 e SEP4	123

Tabela 29: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Condensadores CEVAP-1 e CEVAP-2.	124
Tabela 30: Fluxos de massa e energia e principais características do evaporador de torta (EVAPDEB) e condensador CEVAPDB, para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.....	125
Tabela 31: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente (TORTA-DB).	126
Tabela 32: Resultados da simulação para o filtro de torta purificada FILDB.....	126
Tabela 33: Condições operacionais consideradas na simulação para o filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB)) - Frações dos componentes no clarificado de P(3HB) (CLAR-P(3HB)).....	132
Tabela 34: Fluxo de massa e energia para o do filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB)) - Processo utilizando propionato de isoamila (IAP).....	132
Tabela 35: Condições de entrada consideradas no processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza propionato de isoamila como solvente.	133
Tabela 36: Resultados do balanço de massa e energia do processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza propionato de isoamila como solvente	135
Tabela 37: Condições operacionais adotadas para simulação na seção de extração e recuperação de P(3HB), utilizando 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.....	140
Tabela 38: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1butanol (IAA) - entradas do bloco EXTRACAO.....	140

Tabela 39: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA) - Saídas do bloco EXTRACAO.....	141
Tabela 40: Resultados dos fluxos de massa e energia para a REATOR1 da extração recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA).....	141
Tabela 41: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Separadores de fases SEP1 e SEP2.....	142
Tabela 42: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Composição das fases dos Separadores SEP1 e SEP2.....	142
Tabela 43: Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1butanol (IAA).....	143
Tabela 44 Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA).....	144
Tabela 45: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Entradas do bloco PURIFICA.....	148
Tabela 46: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Entradas do bloco PURIFICA, continuação.....	149
Tabela 47: Resultado dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente 3-metil-1-butanol- Saídas do bloco PURIFICA	150

Tabela 48: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro tangencial FILTANG – “SPLIT” permeado IAA-FT	151
Tabela 49: Resultados da simulação para o do filtro tangencial para extrato filtrado resfriado, FILTANG	151
Tabela 50: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Evaporadores de solvente EVAP1 e EVAP2.....	152
Tabela 51: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Separadores SEP3 e SEP4	153
Tabela 52: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Composição das fases dos separadores SEP3 e SEP4	154
Tabela 53: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Condensadores CEVAP-1 e CEVAP-2	155
Tabela 54: Fluxos de massa e energia e principais características do evaporador de torta (EVAPDEB) e condensador CEVAPDB, para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.....	156
Tabela 55: Fluxos de massa para o SEPDB para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente	157
Tabela 56: Fluxos de massa para o SEPDB para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente	157
Tabela 57: Fluxos de massa e energia e principais características do resfriador de extrato filtrado na alimentação do filtro tangencial (R-FLTG) e aquecedor da água da purificação (AQPUR-1A), para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.	158

Tabela 58: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente (TORTA-DB) - Processo IAA.	159
Tabela 59: Resultados da simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente FILDB – Processo IAA	159
Tabela 60: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB))- Frações dos componentes no clarificado de P(3HB) (CLAR-P(3HB)) – Processo IAA.....	161
Tabela 61: Fluxo de massa e energia da filtração de P(3HB) purificado (FILP(3HB)) – Processo IAA	161
Tabela 62: Condições de entrada consideradas no processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.....	162
Tabela 63: Resultados do balanço de massa e energia do processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente	162
Tabela 64: Fluxos de massa e energia para a seção de retificação de 3-metil-1-butanol	165
Tabela 65: Fluxos de massa e energia coluna de retificação de 3-metil-1-butanol, RET-IAA	165
Tabela 66: Perfil de temperatura, pressão, fluxo de massa e calor na coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA).....	166
Tabela 67: Balanço de massa e energia e principais dimensões do refeedor da coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA).	166
Tabela 68: Balanço de massa e energia e principais dimensões do condensador da coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA)	166
Tabela 69: Comparação entre as dimensões das operações unitárias envolvidas no processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAA) e propionato de isoamila (IAP) como solvente	167
Tabela 70: Tabela comparativa de consumo específico de utilidades, energia elétrica e área de troca térmica para as alternativas IAP e IAA	170

Tabela 71: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP e IAA como solvente – Tratamento químico do fermentado inativado e concentração do lodo de biomassa.....	172
Tabela 72: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de extração	173
Tabela 73: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de purificação de P(3HB) e desodorização de torta do filtro da extração.....	174
Tabela 74: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de secagem de P(3HB), desidratação e estoque de solvente	175
Tabela 75: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de extração	176
Tabela 76: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta do filtro da extração	177
Tabela 77: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de secagem de P(3HB) e estoque de solvente.....	178
Tabela 78: Comparativo do investimento em capital fixo por seção para as alternativas IAA e IAP.	179
Tabela 79: Custos diretos e indiretos constituintes do investimento em capital fixo por seção para as alternativas IAA e IAP	179

Tabela 80: Custo anual de materiais e insumos consumidos na planta piloto para a alternativa IAA.....	181
Tabela 81: Tabela 81: Custo anual de materiais e insumos consumidos na planta piloto para a alternativa IAP.....	182
Tabela 82: Custo anual de mão-de-obra na planta piloto válida para as alternativas IAP e IAA	182
Tabela 83: Custo anual de utilidades para a alternativa IAP.....	183
Tabela 84: Custo anual de utilidades para a alternativa IAA.....	183
Tabela 85: Custo anual do produto sem o efeito da depreciação, considerando a planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, para a alternativa IAA.....	185
Tabela 86: Custo anual do produto sem o efeito da depreciação, considerando a planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, para a alternativa IAA.....	186
Tabela 87: Comparação do preço de produção de P(3HB) para as alternativas IAA e IAP. Planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, e considerando uma inflação de 4,5 % a.a. (BCB1, 2011), TIR de 15% e IR de 30%	187
Tabela 88: Variação do preço de produção de P(3HB), para alternativa IAP, em função do aumento de escala de produção – Considerando somente investimento na seção extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB)- TIR 15%, inflação 4,5% e IR de 30%	188
Tabela 89: Variação do Investimento na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB)- TIR 15% e inflação 4,5%, IR de 30%.- Alternativa IAP	189

Tabela 90: Variação do Investimento total na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala, calculado considerando que investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) corresponde a 59,5% do investimento (PHBISA) – item 2.2.4)- Considerando TIR 15%, inflação 4,5%, imposto de renda de 30%, e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) – Alternativa IAP2.2.4)- Considerando TIR 15%, imposto de renda de 30%, inflação 4,5% e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) – Alternativa IAP	190
Tabela 91a: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 2ª Geração – álcool isoamílico - IAA – dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A.....	193
Tabela 91b: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 2ª Geração – álcool isoamílico - IAA – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A – Continuação da tabela 91a.	194
Tabela 92a: Propriedade do P(3HB) produzido pelo processo de 3ª geração – propionato de isoamila - IAP – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A.....	195
Tabela 92b: Propriedade do P(3HB) produzido pelo processo de 3ª geração – propionato de isoamila - IAP – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A – Continuação da tabela 92a.	196
Tabela 93a: Comparação das propriedades do P(3HB) produzido pelo processo 2ªG (IAA) e 3ªG (IAP).....	197
Tabela 93b: Comparação das propriedades do P(3HB) produzido pelo processo 2ªG (IAA) e 3ªG (IAP) - Continuação da tabela 93a.....	198

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.a.	Ao ano
ADM	Archer Daniels Midland Company
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCB	Banco Central do Brasil
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
COPERSUCAR	Cooperativa Produtores de Cana, Açúcar e Álcool no Estado de São Paulo
CTC	Centro de Tecnologia Copersucar
Da	Daltons
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EEUA	Estados Unidos Americanos
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
ERPS	Extração, recuperação, purificação e secagem
EUA	Estados Unidos Americanos
FCI	Fixed capital investment
GPC	Gel Permeation Chromatography
HFCS	High Fructose Corn Syrup
HMF	Hidroximetilfurfural
HPLC	High performance liquid chromatography
IAA	Álcool isoamílico ou 3-metil-1-butanol
IAP	Propionato de isoamila
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
IR	Imposto de renda
kDa	kilodaltons
LLE	Liquid-liquid equilibrium, equilíbrio líquido-líquido
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NRTL	Non-Random Two-Liquid

P&G	Procter & Gamble
P(3HB)/HHX	Polihidroxi-butirato copolimerizado co 3-hidroxi-hexanoato
P(3HB)/HV	Polihidroxi-butirato copolimerizado com Polihidroxi-valerato
P3HB4HB	Poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato)
PCT	Patent Cooperation Treat
PE	Polietileno
PHA	Polidroxi-alcanoato, polyhydroxyalkanoate
PHA's	Polihidroxi-alcanoatos, polyhydroxyalkanoates
PHA _{LSC}	Long-size- chain polyhydroxyalkanoates
PHAmcl	Polihidroxi-alcanoatos de cadeia média
PHA _{MSC}	Medium-size- chain polyhydroxyalkanoates
PHA _{SSC}	Short-size- chain polyhydroxyalkanoates
PHBISA	P(3HB) Industrial S/A
PHHx	Polihidroxi-hexanoato
PLA	Poly-lactic acid
Poli(3HB)	Poli-3-hidroxi-butirato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
SFE	Supercritical Fluid Extraction
TCI	Total capital investment
TGA	Thermogravimetric analysis
TIR	Taxa interna de retorno
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
UNIQUAC	Universal Quasichemical
US Nations	United Nations Foundation
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
VLE	Vapor-liquid equilibrium, equilíbrio líquido-vapor.
WC	Work capital
Xan	Goma Xantana

LISTA DE SÍMBOLOS

A_B	constante da equação constante dielétrica para um dado solvente em função da temperatura.
A_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
A_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
a_{ij}	coeficientes da equação
B_B	constante da equação constante dielétrica para um dado solvente em função da temperatura.
B_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
C_B	constante da equação constante dielétrica para um dado solvente em função da temperatura.
$C_{ca,B}$ e $C_{ca,B}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-molécula em função da temperatura.
$C_{ca,ca}$ e $C_{ca,ca}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-eletrólito em função da temperatura.
$C_{p,k}^{\infty,aq}$	capacidade calorífica da fase aquosa a diluição infinita em termos de eletrólitos
$C_{p,k}^{ig}$	capacidade calorífica da fase aquosa ideal.
C_p^s	capacidade calorífica do j-ésimo contituente no componente i.
$D_{ca,B}$ e $D_{ca,B}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-molécula em função da temperatura.
$D_{ca,ca}$ e $D_{ca,ca}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-eletrólito em função da temperatura.
DHV_S	contribuição da entalpia do vapor oriundo do líquido à entalpia da fase líquida
$E_{ca,B}$ e $E_{ca,B}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-molécula em função da temperatura.

$E_{ca,ca}$ e $E_{ca,ca}$	constante da equação do parâmetro de energia para interação eletrólito-eletrólito em função da temperatura.
F_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
G_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
G_{BB}	constante da equação do parâmetro de energia para interação molécula-molécula em função da temperatura.
G^{exc}	energia livre de Gibbs de excesso.
h_i^s	entalpia específica do j-ésimo constituinte no componente i.
H_{k^∞}	entalpia calculada pelo modelo de capacidade calorífica da fase aquosa a diluição infinita em termos de eletrólito.
H_m^*	entalpia molar no estado de referência assimétrico.
H_m^{*E}	entalpia molar de excesso no estado de referência assimétrico.
H_S^{**l}	contribuição à entalpia do solvente orgânico.
H_w^*	entalpia molar da água pura.
k	constante para um dado solvente a uma dada temperatura T , $k < 0$.
M_W	peso molecular
M_{WO}	peso molecular do biopolímero contido na biomassa, no tempo $t=0$, antes de ser submetido à extração;
M_{WT}	peso molecular do biopolímero depois de decorrido o tempo de extração t , para uma dada temperatura T num solvente definido, S .
P	pressão
q_i	parâmetro de área superficial por espécie i.
R	coeficiente de correlação e constante dos gases ideais
r_i	parâmetro de volume por espécie i.
T	temperatura
t	tempo
T_c	temperatura de cristalização
T_g	temperatura de transição vítrea

T_i	temperatura de degradação inicial
T_m	temperatura de fusão
T_{pico}	temperatura de degradação máxima
T^{ref}	temperatura de referência, 298,15 K.
u_{ij}	energia de interação média da espécie i – espécie j.
w_{ij}	fração mássica do jésimo constituinte no componente i.
x_i	fração molar do componente i.
z	número médio de coordenação.
$\Delta_f h_j$	entalpia específica de formação do constituinte j.
ΔH_f	entalpia de formação.
ρ_i	densidade do componente i.
ρ_{sij}	densidade do jésimo constituinte no componente i.
Φ_i	segmento ou fração de volume da espécie i.
γ_i	coeficiente de atividade do componente i.
ε_B	constante dielétrica para o solvente B.
θ_i	fração de área superficial da espécie i.
τ_{BB}	parâmetro de energia para interação molécula-molécula.
$\tau_{ca,B}$ e $\tau_{B,ca}$	parâmetros de energia para interação eletrólito-molécula.
$\tau_{ca,ca}$ e $\tau_{ca,ca}$	parâmetros de energia para interação eletrólito-eletrólito.

RESUMO

O principal objetivo desse trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de um processo competitivo e sustentável para produção de polihidroxialcanoatos (PHA's) a partir da fermentação de substrato de sacarose de cana-de-açúcar. O estudo compreendeu a avaliação técnica e econômica das etapas de extração, recuperação, purificação e secagem de poli-3-hidroxitirato do lodo de biomassa produzido *Cupriavidus necator*, utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (IAA - 2ª Geração) e propionato de isoamila (IAP-3ª Geração). Como ferramenta auxiliar, na elaboração dos balanços de massa e energia, integração energética e comparação dos processos envolvidos em cada tecnologia, foram efetuadas modelagens dos dois processos utilizando o software comercial Aspen Plus, versão 7.1. Foram levantados dados relativos às etapas do processo na planta piloto de produção de P(3HB) para as duas gerações de tecnologias, envolvendo, genericamente, as operações de tratamento químico do fermentado, concentração do lodo de biomassa, extração, purificação, recuperação de solvente e secagem da resina final. Os resultados indicam grande vantagem da tecnologia que utiliza IAP (3G) em relação à IAA (2G), havendo uma sensível redução no consumo de vapor de 2,44 vezes, no consumo de energia elétrica de 3,15 vezes, uma redução no preço de produção de 1,93 vezes e uma redução no capital total investido de 2,42 vezes. A análise de sensibilidade para a melhor alternativa (IAP) demonstrou uma forte influência do aumento de escala de produção de P(3HB) na redução do preço do produto e no investimento específico. Com o aumento de escala de 2000 t de P(3HB)/ ano para 100.000 t de P(3HB)/ano haveria uma redução no preço do produto de 1,47 vezes e no investimento/ t de P(3HB) produzido de 4,83 vezes. Com a adoção do processo IAP (3rd G), também, houve sensível melhora na qualidade do produto final.

ABSTRACT

The main objective of this study was to contribute to the development of a competitive and sustainable process to produce polyhydroxyalkanoates (PHA's) from the fermentation substrate sucrose cane sugar. The study involved the technical and economic evaluation of extraction, recovery, purification and drying of poly-3-hydroxybutyrate from biomass sludge produced for *Cupriavidus necator*, using as solvent 3-methyl-1-butanol (IAA - 2nd generation) and isoamyl propionate (IAP -3rd generation). To assist in the preparation of mass and energy balances, energy integration and comparison of the processes involved in each technology were made modeling of two processes using commercial software Aspen Plus, version 7.1. Data were collected on the pilot plant for P(3HB) production for two generations of technologies, involving, in general, the units operations of chemical treatment of the fermented, biomass sludge concentration, extraction, purification, solvent recovery and drying of the final resin. The results indicate pronounced advantage of technology that uses IAP(3G) in relation to IAA (2G), with a reduction in steam consumption of 2.44 times, the electricity consumption of 3.15 times, a reduction in price production of 1.93 times and a reduction in the total invested capital of 2.42 times. The sensitivity analysis for the best alternative (IAP), demonstrated a strong influence of increased scale of production of P (3HB) in reducing the price of the product specific investment. With the increased scale of 2,000 t of P (3HB) / year to 100,000 t of P (3HB) / year would be a reduction in the price of 1.47 times and the investment / t of P (3HB) produced 4.83 times. Through adoption of IAP (3rd G), also, there was significant improvement in the final product quality.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESSA TESE

PATENTES

- MANTELATTO, P.E., DUZZI, A.M., SATO, T., DURÃO, N.A.S., NONATO, R.V., ROCCHICCIOLI, C., KESSERLINGH, S.M. Process for recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, **European Patent** – EP 1687436, 2009.

- MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D. Process for extracting and recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, **US 20080193987 A1**, 2008.

CAPÍTULO DE LIVRO

- ROSSELL, C.E.V, MANTELATTO, P.E., AGNELLI, J.A.M, NASCIMENTO, J., Sugar-based Biorefinery – Technology for an integrated production of poly (3- hydroxybutyrate), sugar and ethanol, IN: **Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products**, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) **Wiley-VCH**, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.209-225, 2005, **ISBN 3-527-31027-4**.

1 INTRODUÇÃO

A agroindústria brasileira de cana-de-açúcar, além de se destacar pela alta produtividade de cana, voltada à produção de açúcar e etanol, agora também vem se firmando como parte importante da matriz energética brasileira, cogenerando energia elétrica de biomassa para consumo próprio e exportação para a rede. Além do bagaço, a palha até então queimada juntamente com a cana na lavoura, cada vez mais vem sendo utilizada na usina para produção de vapor e energia. A produção concomitante de fonte de carboidrato (melaço ou xarope e açúcar) e energia de fonte renovável cria um ambiente propício à integração, ao parque industrial instalado, de novas rotas tecnológicas. São rotas alcoolquímicas, sucroquímicas e de transformação dos materiais ligno-celulósicos em etanol. Tudo indica que, na próxima década, o setor sucroalcooleiro passará por grandes mudanças estruturais e conjunturais. Há uma movimentação no setor no sentido de se associar às tradicionais commodities produzidas, novos produtos de médio e alto valor agregado, como destaca GODSHALL (2002) e MANTELATTO (2003). Hoje o complexo sucroalcooleiro vem sendo denominado de biorrefinaria, um termo muito mais abrangente, que contempla a integração de novas rotas tecnológicas em desenvolvimento e com reais possibilidades de serem incorporadas ao parque industrial existente.

KAMM (2006) apresenta uma gama de possibilidades e caminhos tecnológicos para geração de produtos de fontes renováveis, conforme ilustrado na figura 1. Na tabela 1 são apresentadas às metas do governo norte americano com relação à utilização de tecnologias envolvendo a transformação de biomassa em energia, de acordo com o Biomass Technical Advisory Committie (2002).

Dentre as várias rotas em desenvolvimento, envolvendo transformação de biomassa, a produção integrada de açúcar, etanol, bioenergia e plástico biodegradável, especialmente os polihidroxialcanoatos (PHA's), se apresenta como alternativa potencialmente importante a ser considerada. (NONATO et al., 2001 e ROSSELL et al., 2002).

Tabela 1: Metas da US Nations para tecnologias de biomassa de acordo com Biomass Technical Advisory Committie

Ano	2002	2010	2020	2030
Bioenergia	2,80%	4%	5%	5%
Participação da energia elétrica e calor gerado a partir de biomassa na demanda em utilidades na indústria	(8,6.10 ³ Mw)	(9,37.10 ³ Mw)	(11,7.10 ³ Mw)	(14,7.10 ³ Mw)
Biocombustíveis	0,50%	4%	10%	20%
Participação dos biocombustíveis na demanda de combustíveis para fins de transporte	(0,44.10 ³ Mw)	(9,37.10 ³ Mw)	(29,3.10 ³ Mw)	(58,6.10 ³ Mw)
Bioprodutos	5,00%	12%	18%	25%
Participação dos bioprodutos na demanda de produtos químicos	(11,7. 10 ³ Mw)	(35,2.10 ³ Mw)	(52,74.10 ³ Mw)	(73,25.10 ³ Mw)

Destacam os autores, entretanto, que embora a produção de plástico biodegradável a partir da cana-de-açúcar possa representar uma real oportunidade para diversificação do setor, sua consolidação dependerá, substancialmente, da superação de uma gama de desafios tecnológicos. Entre esses, incluem o alto nível investimento necessário, matérias-primas e energia de fontes renováveis, a aplicação de intensa quantidade de energia requerida para produção e recuperação do biopolímero, o atendimento aos exigentes requisitos de qualidade do produto, a redução do preço final do produto e a utilização de solventes de baixa toxicidade no processo de extração, entre outros.

Embora a importância desse tema possa ser facilmente comprovada, haja vista a quantidade de patentes, artigos e publicações dedicada ao assunto, sua exploração comercial ainda é bastante tímida como destaca G.-Q CHEN (2010).

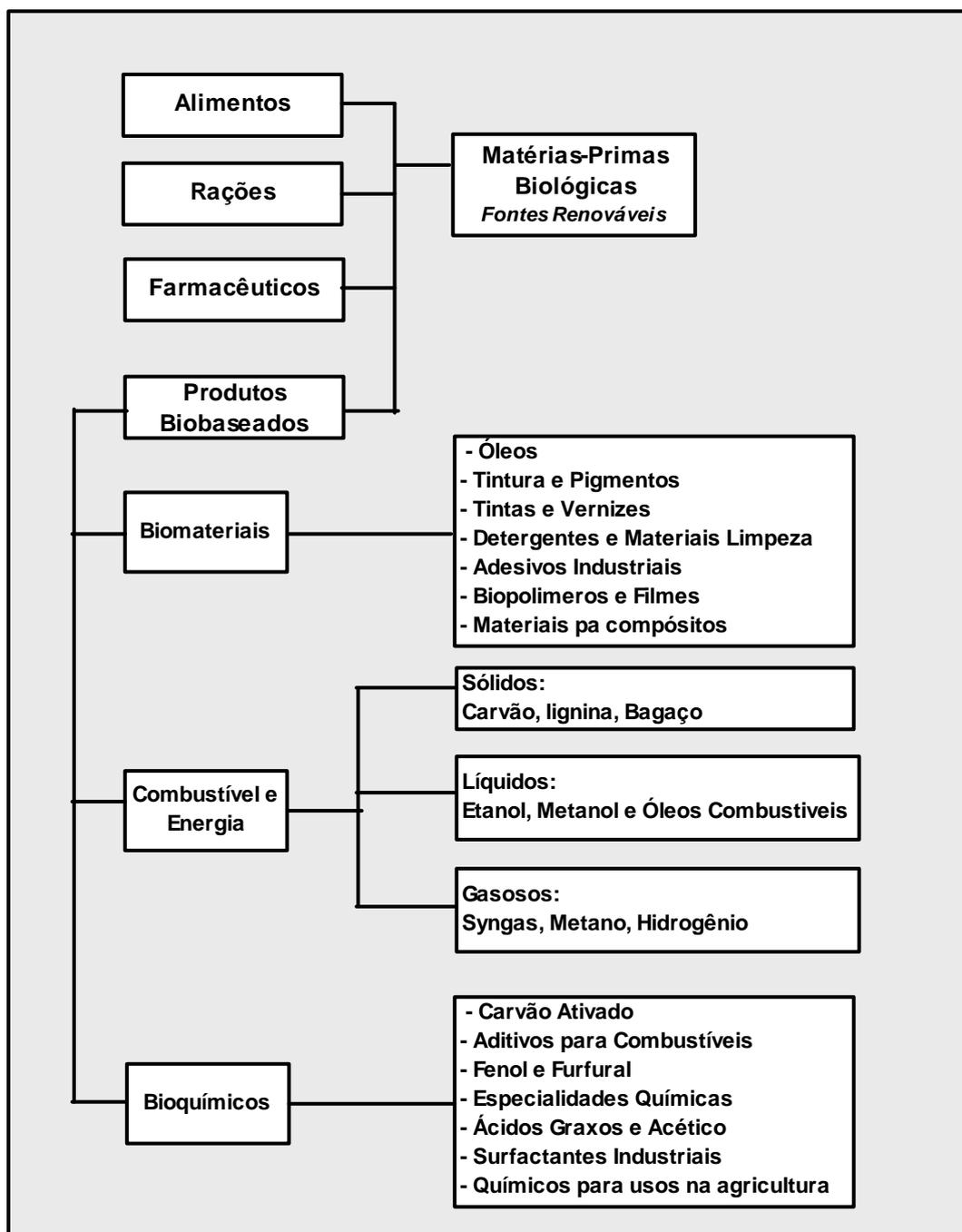


Figura 1: Produtos e classes de produtos baseadas em matérias-primas biológicas (KAMM, B; KAMM, M., 2006).

Como relata o autor há no mundo 24 companhias conhecidas engajadas na produção e na pesquisa e desenvolvimento de PHA. De toda a

família conhecida de PHA's, somente quatro deles tem sido produzidos em maior escala, o poli(3-hidroxiobutirato), P(3HB); o poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxi valerato), P(3HB)V, o poli(3-hidroxiobutirato-co-4-hidroxiobutirato), P3HB4HB, e poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxi alcanoato), P(3HB)HHX.

Entre os biopolímeros citados como os de maior interesse industrial (PRADELLA, 2006), destacam-se o polilactato (PLA), o polihidroxi alcanoato (PHA), os polímeros de amido (PA) e xantana (Xan). O P(3HB) (integrante da família dos PHA's) foi o primeiro a ser explorado comercialmente pelas empresas W.R. Grace e Chimie Linz. Esta última foi sucedida pela atual Biomer, localizada na Alemanha, que produz atualmente esse homopolímero por bactérias em biorreatores, de pequena escala, utilizando como fonte de carboidrato a sacarose. Atualmente, a Mitsubishi no Japão produz P(3HB) a partir de metanol, com o nome de Biogreen®, ambas em pequenas unidades de produção, menor que 100 t/ano. Também, a empresa Zeneca Bioproducts (antiga ICI) realizou no passado (1980-1990) um programa de desenvolvimento e comercialização de PHA denominado Biopol®. Biopol® é a família de copolímeros de P(3HB)/HV produzido por bactérias a partir de uma mistura de glicose e ácido propiônico. Naquele período, a Zeneca iniciou o desenvolvimento do processo de produção de P(3HB) e P(3HB)/HV em plantas transgênicas, tecnologia essa que foi adquirida pela empresa Monsanto em 1996. A Monsanto deu continuidade à produção do Biopol® até 2001, quando vendeu-o para a Metabolix dos EUA, empresa "spin off" criada a partir do MIT. Em setembro de 2010 a Metabolix associada a Archer Daniels Midland Co (ADM), iniciou a produção industrial de PHA's em uma planta com capacidade nominal de 50.000 t PHA / ano. Outro PHA que, segundo o detentor da tecnologia - a Procter & Gamble dos EUA (P&G) - emerge como um polímero com propriedades físicas superiores ao P(3HB) e P(3HB)/HV, é a família de copolímeros de P(3HB) com 3-hidroxi hexanoato, (P(3HB)/HHx) denominada comercialmente como Nodax®. Esse material é produzido por bactérias em biorreatores, a partir de glicose e óleos vegetais, principalmente o óleo de palma. A P&G licenciou a empresa japonesa Kaneka Co para produção do Nodax® em escala industrial. Dependendo de sua composição, esses materiais

podem substituir em grande medida, os polímeros convencionais PP, PE de alta e baixa densidade e PS. O PLA já utilizado comercialmente na área médica, potencialmente pode ser substituído por P(3HB), P(3HB)/HV e P(3HB)HHx.

G.-Q. CHEN (2010) apresenta um quadro completo das empresas envolvidas na P&D de PHA no mundo, com os respectivos tipos de PHA produzidos, capacidades de produção e localização.

No Brasil em meados de 1990, a partir de um esforço conjunto entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Centro de Tecnologia Copersucar e USP foi desenvolvida uma tecnologia para produção de P(3HB) a partir de sacarose de cana-de-açúcar, que foi repassada à empresa P(3HB) Industrial S/A em 1995. A empresa deu continuidade aos estudos em escala piloto (50 t de P(3HB)/ano) e hoje produz esse biopolímero com o nome comercial de Biocycle®. A empresa vem envidando esforços para implementar essa tecnologia em escala industrial, integrando-a ao processo de fabricação de açúcar, etanol e bioenergia.

Tendo em vista contribuir com a superação das dificuldades tecnológicas, anteriormente enumeradas, para concretização do empreendimento em escala industrial, nesse trabalho são avaliados os dois processos brasileiros, patenteadas, para extração, recuperação e purificação de polihidroxicanoatos, especificamente Poli(3-HB), obtidos a partir da sacarose de cana-de-açúcar. Esses estudos são direcionados à avaliação técnica e econômica dos processos de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB), que utiliza como solvente o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol - IAA) e propionato de isoamila (IAP). Pretende-se, dessa forma, determinar qual a melhor tecnologia a ser empregada com objetivos definidos de redução do investimento, do consumo de energia e insumos, na obtenção de um produto final com alta pureza e qualidade, a partir utilização de fontes renováveis de matéria- prima e energia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme destaca PRADELLA (2006), os principais bioplásticos de maior interesse são os polilactatos (PLA), polihidroxicanoatos (PHA), polímeros de amido (PA) e xantana (Xan). Na família dos PHA's o homopolímero polihidroxibutirato, Poli (3HB) é um dos mais estudados e de considerável potencial para exploração comercial (G.-Q. CHEN, 2010).

A seguir é apresentado o estado da arte da produção desse biopolímero e o atual contexto envolvendo sua utilização.

2.1 Estado da arte da tecnologia para produção de polihidroxicanoatos (PHA's)

2.1.1 Aspectos Gerais

Atualmente é conhecida na indústria mundial a necessidade crescente de produzir materiais biodegradáveis e biocompatíveis, utilizando matérias-primas e energia de fontes renováveis, através de processos não agressivos ao meio ambiente (STEINBUCHER et. al, 2001).

Na sociedade moderna, embora a utilização de materiais plásticos em larga escala tenha representado um marco na história do desenvolvimento tecnológico, a utilização crescente desses materiais vem desencadeando uma diversidade de problemas ambientais cada vez mais sérios. No caso da indústria de resinas plásticas de origem petroquímica, os volumes anuais gerados já atingem a casa dos 253 milhões de toneladas (PLASTIC NEWS). São materiais, muito resistentes à degradação natural ao tempo, acumulam-se rapidamente nas áreas de descarte, principalmente ao redor dos grandes centros urbanos. Em vista desses problemas, o desenvolvimento de resinas plásticas biodegradáveis vem recebendo especial atenção no âmbito mundial e principalmente aquelas produzidas por meio de tecnologia limpa e a partir de fontes renováveis. Apesar das dificuldades de se introduzir esses novos produtos no mercado,

principalmente devido ao seu elevado preço em relação aos materiais convencionais, parece haver um potencial de mercado para sua utilização em função das mudanças que vem ocorrendo na legislação. As aplicações dos biopolímeros com o apelo renovável e biodegradável vêm conquistando espaço principalmente no mercado de embalagens descartáveis, frascos de cosméticos e agrotóxicos, e até aplicações muito especializadas nas áreas médica e farmacêutica (WILLIAMS e MARTIN, 2002).

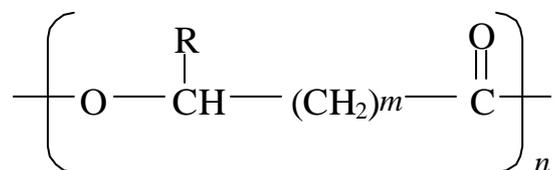
Uma família importante dos biopolímeros biodegradáveis é a dos polihidroxicanoatos (PHA's), que são poliésteres naturalmente sintetizados por um grande número de seres vivos (ANDERSON e DAWES 1990, REDDY et al. 2003). São poliésteres biodegradáveis acumulados por bactérias quando o seu crescimento é limitado por depleção de nutrientes como nitrogênio, fósforo, magnésio ou oxigênio, mantendo-se excesso de fontes de carbono (SILVA, L.F. et al., 2007). Diversos tipos de PHA's, na forma de homopolímeros, copolímeros ou blends de poliéster, podem ser sintetizados por micro-organismos (STEINBUCHER, 2001). Mais de 150 diferentes tipos de unidade monomérica conhecidas podem ser incorporados na cadeia do poliéster (STEINBUCHER e VALENTIN, 1995; STEINBUCHER e LUTKE-EVERSLÖH, 2003). Dentre todos os micro-organismos conhecidos potenciais produtores de PHA's, a espécie *Ralstonia eutropha* (atualmente *Cupriavidus necator*) é uma das que apresenta condições mais favoráveis à produção industrial. Trata-se de um micro-organismo com capacidade de acumular mais de 70% de sua massa seca em poliésteres, com massa molar elevada (mais de 1.000.000 Da) e utilizar diferentes tipos de substrato como glicose, frutose entre outros (RAMSAY, 1994; ROSSELL et al., 2002). Diferentes tipos de copolímeros podem ser esperados dependendo da combinação dos diferentes precursores utilizados no crescimento da bactéria (SUDESH et al., 2000). São biopolímeros, termoplásticos, com propriedades físicas e de biodegradabilidade que variam em função da composição dos monômeros introduzidos na cadeia polimérica (DOI, 1990). Incorporando-se unidades de 4HB e/ou 3HV na cadeia polimérica de Poli(3HB) podem ser obtidos poliésteres com diferentes propriedades que variam de uma alta cristalinidade (rígido) até

um resistente elastômero com propriedades semelhantes à borracha (SAITO et al., 1996).

O interesse comercial pelos PHA's está diretamente relacionado não apenas à biodegradabilidade, mas também às suas propriedades termomecânicas e ao seu custo de produção. Dessa forma, apenas alguns PHA's têm encontrado aplicação industrial, sendo os mais representativos o P(3HB) (poli-3-hidroxibutirato), P(3HB)-V (poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)), P4HB (poli-4-hidroxibutirato), P3HB4HB (poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato)) e alguns PHAmcl (polihidroxialcanoatos de cadeia média), sendo o representante típico desta última família o PHHx (polihidroxihexanoato) (SAITO et al., 1996, G.-Q. CHEN, 2010). Apesar das destacadas possibilidades de utilização dos bioplásticos, fundamentalmente a redução de seu custo de produção é que definirão seu sucesso ou fracasso (G.-Q. CHEN, 2010). Diante desse cenário, busca-se a utilização de linhagens eficientes na conversão de substrato a produto, a utilização de substratos de baixo custo, processos eficientes de fermentação e extração (KHANNA e SRIVASTAVA, 2005).

2.1.2 Características dos polihidroxialcanoatos (PHA's) e suas aplicações

A estrutura química dos PHA's pode ser descrita como uma cadeia polimérica, formada por repetições da seguinte unidade (STEINBUCHEL, 1991; GOMEZ et al. 1993; MADISON e HUISMAN, 1999):



Onde **R** é um grupo alquila ou alcenila de comprimento variável e **m** e **n** são números inteiros, sendo que, nos polímeros mencionados acima, R e m assumem os seguintes valores:

P(3HB): R=CH₃, m=1

P(3HB)-V: R=CH₃ ou CH₃-CH₂-, m=1

P4HB: R=H, m=2

P3HB-4HB: R=H ou CH₃, m=1 ou 2

PHHx: R=CH₃-CH₂-CH₂-, m=1

De uma maneira geral, os PHA's podem ser classificados em dois grupos: os polímeros constituídos de unidades monoméricas de 5 carbonos ou menos, são denominados de cadeia lateral curta ("*short-side-chain*") (PHA_{SSC}). Os polímeros com unidades monoméricas com mais de 6 carbonos são os de cadeia lateral média (PHA_{MSC}) ou cadeia lateral longa (PHA_{LSC}) (RAMSAY et al., 1994). Os PHA_{SSC} possuem características próximas as dos termoplásticos, enquanto os PHA_{MSC} aproximam-se aos termorrígidos (TIM e STEINBUCHER, 1990). Os PHA's são polímeros não tóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis que podem ser produzidos de fontes renováveis. Possuem um alto grau de polimerização, são altamente cristalinos, opticamente ativos e insolúveis em água. Essas características os tornam altamente competitivos com o polipropileno (PP) derivado de petróleo (REDDY et al., 2003).

A massa molar dos polímeros depende do micro-organismo que os sintetiza e das condições de crescimento, normalmente seu peso molecular varia de $1,0 \cdot 10^5$ a $3,0 \cdot 10^6$ Daltons (Da) (LEE, 1996a).

As propriedades mecânicas dos PHA's que podem ir do cristalino ao elástico, são determinadas pela composição das unidades monoméricas, conforme apresentado na tabela 2.

O P(3HB) possui alta resistência à radiação ultravioleta (UV) superior ao polipropileno e excelente impermeabilidade ao oxigênio (HOLMES, 1985). É completamente estereoespecífico, com todos os átomos de carbono D(-), o que lhe atribui alta fração de cristalinidade (40 a 80%) e proporciona-lhe maior fragilidade. Sua temperatura de transição vítrea varia de -5°C a +5°C e a temperatura de fusão em torno de 179 °C (LEE, 1996a). Essa característica atribui, ainda, duas dificuldades adicionais à utilização industrial, quais sejam, a baixa temperatura de decomposição (em torno de 200 °C) e aumento da cristalinidade após o processamento (envelhecimento), que o torna mais quebradiço.

Tabela 2: Propriedades mecânicas de diferentes tipos de biopolímeros - Fonte: LEE, 1996a.

Polímero	Temperatura de Fusão (°C)	Módulo de Young (GPA)	Tensão de Cisalhamento (Mpa)	Resistência à ruptura (%)
P(3HB)	179	3,5	40	5
P(3HB-co-3HV)				
3 mol% 3HV	170	2,9	38	-
9 mol% 3HV	162	1,9	37	-
14 mol% 3HV	150	1,5	35	-
20 mol% 3HV	145	1,2	32	-
25 mol% 3HV	137	0,7	30	-
P(3HB-co-4HB)				
3 mol% 4HB	166	-	28	45
10 mol% 4HB	159	-	24	242
16 mol% 4HB	-	-	26	444
64 mol% 4HB	50	30	17	591
90 mol% 4HB	50	100	65	1080
P(4HB)	53	149	104	1000
P(3HHx-co-3HO)	61	-	10	300
Polipropileno	170	1,7	34,5	400
Polietileno-Tereftalato	262	2,2	56	7300
Poliestireno	110	3,1	50	-

O P(3HB-co-3HV) tem as propriedades mecânicas melhoradas em relação ao P(3HB), destacando-se maior flexibilidade e maior resistência à ruptura, que aumenta em função do aumento da fração de 3HV. Destaca-se, ainda, a acentuada redução na temperatura de fusão, sem afetar a temperatura de degradação o que facilita seu emprego em usos especiais em que se busca efetuar a moldagem por sopro.

De uma forma geral, a maioria dos PHA's podem ser processados em equipamentos de extrusão e injeção convencionais, não necessitando de modificações significativas. Podem se processados, também, em sistemas de

“cast” e “coating film”, para aplicações como materiais de embalagem para indústria alimentícia (MANTELATTO, 2003, MANTELATTO et al.,2008).

Segundo GOMEZ et al. (1997), embora a adição de HV ou 4HB melhore as propriedades do polímero P(3HB), deve-se levar em consideração o significativo aumento nos custos envolvidos na sua produção, uma vez que a capacidade do micro-organismo em converter os precursores em HV introduzindo-os na cadeia polimérica, normalmente, é muito baixa.

2.1.3 Micro-organismos produtores de PHA

Os principais micro-organismos produtores de PHA podem ser encontrados no meio ambiente, solos, águas, efluentes, esgotos entre outros. São, em sua grande maioria, bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (BYRON, 1987). O tipo de micro-organismo escolhido e o substrato adequado ao mesmo têm uma influência acentuada nos custos de produção de PHA (ANDERSON e DAWES, 1990). As características desejáveis das cepas são altas velocidades específicas de crescimento e de conversão de substrato a produto, capacidade de utilização de substratos de baixo custo, alta capacidade de acúmulo de PHA, alta capacidade de conversão de substrato em biopolímero, alta resistência à pressão osmótica (operar com substrato concentrado) e resistência a temperaturas de fermentação mais elevadas, e baixo tempo de fermentação (RAMSAY, 1994). Segundo o autor, grande parte do custo de produção de PHA's se deve ao processo de extração e purificação do biopolímero. Dessa forma, cepas produtoras que não consigam acumular pelo menos 60% de sua massa celular, em base seca, podem ser desconsideradas. Utilizando esse critério, praticamente todas as bactérias Gram-positivas e outras Gram-negativas com baixa capacidade de acúmulo podem ser descartadas.

Os grupos de micro-organismos utilizados na produção de PHA's são basicamente dois, divididos de acordo com as condições de cultivo necessárias para síntese do polímero. O primeiro grupo é constituído pelos micro-organismos que requerem limitação de nutrientes com N, P, Mg, K, O ou

S para uma eficiente síntese de PHA's. Desse grupo fazem parte *Ralstonia eutropha* (atualmente *Cupriavidus necator*), *Protomonas extorquens* e *Pseudomonas oleovorans* entre outros. O segundo grupo de micro-organismo não requer a limitação de nutrientes para síntese de biopolímero, acumulando-o durante a fase de crescimento. Estão incluídos nesse grupo, *Alcaligenes latus*, *Alcaligenes vinelandii* recombinante e *Escherichia coli* recombinante (LEE, 1996b).

Outro micro-organismo importante que está sendo estudado para produção de PHA contendo unidades 3HB e 3HB-4-ácido pentenóico (3HPE) é a *Burkholderia sp.* Bactéria isolada de solo que possui capacidade de metabolizar tanto sacarose como gluconato (ANDRADE RODRIGUES et al., 2000). A *Burkholderia sp.*, IPT 101, apresenta boa produção de copolímero, entretanto, baixa conversão de ácido propiônico em unidades 3HV. (GOMEZ et al., 1997). SILVA et al.(2000) desenvolveram mutantes da *Burkholderia sp.*, IPT 101, com capacidade de conversão de ácido valérico em unidade 3HV, porém incapazes de fazer essa conversão a partir do ácido propiônico.

Na tabela 3 são apresentados os principais micro-organismos produtores de PHA's, substratos utilizados e as respectivas capacidades de conversão.

Também, a *Ralstonia eutropha* (*Cupriavidus necator*) vem sendo o micro-organismo mais utilizado na produção industrial de PHA (KHANA e SRIVASTAVA, 2005a). Os principais motivos para sua utilização são seu elevado rendimento na conversão substrato a produto, boa velocidade de crescimento, alta capacidade de acumular PHA, um percentual maior que 80% em relação à matéria seca total e produzir um biopolímero de elevada massa molar, entre 800 kDa e 1.200 kDa (BYROM, 1987).

Tabela 3: Parâmetros de processo referente à produção de PHA's por diferentes micro-organismos.

Microorganismo	PHA ^a	Fonte Carbono	Tempo de Cultura (h)	Concentração de Células (g.L ⁻¹)	Concentração de PHA (g.L ⁻¹)	Conteúdo de PHA (%)	Produtividade (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)
Ralstonia eutropha	P(3HB)	Glicose	50	164	121	73,8	2,42
Ralstonia eutropha	P(3HB)	CO2	40	91,3	61,9	67,8	1,55
Ralstonia eutropha	P(3HB)	Hidrolisado de Mandioca	59	106	61,9	58,4	1,03
Ralstonia eutropha	P(3HB)-co-P(3HV)	Glicose e Ac.Propiônico	46	158	117	74,1	2,55
Alcaligenes latus	P(3HB)	Sacarose	18	146	71,4	48,9	3,97 ^b
Alcaligenes latus	P(3HB)	Sacarose	D= 0,16 h ⁻¹	c	16,2	c	2,6
Azobacter vinlandii	P(3HB)	Glicose	47	40,1	32	79,8	0,68
Chromobacterium violaceum	P(3HV)	Ác. Valérico	c	39,5	24,5	62,0	c
Methylobacterium organophilum	P(3HB)	Metanol	70	250	130	52,0	1,86
Protomonas extorquens	P(3HB)	Metanol	170	233	149	63,9	0,88
Pseudomonas oleovorans	P(3HB)	n-Octanol	D=0,20 h ⁻¹	11,6	2,9	25,0	0,58
Pseudomonas oleovorans	P(3HHX-co-3HO)	n-Octanol	38	37,1	12,1	32,6	0,32
Escherichia coli recombinante	P(3HB)	Glicose	39	101,4	81,2	80,1	2,08
Klebsiella aerogenes recombinante	P(3HB)	Melaços	32	37	24	64,9	0,75

^a Abreviações: P(3HB), poli(3-hidroxibutirato); P(3HV-co-3HV), poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato); P(3HV), poli(3-hidroxivalerato); P(3HHx-co-3HO), poli(3-hidroxihexanoato-co-3hidroxioctanoato).

^b Experimentos em que foram utilizados inóculos a partir de 13,7 g DCW. L-1

^c Dados não disponíveis

2.1.4 Características gerais da *Ralstonia eutropha* (*Cupriavidus necator*)

Na figura 2 é apresentada a bactéria *Ralstonia eutropha*, atualmente denominada de *Cupriavidus necator*, destacando as características morfológicas na fase de multiplicação celular, (a) e fase de acúmulo intracelular de PHA, (b).

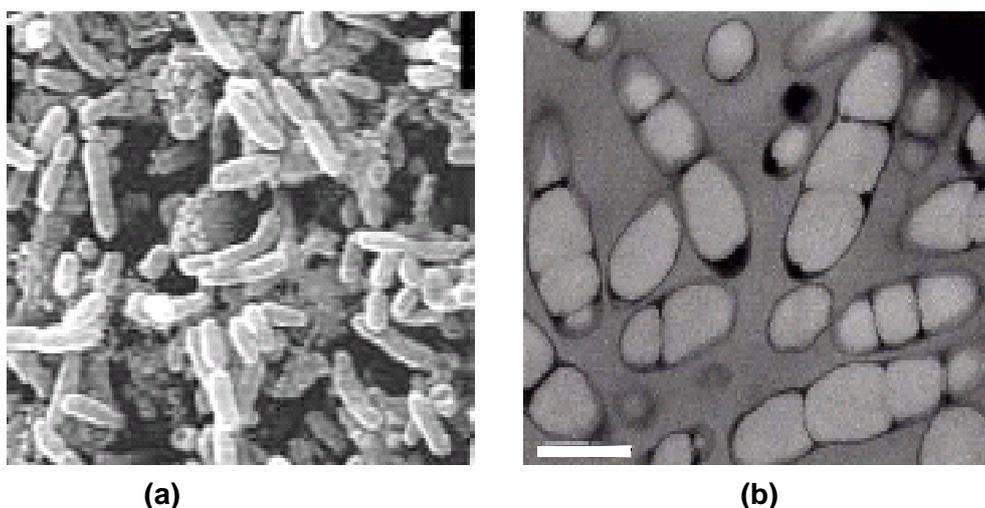


Figura 2: *Ralstonia eutropha* na fase de multiplicação celular (a), Fonte: AMPE; 1995; e fase de acúmulo de PHA (b), Fonte: SUDESH et al., 2000, a barra de referência representa uma dimensão de 0,5 μm .

Trata-se de um micro-organismo procariótico, Gram-negativo e encontrado, naturalmente, no solo e águas. Suas células têm o formato de bastonetes com dimensões de 0,5 por 1,8 a 2,6 μm . Apresenta mobilidade, promovida por flagelos peritricos em número de 1 a 4. Na fase de acúmulo de polímero as células podem assumir um formato esférico (BRAUNEGG et al., 1998).

Diversas fontes de carbono podem ser utilizadas como substrato para *Ralstonia eutropha*, dentre esses destaca-se: frutose, glicose, acetato, sacarose hidrolisada, propionato, lactato, gluconato e succinato. Sua temperatura ótima de crescimento situa-se ao redor de 30-32°C. Pode crescer autotroficamente em atmosferas de H_2 , O_2 e CO_2 . O pH ótimo para o

crescimento e produção de P(3HB) é em torno de 6,9, sendo necessário o seu controle mediante adição de álcali (soda ou amônia), pois por volta de pH 5,4 há inibição no crescimento (TANAKA et al., 1994). Uma característica especial desse micro-organismo é sua capacidade de produção de P(3HB-co-3HV) na presença de agentes precursores da formação de unidade (3HV), como o ácido propiônico ou valérico (ANDERSON e DAWES, 1990; FAVA, 1997).

2.1.5 Metabolismo em *Ralstonia eutropha*.

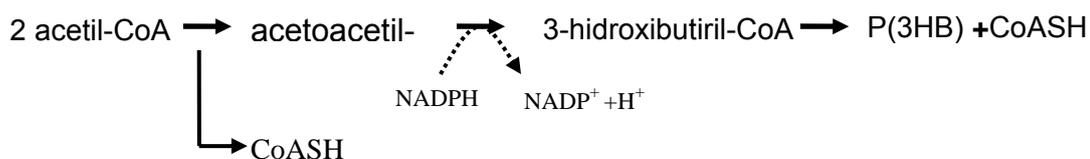
O ciclo metabólico de carboidratos, em condições de substrato balanceado da *Ralstonia eutropha* segue a via Entner-Dourdoroff. Nessa via, o piruvato é convertido a acetil-CoA, através da desidrogenação da fonte de carboidrato. Na fase de multiplicação celular a acetilCo-A segue o ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) liberando a coenzima A (CoASH) que é oxidada, terminalmente, à CO₂ e liberando energia na forma ATP, equivalentes redutores (NADH, NASPH e FASH₂) e precursores biossintéticos (2-oxoglutarato, oxaloacetato) (BRAUNEGG et al., 1998).

A síntese do aminoácido é precedida da aminação ou transaminação direta do oxaloacetato, que são incorporados às cadeias polipeptídicas das proteínas em processo de formação. A disponibilidade de fontes de N, P e outros macro e micronutrientes e o potencial oxidativo do meio são os reguladores da taxa de admissão do acetilCo-A no ciclo TCA (BRAUNEGG et al., 1998).

2.1.6 Processo de biossíntese e degradação de P(3HB)

Conforme descrito anteriormente em condições balanceadas do meio, o acetil-CoA segue o ciclo TCA gerando-se, assim, energia e massa celular. Em condições de excesso de fonte de carbono associado à limitação de nutrientes essenciais, o acetil-CoA segue uma via alternativa que leva a biossíntese de P(3HB), conforme ilustrado na figura 3.

Na síntese de P(3HB), conforme condições descritas anteriormente e ilustrada na figura 3, estão envolvidas três reações biocatalisadas pelas enzimas 3--cetotiolase, acetoacetyl-CoA redutase e PHA sintase (OEDING e SCHLEGEL, 1973 apud SQUIO, 2003). A sequência dessas reações é ilustrada no diagrama a seguir.



A primeira fase para formação de PHA, onde participa como biocatalizador a enzima β -cetotiolase envolve basicamente duas reações parciais que resultam na condensação de duas moléculas de acetil-CoA.

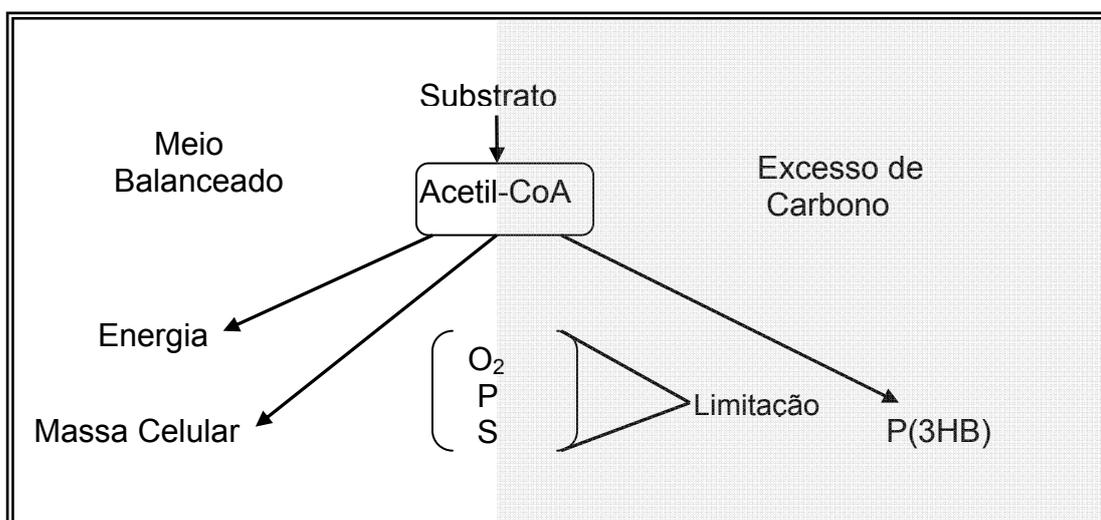


Figura 3: Condições para síntese de P(3HB): conversão de Acetil-CoA em meio balanceado, excesso de carbono e com limitação de O₂, P e S. Fonte: BYROM, 1987.

Os responsáveis pela ligação a primeira molécula de acetil-CoA à enzima e pela ativação da segunda molécula de acetil-CoA são dois resíduos

de cisteína localizados no sítio ativo da enzima, dessas reações resultam na condensação das duas moléculas de acetil-CoA em acetoacetil-CoA (MADISON e HUISMAN, 1999). Essa reação, reversível pode ser escrita como a seguir.



Competem pela acetil-CoA, além da β -cetotiolase outras enzimas envolvidas em outras via metabólicas como a que leva a formação de acetato, citrato e ácidos graxos. A presença de moléculas de CoASH livres inibem a ação da β -cetotiolase (LEE et al., 1999).

A segunda etapa da biossíntese de PHA envolve a ação biocatalizadora da enzima acetoacetil-CoA redutase na conversão de acetoacetil-CoA em 3-hidroxiacetil-CoA (MADISON e HUISMAN, 1999).



2.1.7. Biodegradabilidade de PHA's

Define-se biodegradabilidade como sendo a capacidade de decomposição dos materiais, especialmente produtos inócuos, pela ação de seres vivos como os micro-organismos. BRAUNNEG et al. (1998) definem biodegradabilidade como sendo um catabolismo, em que a decomposição dos materiais fornece aos agentes microbiológicos os precursores para componentes celulares e fonte de energia. Os principais agentes microbiológicos envolvidos na biodegradação de matérias no meio ambiente são bactérias e fungos. NARAYAN e PETTIGREW (1999) afirmam que para ser biodegradável, o produto tem que atender a uma série de pré-requisitos, muito bem definidos pela norma alemã DIN V-54900 e diversas outras normas da ASTM agrupadas na ASTM D 6400-99.

Regulam essas normas quais devem ser os requisitos que um produto deve atender para ser dito biodegradável. Não somente o ataque inicial do material pelos micro-organismos é que determinará sua biodegradabilidade, mas também e principalmente o impacto desse ao meio ambiente (DE WILDE e BOELENS 1998).

Os PHA's são degradados em vários ambientes como solos, esgotos, mares, lagos, rios e em aterros sanitários. DOI et al. (1994) apresentam uma lista de micro-organismos isolados de diferentes ambientes com capacidade de degradação de PHA's. A taxa de biodegradação está associada a vários fatores como atividade microbiana no ambiente, umidade, temperatura, pH e massa molecular dos polímeros. Os tipos de monômeros constituintes dos polímeros também afetam a degradação. Os micro-organismos excretam enzimas que atuam nos polímeros rompendo a cadeia em blocos moleculares, chamado hidro-ácidos, que são utilizados como fonte de carbono e energia para seu crescimento. A principal enzima especializada na degradação de P(3HB) e oligômeros derivados dos polímeros é a P(3HB)- depolimerase (KHANNA e SRIVASTAVA, 2005a). DOI et al. (1994) apresentam inúmeros resultados com relação à cinética de biodegradação de PHA's produzidos por diferentes micro-organismos, pela ação da enzima PHA-depolimerase.

A degradação de P(3HB) e P(3HB-co-HV) embora ocorra tanto em condições aeróbias como anaeróbias, ocorre de maneira mais rápida na segunda e de maneira mais lenta nos mares. Em ambientes aeróbios, os produtos finais da decomposição são o dióxido de carbono e água. Já em condições anaeróbias, também é produzido metano (HUANG et al., 1974). Durante o processo de degradação não há formação de produtos intermediários tóxicos ou agressivos ao meio ambiente (LUZIER, 1992). A tabela 4 ilustra a degradação de filmes de P(3HB-co-3HV) em diferentes ambientes, para filmes de 1,0 mm de espessura.

O ciclo de vida de bioplástico constituído de PHA's está esquematicamente representado na figura 4. Mediante suprimento de CO₂, luz e água, as plantas através do processo de fotossíntese produzem os carboidratos, como fonte de reserva e energia (1 e 2). No caso da cana-de-

açúcar, o carboidrato predominante é a sacarose, que pode ser utilizada como substrato para micro-organismos produtores de PHA's

Tabela 4: Biodegradação de filme (1,0 mm) de P(3HB-co-3HV) em diferentes ambientes para perda de 100% da massa, em número de semanas

Ambiente	Para perda de 100% massa (nº de semanas)
Ambiente aeróbio	6
Rios e estuários	40
Ambiente aeróbio acelerado	60
Solo	75
Água do Mar	350

Fonte: LUZIER, 1992.

Podem, portanto, ser utilizados como fonte de açúcar o caldo de cana, o xarope, o melaço ou mesmo o açúcar produzido nas usinas (3). O material, composto de PHA's após sua utilização deverá ser depositado de forma adequada em ambiente com população microbiana ativa (6), de modo a promover sua degradação a CO₂ e água (7). O CO₂ e água realimentam o ciclo da fotossíntese, repetindo-se o ciclo. No caso da cana-de-açúcar, além de fonte de carboidrato, sua biomassa (bagaço e palha) podem ser utilizadas na geração de energia adicional (térmica, elétrica e mecânica) para a planta de produção e processamento da resina de bioplástico (ROSSELL et al. 2002 e NONATO et al. 2001).

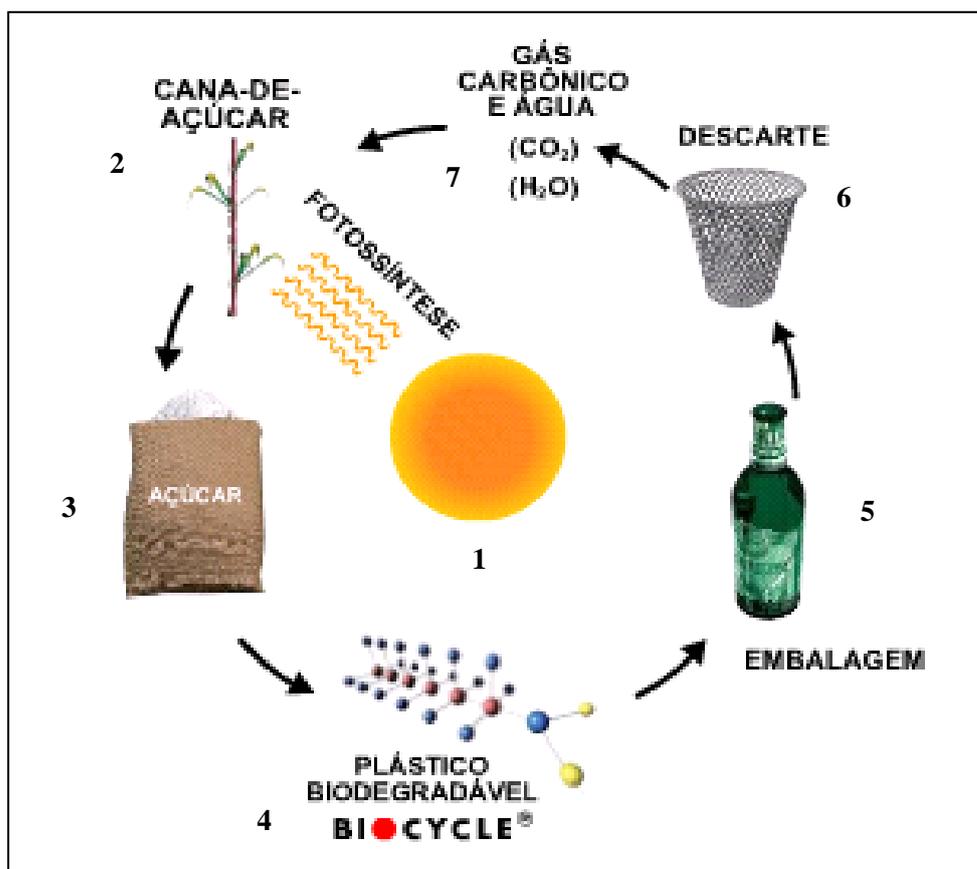


Figura 4: Ciclo de vida do plástico biodegradável (PHA's). Fonte: PHB Industrial S/A – www.byocycle.com.br

2.1.8 Processamento e aplicações de PHA's

P(3HB) pode ser processado como termoplástico convencional em muitos processos industriais, incluindo extrusão, injeção e termoprensagem. Por extrusão, P(3HB) pode ser transformado em placas rígidas e filmes para embalagens. Pode, também, ser modificado por extrusão mediante incorporação de aditivos miscíveis (estabilizadores, plastificantes e pigmentos) ou imiscíveis (“cargas”) como pós ou fibras de madeira ou amido, ou também através de misturas com outros tipos de plásticos.

Os polihidroxibutiratos são altamente versáteis quando utilizados em processos de injeção e facilmente moldável em peças que podem ser da

dimensão de gramas a quilogramas. Em função do grau de desenvolvimento desses polímeros, é possível produzir embalagens para produtos de higiene pessoal de rápido descarte e baixa gramatura. Também, pode-se vislumbrar aplicações em peças para automóveis, frascos e embalagens para agrotóxicos, óleo para motores, descartáveis infantis, cartões de crédito, fibras para tecido, dentre outras. Ainda, onde a propriedade intrínseca de biodegradabilidade for requerida, os PHA's têm aplicação baseada em aspectos técnico-comerciais bem definidos, tais como: sacolas, pinos de golfe, artigos de pesca e outros que estão diretamente ligados ao manuseio de materiais plásticos em campo aberto. Na área médica, muitos estudos têm demonstrado que esses biopolímeros apresentam biocompatibilidade, biodegradabilidade e termoprocessabilidade para, além de aplicações em implantes, ser utilizado para fabricação de fármacos com liberação controlada de drogas ou hormônios (ROSSELL et al. 2005; NONATO et al.2001, BIOCYCLE, 2011).

Por se tratar o P(3HB) de um material com excelentes propriedades na aplicação em engenharia de tecido e na medicina convencional, vem sendo estudada, também, para confecção de fio de sutura, enxertos cardiovasculares, pinos ortopédicos, projetos de regeneração e reparos de tecidos, reparos de cartilagem articular, reparo de tendão e limpeza de feridas (CHEN e WU, 2005). Na agroindústria, PHA's podem ser aplicados em vasos de plantas, "tubetes" para reflorestamento, filmes para estufagem e cobertura e, principalmente, em sistema de "liberação controlada" de nutrientes, fertilizantes, herbicidas e inseticidas (MANTELATTO, 2003).

Embora P(3HB) possa ser processado como um termoplástico convencional em processos onde estão incluídos extrusão, injeção e termo prensagem, para se obter produtos com boas propriedades mecânicas cuidados especiais são requeridos. Isso se deve principalmente a baixa temperatura de degradação do P(3HB), que situa-se na faixa de 180-190°C. Algumas modificações, principalmente nas roscas e matrizes são requeridas. Por exemplo, em processos de extrusão ou injeção a rosca deve observar uma relação (L/D, 1:20) de modo a minimizar a exposição do polímero a degradação térmica, ou mesmo fusão seguido de degradação. No

processamento de P(3HB) temperaturas superiores a 160-170°C devem ser evitadas, o tempo de exposição nunca deve ser maior que 5 min para se obter um produto com boa qualidade e propriedade mecânicas.

Nas figuras 5, 6 e 7 são ilustradas algumas das diversas possíveis aplicações de P(3HB) como resina termoplástica, experiências essas que vêm sendo realizadas, pela empresa produtora de resina de bioplástico, a P(3HB) industrial S/A.



Figura 5: Exemplos de uso de P(3HB): peças para automóveis. Fonte: Biocycle-PHB Industrial S/A - www.com.br



Figura 6: Exemplos de uso de P(3HB): (1) pequenos artigos plásticos para uso doméstico, (2) canetas, (3) chapas plásticas para confecção de cartão de crédito e outros usos, (4) cartuchos para uso em equipamentos de filtragem. Fonte: Biocycle-PHB Industrial S/A - www.biocycle.com.br)



Figura 7: Exemplos de uso de P(3HB): (1) presilhas plásticas para uso agrícola (2) fibras, (3) peças plásticas de utensílios domésticos, (4) tubetes para mudas de plantas. Fonte: Biocycle - PHB Industrial S/A - www.biocycle.com.br

2.1.9 Processo de produção de P(3HB)

O processo de produção de P(3HB) compreende, basicamente, as etapas de fermentação, inativação da biomassa, extração e recuperação do polímero, purificação e secagem da resina. Na primeira etapa P(3HB) é produzido por um processo de fermentação aeróbica, em que uma fonte de açúcar é convertida ao biopolímero por meio de um micro-organismo, *Cupriavidus necator*, que o acumula no interior das células.

Diversas tentativas, frustradas, foram efetuadas no sentido de utilizar a célula integral contendo P(3HB) como material moldável. Na grande maioria das vezes, a necessidade de biopolímeros com alta pureza nas aplicações comerciais torna obrigatória a utilização de solventes de PHA. Para que o nível de pureza seja atingido e sua utilização industrial seja viabilizada é necessário que sejam cumpridas as demais etapas de processo envolvendo a extração e recuperação do biopolímero, purificação e secagem da resina.

São vários os processos propostos, para essa finalidade como descrito a seguir, porém as vias que alcançaram maior sucesso, até o momento, são as que utilizam pelo menos um solvente como agente extrator (MANTELATTO, 2004 e MANTELATTO et al., 2008).

A seguir são discutidas as possíveis rotas envolvidas na produção de biopolímeros.

2.1.9.1 Fermentação de sacarose de cana-de-açúcar à P(3HB) por *Cupriavidus necator*

Como já descrito anteriormente, na produção de PHA são inúmeras as fontes de carbono passíveis de utilização. No caso brasileiro a sacarose de cana-de-açúcar merece ser destacada, podendo ser utilizada na forma de caldo concentrado, méis, melaços e açúcar cristal (NONATO et al., 2001, ROSSELL et al. 2002 e MANTELATTO et al., 2008).

SILVA et al. (2007) fazem uma extensa revisão da produção biotecnológica de PHA's no Brasil. Destacam diversos desenvolvimentos que vem sendo feito, principalmente dos bioprocessos fermentativos, com objetivo de redução dos custos de produção.

BUENO et al. (1993) patentearam no Brasil um processo de fermentação para biossíntese P(3HB), por *Cupriavidus necator* utilizando como fonte de carbono a sacarose de cana-de-açúcar. Os procedimentos adotados são detalhados nessa referência. Para preparo do inóculo uma cepa de *Cupriavidus necator*, normalmente liofilizada, é cultivada em condições aeróbias para, após várias etapas de crescimento, fornecer um meio de cultura com alta densidade celular. Após esse estágio as condições do meio são alteradas, de modo a induzir-se o início da fase de acúmulo de P(3HB). Na figura 8 é apresentado um diagrama de blocos do processo de fermentação, compreendendo as etapas de crescimento e acúmulo de P(3HB). As características, básicas, do processo são resumidas na tabela 5.

Os valores apresentados na tabela 5 (ROSSELL et al, 2006) são correspondentes ao processo de fermentação regime batelada alimentada

("fed-batch"), sendo a temperatura controlada entre 32 a 34 °C, pH de 6,8 e mantidos sob forte aeração. A fase de crescimento celular é altamente exotérmica e requer o auxílio de sistema de resfriamento para manutenção da temperatura nos níveis exigidos. Essa fase termina em torno de 24 a 28 h, seguindo-se a fase de acúmulo que se estende até cerca de 60-70 h. Ao final da fermentação, quando o conteúdo de P(3HB) na célula atingiu valores acima de 75%, em base seca, procede-se a inativação celular por aquecimento do meio a 105 °C, por 20 minutos. Esse procedimento deve ser efetuado para prevenir perdas de biopolímero, pois na ausência de fontes de carbono o micro-organismo utiliza o P(3HB) como fonte de energia, provocando perdas em massa e abaixamento do peso molecular.

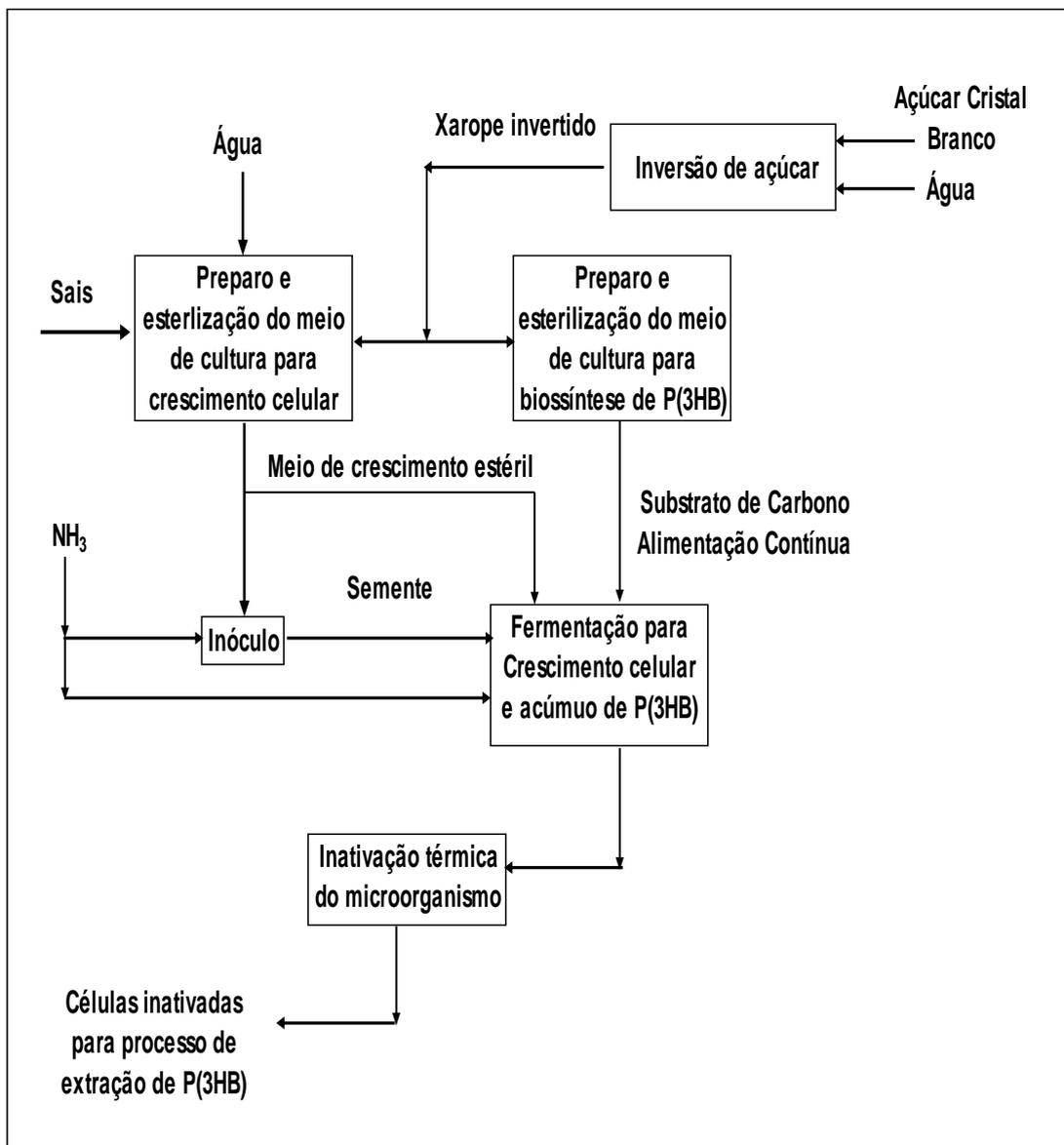


Figura 8: Processo de fermentação para produção de P(3HB) a partir de açúcar invertido de cana-de-açúcar. Fonte: ROSSELL et al. 2006.

O aquecimento do material fermentado permite, também, a inativação das enzimas responsáveis pela desmontagem da cadeia polimérica do P(3HB), como é o caso da enzima P(3HB)-depolimerase. A biomassa celular assim obtida é enviada para a seção extração e recuperação do biopolímero.

2.1.9.2 Extração e recuperação de P(3HB).

Os processos conhecidos de extração e recuperação de PHA, normalmente, fazem uso da lise celular através de um coquetel de enzimas combinados, ou não, com a utilização de detergentes, agentes químicos ou solventes. No desenvolvimento do processo de extração e recuperação deve-se levar em conta os requisitos de qualidade e preço do produto final, a intensidade no uso de utilidades, insumos e matérias-primas bem como sua sustentabilidade. Seu sucesso ou fracasso dependerá intimamente do atendimento desses requisitos. Os principais processos, até então propostos, e as evoluções ocorridas são brevemente discutidos a seguir.

2.1.9.2.1 Agentes enzimáticos, químicos, detergentes e surfactantes

2.1.9.2.1.a Digestão química das células contendo P(3HB)

O processo consiste em promover a digestão química da parede celular do micro-organismo para liberação dos grânulos de P(3HB), utilizando agentes fortemente oxidantes como hipoclorito de sódio. Essa foi uma das primeiras técnicas propostas para recuperação de biopolímeros (WILLIAMSON et al., 1958). Os grânulos de PHA liberados do interior das células são, em seguida, lavados com dietiléter ou metanol para a remoção de impurezas remanescente e aumento da pureza. O produto assim obtido apresentou pureza aquém da exigida (foi menor que 90%), e uma queda elevada do peso molecular do polímero, pela ação do agente oxidante. Melhoramentos introduzidos no processo, principalmente na lavagem dos grânulos com solvente orgânico (NUTI, 1972; RAMSAY et al., 1990) permitiram obter um produto mais puro, com níveis de pureza de 95% e peso molecular de 600 kDa. Mesmo com os avanços alcançados o nível de pureza obtido, ainda situava-se bem abaixo do padrão exigido, isto é, acima de 99,0% (peso/peso) (MANTELATTO et al., 2008). Outros métodos estudados associaram o uso de hipoclorito de sódio a um agente surfactante reduzindo a degradação de

P(3HB). O polímero, assim obtido, apresentou uma pureza em torno de 95% (LEE, 1966a).

2.1.9.2.1.b Digestão enzimática das células contendo P(3HB)

Alternativamente à utilização de solventes para extração de PHA's, foi proposto pela Imperial Chemical Industries (HOLMES e LIM, 1990 apud CHEN et al., 1999; MERRICK et al., 1964) um processo envolvendo tratamento térmico da biomassa contendo P(3HB) a 100-105 °C e pH 6,8, para dissolver ácidos nucleicos e desnaturar as proteína pela ação térmica. Após esse pré-tratamento, o material é submetido a uma digestão por um coquetel de enzimas consistindo basicamente de fosfolipidase, proteinase e alcalose. Os grânulos, assim obtidos, apresentaram pureza em torno de 90% sendo as impurezas residuais constituídas de 6-7% material proteico e 3 a 4% de peptidoglicam. O baixo nível de pureza do produto obtido torna necessária a introdução de etapas adicionais de purificação envolvendo, normalmente, o uso de solventes. Dessa forma, além dos altos custos das enzimas empregadas e a impossibilidade de sua reutilização, associados aos grandes volumes de efluentes gerados, os estágios adicionais introduzidos, certamente, aumentarão significativamente os custos de produção e investimentos necessários para que os padrões de pureza exigidos sejam atingidos (ROSSELL et al., 2005).

2.1.9.2.1.c Mix de técnicas para extração e recuperação de P(3HB)

BITENCOURT (2008) apresenta uma extensa revisão das recentes técnicas que estão sendo estudadas para utilização na extração de P(3HB) de biomassa celular. São citadas, além das técnicas convencionais como rompimento da parede celular por ação mecânica ou química, por ação enzimática e de detergentes e solventes, outras que embora venham sendo estudadas ainda não alcançaram grau de desenvolvimento para sua utilização industrial. Algumas dessas são: extração supercrítica, extração auxiliadas por

micro-ondas, ultrassom e novos métodos físicos e químicos de rompimento celular.

2.1.9.3 Extração de PHA's com solventes

DOI (1990) e RAMSAY et al. (1994) destacam que embora um mix de diversas novas técnicas para extração e recuperação de PHA venham sendo propostas, quando se deseja um produto com um nível de pureza elevado o emprego de solvente torna-se obrigatório. A seguir são descritas as técnicas que utilizam solvente como extratores de PHA.

2.1.9.3.1 Extração por solvente a frio.

Embora seja possível a extração de PHA's com solventes a temperaturas relativamente baixas, obtendo um biopolímero com elevada pureza (>99 %) (GHATNEKAR et al., 2001) e praticamente intacto (HAHN et al., 1995), alta relação solvente/biopolímeros são requeridas. Por exemplo, para extração de P(3HB) acumulado por *Cupriavidus necator* a 30 °C, são necessários cerca de 50 volumes de clorofórmio para 1 volume de material celular e 48 h de extração para obtenção de P(3HB) com 98% de pureza (HAHN et al. 1995). Conforme relatam ANDERSON e DAWES (1990), por se tratar de um solvente altamente tóxico, utilizar quantidades enormes de solvente e requerer um tempo de extração relativamente elevado, torna esta técnica, praticamente, inviável sob o ponto de vista econômico e ambiental. Utilizando extração contínua dentro de um Soxhlet a 30 °C, apenas 78% de P(3HB) de *Methylobacterium sp* foi recuperado, após 15 horas de extração e utilizando 30 volumes de clorofórmio para cada parte de material celular (GHATNEKAR et al., 2001).

Em outro experimento, células liofilizadas de *Cupriavidus necator* (anteriormente *Alcaligenes eutrophus*) contendo P(3HB), 50 % (w/w), foram submetidas à extração com clorofórmio (CHCl₃), cloreto de metileno (CH₂Cl₂) e dicloro-1,2-etano(CH₂CH₂Cl₂), utilizado 10 volumes de solvente, sob agitação

contínua por 12 horas. Os resultados em termos de rendimento da extração foram de 27 % para CHCl_3 , 26% para CH_2Cl_2 , e 0% para $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. O P(3HB) obtido possuía uma pureza de 95% e peso molecular de 1.200 kDa (RAMSAY et al., 1994).

2.1.9.3.2 Extração por solvente a quente

Das técnicas propostas para extração e recuperação de P(3HB) de biomassa celular, a que vem se destacando e com maior chance de aplicação industrial são as que utilizam solventes a quente. O número de patentes mundialmente depositadas, utilizando esta técnica são predominantes.

A utilização de solvente a quente na extração de P(3HB) de biomassa, se por um lado favorece o aumento no coeficiente de difusão na extração líquido-sólido, por outro pode conduzir a redução do peso molecular do biopolímero, uma vez que se trata de um material termo-sensível. Normalmente, temperaturas superiores a 40 °C são utilizadas nos processos de extração com solvente, o que pode levar a redução do peso molecular do P(3HB) originalmente presente na célula (RAMSAY et al., 1994).

Os processos de extração comumente propostos consistem, basicamente, em expor a biomassa celular, contendo o biopolímero, seco ou úmido, em contato sob forte agitação com um solvente que o solubiliza, seguindo-se de uma etapa onde o resíduo celular é separado. A solução contendo o biopolímero recebe, então, a adição de um contra solvente, que induz sua precipitação no solvente (DERENZO et al., 1993; MANTELATTO et al. 2008).

Nos processos de extração por solventes orgânicos, frequentemente citados na literatura para extração e recuperação de PHA de biomassa de bactérias são, na grande maioria, hidrocarbonetos parcialmente halogenados tais como o clorofórmio, cloreto de metileno/etanol, cloroetano e cloropropanos com ponto de ebulição na faixa de 65 a 170°C, 1,2-di-cloroetano e 1,2,3-tri-cloropropano, diclorometano e dicloroetano (MANTELATTO et al., 2008; 2009).

Os processos de extração e purificação de biopolímero de biomassa, que utilizam solventes halogenados não são recomendados nos dias de hoje, na medida em que seu emprego exigem instalações de elevado investimento além de serem altamente agressivos ao meio ambiente e à saúde humana (ANDERSON e DAWES, 1990). Um solvente, portanto, para ser candidato a ser utilizado como extrator do biopolímero de biomassa celular deve atender, primeiramente, à condição de não ser agressivo ao meio ambiente. Nessa direção, a patente brasileira, PI 9302312-0 (DERENZO, S. et al., 1993) apresenta um processo de extração de biopolímero de biomassa bacteriana, que utiliza como solventes álcoois de cadeia superior a 3 carbonos ou os acetatos desses derivados. Dá preferência ao álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), ao acetato de amila (ou o éster-amil-acético) e ao óleo fúsel, uma mistura de álcoois superiores obtida como subproduto da fermentação alcoólica e que tem por principal componente o álcool isoamílico. Essa patente se caracteriza, também, por utilizar um único solvente como extrator e purificador, não requerendo a utilização de um contra-solvente. A precipitação do soluto (biopolímero) da solução de PHA é feita através do resfriamento da solução até temperatura próxima a ambiente.

Por serem os biopolímeros termo-sensíveis, isto é, quando submetidos a temperaturas acima de um determinado valor se degradam irreversivelmente, perdendo definitivamente as propriedades que os caracterizam como termoplásticos, a lista de solventes com potencial de serem utilizados industrialmente torna-se ainda mais restrita. O solvente escolhido para extração do biopolímero terá potencial de utilização industrial muito aumentado se for associado a um processo adequado, que possibilite a extração do biopolímero sem promover alterações significativas em seu peso molecular. Os solventes que necessitam ser aquecidos acima de 70°C para solubilizar o biopolímero, podem afetar seu peso molecular em função direta ao tempo de exposição. Quanto maior o tempo de exposição à temperatura, maior será a degradação sofrida. Conforme referenda a literatura, a cinética de degradação do biopolímero, especialmente PHA, obedece a uma reação de ordem zero (BERGER, 1989). Denotando-se a taxa de degradação de seu peso molecular

com o tempo exposto a uma temperatura T como dM_W/dt . A equação que define a taxa de degradação é dada por:

$$(d M_W / dt)_T = k \quad (1)$$

onde:

k: é uma constante para um dado solvente a uma dada temperatura T, $k < 0$.

Assim, se a equação (1) for integrada para um intervalo de tempo 0 a t, tem-se:

$$M_{WT} = k.t + M_{WO} \quad (2)$$

Onde:

M_{WT} : é o peso molecular do biopolímero depois de decorrido o tempo de extração t, para uma dada temperatura T num solvente definido S;

M_{WO} : é o peso molecular do biopolímero contido na biomassa, no tempo $t=0$, antes de ser submetido à extração.

MANTELATTO et al (2009) estudaram a extração de P(3HB) produzido por cepas de *Cupriavidus necator* com 3-meti-1-butanol, a 110 °C chegaram a seguinte equação:

$$M_{WT} = - 9753,81. t + 1.000.000, \quad R^2 = 0,98 \quad (3)$$

Onde:

M_{WT} : é o peso molecular do polihidroxibutirato após a extração em álcool isoamílico a 110°C, em Daltons;

t: é o tempo, em minutos, de exposição do polihidroxibutirato a temperatura de extração de 110°C em álcool isoamílico;

R: é o coeficiente de correlação dos pontos experimentais com a equação de ajuste.

Assim, da equação (3), tem-se que o P(3HB), contendo originalmente um peso molecular de 1.000.0000 Da, e submetido a uma extração em álcool isoamílico a 110°C, resultaria após um tempo de extração de 5 minutos, num peso molecular de 951.230 Da, para 15 minutos de exposição 853.692Da, para

30 minutos de exposição 707.410 Da, para 60 minutos 414.771 Da. e 90 minutos 122.230 Da.

Considerando-se que, além da extração, outras operações como filtração do extrato, evaporação do solvente e secagem são necessárias, à obtenção de um produto puro com boas propriedades mecânicas dependerá intimamente do nível de exposição a que foi submetido o polímero ao longo de todo o processo.

A título de exemplificação, alguns dos solventes mencionados na literatura como solventes de PHA e suas respectivas temperaturas de extração graus Celsius, são apresentados na lista abaixo: butirato de etila (120°C), propionato de propila (118°C), acetato de butila (120°C), propionato de butila (123°C), acetato tetrahidrofurfurílico (121°C), propionato de metila (75°C), normal-valerato de metila (115°C), 1-butanol (116°C), 2-metil-1-butanol (117°C), 3-metil-1-butanol (125°C e 126°C), 1-pentanol (125°C e 126°C), 3-pentanol (115°C), álcool amílico (128°C), 1-hexanol (134°C), etil diacetato glicol (137°C), álcool tetrahidrofurfurílico (117°C), metil-amil-cetona (120°C), meti-isobutil-cetona (115°C), acetofenona (110°C), 1,2-diaminopropano (115°C), alfa-metil-estireno (126°C), dimetil sulfóxido (117°C), propileno carbonato (110°C), 1,2,3-trimetil-benzeno (121°C), dimetilacetamina (90°C) e dimetil-formamida (90°C). Conforme pode se verificar nessa lista de solventes, todos requerem temperaturas relativamente elevadas para extração de PHA. Dessa forma, o tempo de exposição ao solvente, sua maior ou menor agressividade e a eficácia das operações unitárias empregadas na recuperação biopolímero serão determinantes na qualidade do produto final bem como a viabilidade industrial do processo (MANTELATTO et. al. 2008; 2009).

2.1.10 Consumo de energia na produção de plástico convencional e bioplásticos

A indústria química é responsável por boa parte da energia consumida no mundo. Segundo WORREL et al. (2000), nos Estados Unidos somente a indústria química é utilizada por 20% de toda a energia consumida. Os autores

reportam, ainda, que a produção de etileno é a maior em termos de volume de produção da indústria petroquímica e consome cerca de 26 GJ/tonelada de etileno, excluindo-se a matéria-prima. Incluindo-se o peso da matéria-prima e seus co-produtos esse número chega a 67,5 GJ/t. Na indústria do metanol o consumo de energia é de 38,4 GJ/t, de polietileno 9,3 GJ/t, de polipropileno 10,5 GJ/t, de cloreto de polivinila 11,6 GJ/t, de poliestireno 9,3 GJ/t, de amônia 39,8 GJ/t, uréia 2,8 GJ/t e de Cloro 19,2 GJ/t.

Para bioplásticos há pouca informação consistente na literatura. PRADELLA (2006) relata um consumo de energia para produção de bioplástico entre 50 a 80 GJ/t.

2.1.11 Propriedades termomecânicas de biopolímeros

Da mesma forma que os plásticos convencionais, há um conjunto de propriedades termomecânicas dos biopolímeros que devem ser conhecidas para que se defina sua aplicação mais adequada (DUARTE et al., 2004). Dentre essas propriedades pode-se destacar o grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea, curva de distribuição de peso molecular, polidispersão, índice de fluidez, densidade, resistência ao impacto (Izod), entre outras. As técnicas utilizadas são basicamente as seguintes:

- A curva de distribuição de massa molar e polidispersão são determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC).
- Temperatura de degradação inicial (T_i) e máxima (T_{pico}) é determinada por análise termogravimétrica (TGA);
- Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização cristalinidade (T_c), é determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Densidade e índice de fluidez são determinados em plastômetro de extrusão;
- Resistência à tração de ruptura, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade em tração, resistência ao impacto (Izod), resistência ao cisalhamento são determinadas por ensaios mecânicos destrutivos.

2.2 Breve histórico da evolução da produção industrial de P(3HB) no Brasil

Em 1991 o IPT juntamente com USP e Centro de Tecnologia Copersucar (CTC) iniciaram estudos no sentido de desenvolver tecnologia para produção de bioplástico a partir da sacarose de cana-de-açúcar. Esses trabalhos compreenderam estudos de seleção de cepas a partir de solos de canaviais brasileiros (“screening”), desenvolvimento do processo fermentativo para as cepas selecionadas e processo para extração e recuperação de P(3HB). O trabalho inicial culminou com dois pedidos de patentes nacionais, sendo o primeiro referente ao processo geral de produção de PHA a partir de sacarose de cana-de-açúcar, PI 9103116-8 (BUENO et al., 1993) e outro referente especificamente ao processo de extração e purificação, PI 9302312-0 (DERENZO et al., 1993). Em meados de 1994 o IPT transferiu a tecnologia ao CTC, que deu continuidade aos estudos em escala de bancada. Em 1995 o CTC em parceria com a Usina da Pedra, cooperada da Copersucar instalaram a primeira planta piloto para produção de P(3HB) a partir de cana-de-açúcar com capacidade nominal para 10 t/ano. O processo foi concebido para uma escala de produção que permitisse o levantamento de parâmetros de processo para futura ampliação de escala e, ao mesmo tempo, com capacidade para fornecimento de amostras para desenvolvimento de produtos e estudos de propriedades termomecânicas. Os ensaios de fermentação, conduzidos na planta piloto, resultaram num material fermentado contendo uma massa biológica com concentração de células de cerca de 90-100 g/L e uma pureza em termos de P(3HB) de cerca de 55-60% (base seca). O solvente utilizado era o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) principal componente do óleo fúsel, subproduto da produção de etanol. O processo apresentou vários problemas principalmente envolvendo estabilidade operacional, eficiência na recuperação de P(3HB), baixa qualidade do produto em termos de pureza, peso molecular e propriedades mecânicas. Foi então remodelado e aperfeiçoado para uma capacidade nominal de 50 t de P(3HB)/ano, o que levou ao depósito de uma nova patente no ano de 2003, que foi depositado no Brasil e também no

exterior em 2004. Essa tecnologia referente ao processo de extração e purificação de P(3HB) resultou, em 2009, na carta patente Europeia, EP1687436, descrita no anexo III (MANTELATTO et al., 2009).

Através desse novo processo, denominado IAA de 2ª geração, foi possível a produção de P(3HB) com peso molecular superior a 500.000 Da, pureza maior que 99,5 % (base seca) e com propriedades termomecânicas sensivelmente melhoradas. Além da evolução alcançada no processo de extração e purificação, foram obtidos avanços significativos no processo de fermentação. As principais evoluções obtidas podem ser resumidas numa produção de material fermentado com alta concentração celular, média 120 a 150 g/L chegando a picos de concentração de 180 g/L, melhora da produtividade 1kg de P(3HB)/ 3 kg de açúcar e concentração de P(3HB) no material fermentado, e teor de P(3HB) na célula de cerca de 70-78% (base seca). Uma consequência direta dessa evolução foi uma significativa redução nos investimentos, consumo de matéria-prima e insumos, na certificação do produto como renovável, compostável e biodegradável. Apesar dessa significativa evolução havia, ainda, a necessidade de uma grande redução nos investimentos e consumo de insumos e energia. Os principais fatores envolvidos estavam ligados, de uma maneira geral, à baixa solubilidade do P(3HB) no solvente (álcool isoamílico), o que implicava em um elevado consumo de energia (térmica e elétrica), além de um elevado investimento devido à dimensão dos equipamentos necessários. Os estudos tiveram continuidade no sentido de superar os gargalos do processo e em paralelo o desenvolvimento de cepas com capacidade de fermentação a temperaturas mais elevadas, solventes com maior capacidade de solubilização do biopolímero e menor agressividade a cadeia polimérica do P(3HB). Recentemente foi proposta a substituição do álcool isoamílico por propionato de isoamila, que possui uma capacidade de solubilização de P(3HB) bastante superior ao primeiro. Os principais avanços ocorridos por conta da introdução desse novo solvente são objeto do estudo proposto e resultou em outro pedido de patente mundial, descrito no anexo III (MANTELATTO et al., 2008).

2.2.1 Contexto de mercado para a produção de bioplásticos biodegradáveis.

A produção de plásticos biodegradáveis, como é o caso dos PHA's, se por um lado é fortemente defendida, por outro há aqueles que acreditam se tratar de uma mera curiosidade, de pouca aplicação prática. De fato, a motivação desta discussão é que somente o fator biodegradabilidade, embora seja um pré-requisito, não é suficiente para assegurar o sucesso ou fracasso desse produto. Primeiramente o produto deve atender a uma série de outros pré-requisitos, muito bem definidos pela norma alemã DIN V-54900, além de diversas outras normas da ASTM agrupada na ASTM D 6400-99 (NARAYAN e PETTIGREW, 1999). Definem essas normas, quais devem ser os requisitos que um produto deve atender para ser dito biodegradável. Significa dizer que não somente o ataque inicial do material pelo micro-organismo é determinante para definir sua biodegradabilidade, mas também e, principalmente, o impacto desse ao meio ambiente (DE WILDE e BOELEN 1998). Uma vez demonstrada sua biodegradabilidade, suas aplicações devem ser cuidadosamente definidas. Deve o material, também, atender um conjunto de propriedades termoquímicas e mecânicas importantes, similares às encontradas nos plásticos convencionais de petróleo, principalmente resistência ao tempo. Se afinal, o produto deve ser resistente ao tempo, como é o caso das partes externas dos veículos, capas de fios elétricos, tintas protetoras, obras civis, e várias outras, então biodegradabilidade, certamente, deveria ser evitada. Portanto, torna-se evidente que biodegradabilidade, por si só, somente é vantajosa quando esta implícita sua necessidade. Nesse contexto, resinas convencionais mantêm-se insubstituíveis e diferentes procedimentos de disposição final são necessários nos diferentes casos. A menos das aplicações em que possam representar uma vantagem certa, os polímeros biodegradáveis certamente não competem com os plásticos convencionais de maneira significativa. A principal razão, obviamente é a econômica: plásticos baseados em petróleo são produzidos a um custo significativamente menor (BRAUNEGG et al., 1998).

O fechamento da primeira unidade comercial produtora de bioplástico (P(3HB)V), da MONSANTO, denominado BIOPOL evidencia bem o fato. Conquistar um público que esteja disposto a pagar um preço relativamente mais alto por um produto com a conotação ecologicamente correto é uma tarefa um tanto árdua. Como destaca G-Q. CHEN (2010) nas conclusões e perspectivas futuras para bioplásticos “O ponto crítico para produção e aplicação de PHA em larga escala é o custo desse material”.

De fato, o mercado para esse produto é relativamente limitado. A BASF em 1998 estimava que houvesse um mercado potencial na Europa de aproximadamente 200.000 t/ano. A superação das desvantagens por parte do plástico biodegradável em relação ao convencional passa desde a necessidade de redução dos custos de produção, do aumento do valor intrínseco do produto até a mudança com relação ao valor percebido pelo mercado. Aliás, dependendo do mercado que se pretende atingir as escalas de produção podem ser bastante diferenciadas, e o produto pode ter escala de preços completamente distintos. Portanto, a definição do mercado também é um aspecto fundamental, que por sua vez depende intimamente das características intrínsecas do produto. Por exemplo, a utilização desse material em especialidades médicas pode ser uma ótima alternativa para empresas de pequeno a médio porte, pois o alto nível de tecnologia envolvido conduzirá a um produto de alto valor agregado, porém associado a uma demanda bastante limitada. Um fato relevante que pode contribuir para a mudança do atual cenário envolvendo o plástico biodegradável é a mudança que se vem observando com relação à legislação para o meio ambiente. Muitos países, por força da legislação, vêm obrigando a utilização compulsória de quantidade de material biodegradável, por exemplo, em embalagens (sacolas de supermercado) e também têm taxado as embalagens que utilizam o plástico convencional, não biodegradável. Por outro lado, se o mercado alvo para o plástico biodegradável for considerado como o mercado de commodities, e em se mantendo as legislações vigentes, os preços atuais do bioplástico são realmente restritivos. Para se atuar nesse mercado, drástica redução no preço final do produto seria necessária.

Diferentes abordagens têm sido propostas e buscadas para se reduzir a diferença de preço existente entre o plástico biodegradável e o convencional. Algumas vão na direção de se elaborar misturas (blendas) do polímero de plástico biodegradável com materiais de baixo valor agregado como fibras vegetais, amido, derivados de celulose, cargas de carbonato e cloreto de cálcio e até mesmo algumas resinas convencionais. Outras orientam seus esforços na direção da otimização do processo de fermentação (ACKCHERMAN e BABEL, 1998; GROTHE et al. 1999; LEE et al., 1998; NAYLOR e WOOD 1999); utilização de matérias-primas de baixo preço (KIM , 2000), na seleção e melhoramento genético de cepas (SILVA e GOMES 1998; RENNER et al. 1998; VICENTE 1998 a, b), na produção do plástico em vegetais transgênicos (JOHN E KELLER 1996; POIRIER et al. 1995) e finalmente na seção de extração e purificação, “down stream” (BUENO NETO et al. 1993; DERENZO et al. 1993; HAHN et al. 1994; HOLMES e LIM 1984, 1990, MANTELATTO 2003, 2004 e 2008 e G-Q. CHEN, 2010).

Na definição do conceito de plástico biodegradável o fator de maior relevância é o ciclo de vida completo no meio ambiente “do berço até a sepultura” (GERNGROSS 1999, 2000; HEYDE 1998). Se o processo para obtenção de um novo material, por exemplo, na obtenção de certo material biodegradável, coleta e gasta mais energia, de fonte não renovável, que o processo convencional, então a sua vantagem da biodegradabilidade é anulada. À luz dessas considerações, ROSSELL et al. (2002) e NONATO et al. (2001) propuseram um modelo que tornaria viável a produção de PHA's integrando esse à produção de açúcar etanol e bioenergia (gerada a partir de bagaço e palha), permitindo a agregação de valor aos produtos da cana-de-açúcar, e até mesmo para o mercado de commodities. O modelo proposto está representado esquematicamente na figura 9.

2.2.2 Situação da agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil – O ambiente para integração de bioplástico à produção de açúcar, etanol e energia.

ROSSELL et al. (2002) e NONATO et al. (2001) destacam a evolução da indústria sucroalcooleira a partir da década de 1970, quando a forte dependência do Brasil com relação a importação do petróleo, a elevação sistemática dos preços do produto desencadearam graves problemas internos com relação a gasolina. Nesse período, o Brasil implementou um audacioso programa para o uso de etanol como combustível automotivo, denominado “Proálcool”. Esse programa levou a um acentuado crescimento do setor, que passou a construir destilarias anexas para produção de etanol de maneira bastante eficiente.

As usinas hoje, principalmente as localizadas na região centro sul do Brasil, são grandes agroindústrias com elevada capacidade de processamento e caracterizadas pela produção açúcar, etanol hidratado e anidro e mais recentemente bioenergia de biomassa (bagaço e palha). Essas usinas têm em comum a característica de serem autossuficientes na geração de toda energia requerida no processo de produção, seja ela mecânica, elétrica ou térmica. Isso é conseguido através da queima do bagaço e/ou palha da cana onde, somente o bagaço representa cerca de 27% (considerando 50% de umidade) de sua composição. O bagaço é queimado em caldeira de média (21 bar) a alta pressão (45, 60, 100 bar) para produção de vapor, é expandido em turbinas, gerando energia elétrica e mecânica necessária à fabricação de etanol e açúcar e o excedente destinado à cogeração de energia elétrica, que alimenta a rede pública. É empregada na produção de açúcar em várias e sucessivas operações unitárias, como para extração e tratamento do caldo da cana, concentração por evaporação e cristalização. Parte da energia gerada é utilizada durante a fermentação e destilação do etanol anidro e hidratado. É interessante notar que em uma usina equilibrada, o balanço energético é bastante positivo, até mesmo incluindo a produção de etanol (MACEDO e NOGUEIRA 1985; MACEDO e KOLLER 1996). Dessa forma, atualmente

várias usinas vêm adotando sistemas de cogeração tendo em vista o consumo próprio e a exportação de energia elétrica. O potencial de cogeração das usinas em todo o Brasil, segundo a UNICA, pode ser algo em torno de 15.000 MW/ano.

Com relação à sustentabilidade desse agronegócio MACEDO (1996) demonstrou que numa usina padrão as emissões de dióxido de carbono através de efluentes líquidos, sólidos e gasosos estão perfeitamente balanceadas e equilibradas com as necessidades fotossintéticas de CO₂ da cultura de cana. Além do mais a adoção do etanol e suas misturas à gasolina e diesel para uso como combustível reduzirá sensivelmente o nível de emissão de CO₂ na atmosfera. Essa condição também é conseguida graças ao destino dados aos efluentes. No processo de produção, os sólidos remanescentes do tratamento do caldo (torta), ricos em material orgânico, fosfatos, cálcio e magnésio, são após serem compostados aplicados na cultura de cana-de-açúcar como fertilizante. Também a vinhaça resultante da produção de etanol, contendo altos teores de potássio e outros nutrientes minerais e orgânicos, é utilizada no processo de ferti-irrigação da cana. Os efluentes gerados nos processos de lavagem de cana e no processo de produção de açúcar e etanol são conjuntamente com a vinhaça, utilizados no mesmo processo de ferti-irrigação descrito.

Com relação à utilização racional da água as usinas vêm eliminando o sistema de lavagem de cana, adotando sistemas de processamento a seco, e têm investido no melhoramento das eficiências do processo de resfriamento da água (redução de perdas evaporativas), melhorando os sistemas de condensação e produção de vácuo (condensadores evaporativos) e adotando o sistemas de concentração de vinhaça, onde seu volume é reduzido em 20-25 vezes. A maioria das usinas, principalmente na região centro-sul está adotando um sistema fechado de circuito de água, o que também permite a redução na quantidade de água captada. Assim, a disponibilidade de uma fonte de carboidrato (açúcar) a um preço relativamente baixo associado à disponibilidade de energia geradas a partir de fontes renováveis, bagaço e palha, cria um ambiente propício à integração de novas tecnologias que

poderão representar à agregação de valor as commodities convencionais do setor. A seguir é apresentado um modelo de produção integrada de P(3HB), açúcar, etanol e energia.

2.2.3 O modelo de produção integrada de P(3HB), açúcar e etanol e energia.

O modelo de uma planta para produção integrada de um polihidroxibutirato (P(3HB)), ilustrado na figura 9 (NONATO et al. 2001), em uma usina de açúcar e etanol leva em consideração algumas das importantes características da agroindústria açucareira do Brasil: disponibilidade de energia, térmica e elétrica, obtidas de fontes renováveis; efetiva gestão e disposição de resíduos, efluentes e esgotos; disponibilidade de açúcar a um preço relativamente baixo e em grandes quantidades, além de tecnologia para processo de fermentação, e extração, recuperação e purificação do produto em larga escala. A intensiva necessidade de energia térmica e elétrica para produção de P(3HB) é totalmente suprida pela usina, à disposição de resíduos e os efluentes perfeitamente concatenado e compatível com atual gerenciamento dado a esses elementos, e em sintonia com a legislação existente. Os efluentes remanescentes do processo de produção de P(3HB) recebem o mesmo destino dado aos efluentes e rejeitos da usina, sem causar impacto significativo em termos de quantidade e qualidade dos mesmos. Outro fato muito relevante é que o processo utiliza para extração do P(3HB) um solvente renovável e natural, obtido como subproduto da fermentação alcoólica, que é uma etapa crítica ao processo de produção. Esse conjunto de condições torna o processo sustentável e pouco dependente de fontes não renováveis de matérias-primas e energia. Outro fato importante é que se elimina a necessidade de utilização de solventes organoclorados, até então necessário para obtenção de P(3HB) de alta pureza (HAHN et al. 1994).

No anexo IV é apresentada a foto da planta piloto da P(3HB) Industrial S/A instalada na Usina da Pedra em Serranas e em funcionamento desde 1995, como já mencionado no item 2.2.

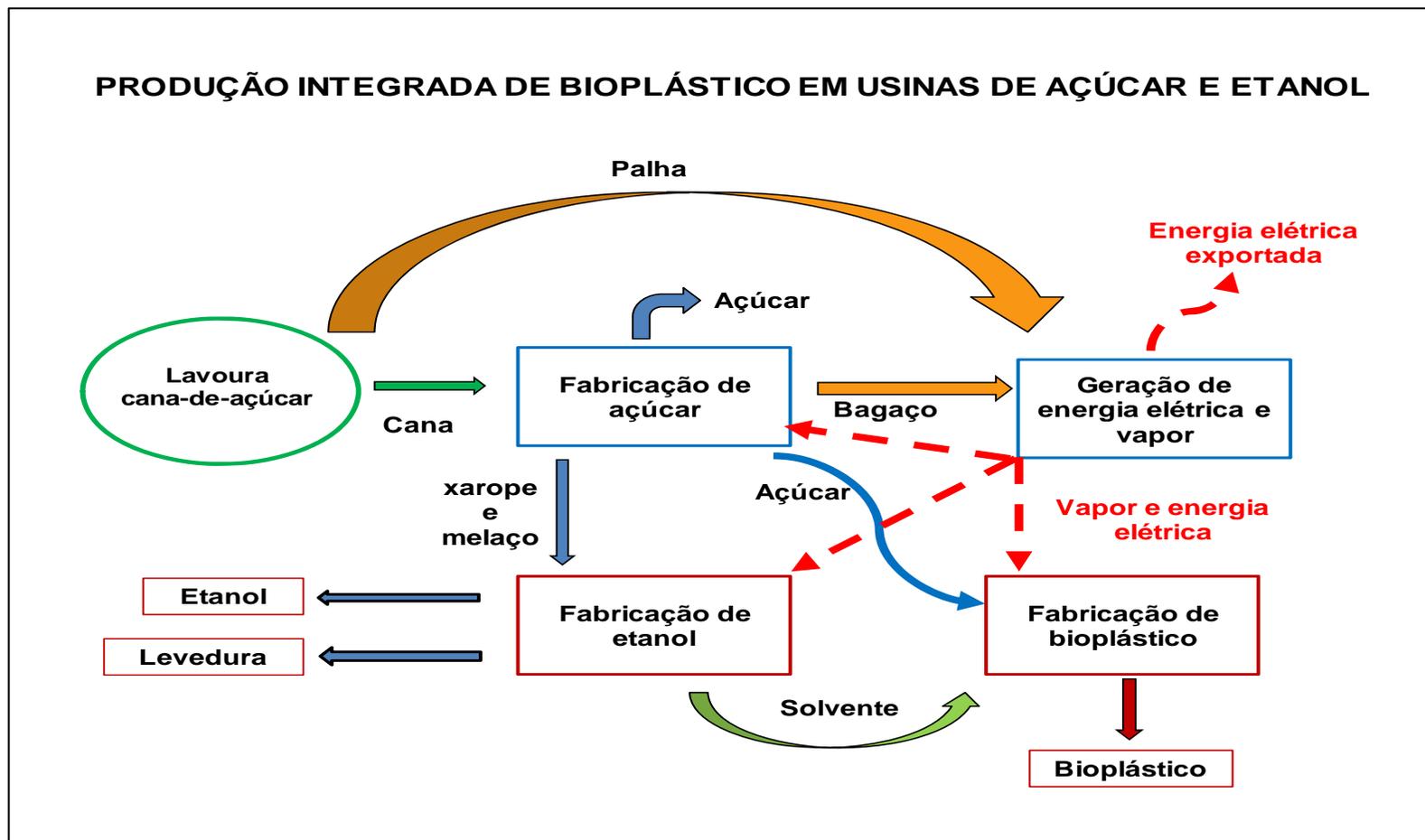


Figura 9: Diagrama de blocos da produção integrada de bioplástico, açúcar e etanol proposto por NONATO et. al (2001).

2.2.4 Otimização e viabilidade do processo

No processo de produção integrada de P(3HB) relatado por NONATO et al. (2001), na fermentação a sacarose é convertida à P(3HB) numa razão de cerca de 3 kg sacarose /kg de P(3HB), representando esse insumo a maior percentagem do custo operacional da planta. Pelo lado da extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) o insumo de maior peso é o vapor e energia envolvido nessas operações. Dessa forma, uma otimização do processo de produção tendo em vista a sua viabilidade industrial deve levar em conta, cepas eficientes na conversão de fontes de açúcar a P(3HB) e de alta produtividade, ao mesmo tempo tornar o consumo de vapor e energia elétrica no processo aceitável quando comparável a tecnologias semelhantes ou competitivas com o processo. A integração energética da unidade produtora de bioplástico com a usina, a minimização na geração de efluentes e a sustentabilidade da planta devem ser encaradas como fatores da mais alta relevância para a viabilização do processo. Também a disponibilidade de fonte renovável de energia e matérias-primas, a baixo custo, são fatores indispensáveis à concretização da rota de produção de biopolímeros verdes (MANTELATTO et al., 2004 e 2006).

2.2.5 Composição e porte dos investimentos.

Em setembro de 2009 teve início a operação em Yowa nos Estados Unidos uma planta produtora de PHA com capacidade nominal de 50.000 t/ano (G-Q. CHEM, 2010). Os investimentos foram realizados por um consórcio entre Metabolix e ADM tradicional produtor de açúcares derivados de milho (glucose, frutose, HFCS entre outros). A empresa tem o nome comercial de MIREL e em seu site (www.metabolix.com) foi anunciado um investimento de cerca de US\$ 200 milhões, ou seja, cerca de US\$ 4.000,00 por tonelada de PHA produzido. Informa ainda que o preço de venda de PHA situa-se na faixa de US\$ 4,96/kg a US\$ 6,10/kg, dependendo do tipo de bioplástico (PHA). G-Q. CHEM (2010) relata um custo estimado de produção para P(3HB-co-5 mol% 3HHx) a partir

de óleo de soja, em uma planta com capacidade de 5.000 t/ano, variando entre US\$ 3,50 a US\$ 4,50 por kg do bioplástico. Em outra planta de igual capacidade à anterior para produção de P(3HB) a partir de glicose estima um custo de produção que varia entre US\$ 3,80 a 4,20 por kg de P(3HB).

Um estudo realizado pela PHBISA (2010) levando em consideração a produção de P(3HB) integrada com a usina produtora de açúcar, etanol e bioenergia aponta que a fermentação é responsável por cerca de 38% dos investimentos, 59,5% o processo de extração, recuperação, purificação e secagem (ERPS) e 2,5% em preparo da planta de bioplástico para integração energética com as utilidades da usina (interligações).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentadas as descrições dos materiais e métodos utilizadas nos estudos realizados.

3.1 Micro-organismo

O micro-organismo utilizado no processo fermentativo foi à cepa de *Cupriavidus necator*, Bicycle-015, que possui alta capacidade de geração de células, em média de 120 a 150 g/L, atingindo picos de 180 g/L e capacidade de acúmulo de P(3HB), em torno de 75-80% intracelular (base seca).

3.2 Fermentado de biomassa Inativado

Na tabela 5 são apresentadas as principais características do processo de fermentação para produção de P(3HB) (NONATO et. al., 2001). Os dados característicos do fermentado de biomassa, termicamente inativado, obtidos na planta piloto e utilizado nas simulações são apresentados nas tabelas 9.1 e 9.3, no item 4.8.2.1.

3.3 Análises para levantamento de dados e monitoramento de processo na planta piloto para produção de P(3HB)

As principais metodologias analíticas utilizadas para monitoramento e levantamento de dados de processo da planta produtora de P(3HB), laboratórios da PHBISA localizado na Usina da Pedra em Serrana- SP, se encontram no anexo I.

Tabela 5: Dados da Fermentação de açúcar invertido para produção de P(3HB), utilizando *Cupriavidus necator*, cepa Biocycle-015 *NONATO et. al (2001)*.

Concentração de Biomassa final da fermentação (base seca)	kg/m ³	150
P(3HB) contido na Biomassa (base seca)	% (peso/peso)	75
P(3HB) recuperado na fermentação	%	98
Produtividade da fermentação	kg/m ³ .h	2,27
Açúcares redutores remanescentes no final fermentação	kg/m ³	5,0
Temperatura da fermentação	°C	32 a 34
pH da fermentação		6,5 a 6,8
Peso molecular do P(3HB) no material fermentado	kDa	800 a 1.200
Relação de conversão de açúcar à P(3HB)	kg açúcar/kg P(3hb)	3,0

3.4 Modelagem do processo e balanços de massa e energia

Para modelagem dos processos envolvendo álcool isoamílico (3-metil-1-Butanol, IAA) e propionato de isoamila (IAP) foram elaborados os fluxogramas representativos dos processos e reproduzidos no simulador Aspen Plus versão 7.1. O estudo compreendeu as operações unitárias envolvidas na extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) para o processo IAP e para o processo IAA. Para os dois casos foram gerados balanços de massa e energia, cálculo de área de troca térmica dos trocadores de calor e condensadores, refeedores e coluna de destilação. Através desse simulador, também, foram calculados as utilidades envolvidas em cada caso. As potências consumidas nos sistemas de agitação e acionamento foram estimadas a partir de valores específicos de potência aplicada por m³ de equipamento existente

na planta piloto. As simulações foram efetuadas considerando todo o processo contínuo, operando para a capacidade máxima dos reatores de extração com propionato de isoamila (IAP). O consumo de insumos e utilidades gastos anualmente foi determinado considerando uma operação contínua, 24h por dia, 330 dias por ano.

3.5 Dimensionamento dos equipamentos para avaliação econômica

O dimensionamento dos equipamentos foi efetuado em parte no simulador Aspen e os demais considerando os dados levantados na planta piloto. No caso da alternativa que utiliza IAA as dimensões dos equipamentos constituinte da extração e purificação tiveram seu tamanho aumentado em relação aos utilizados na alternativa IAP em função da movimentação de solvente, bastante superior ao primeiro caso em decorrência da diferença de solubilidade de P(3HB) nos diferentes solventes.

Os parâmetros básicos utilizados no dimensionamento são citados nos resultados como volume, área de troca térmica, área de filtração, tempo de retenção, potência dos agitadores, sistemas de acionamento e outros.

3.6 Caracterização do P(3HB) final – Propriedades físicas e termomecânicas

A caracterização do produto final seco com relação às propriedades físicas e termomecânicas foram realizadas no laboratório da PHBISA-Engenharia de Materiais (UFSCar) localizado no Campus de São Carlos.

3.7 Análise econômica das alternativas

Para efeito comparativo foram efetuados levantamentos dos investimentos, custos diretos e indiretos, utilidades, materiais, insumos e mão-de-obra envolvidos no processo de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) (ERPS) para os processos que utilizam como solvente o

propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA). Na avaliação econômica foi utilizado o método de fatores de custo, “Cost Evaluation Spreadsheet”, descrita no anexo V (PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003).

3.7.1 Aspectos gerais envolvendo preço final do produto

Embora na análise dos fluxos de caixa de cada alternativa analisada sejam gerados valores de preço mínimo dos produtos, os valores absolutos não serão considerados, mas somente os valores relativos, uma vez que se trata de números gerados a partir de uma planta piloto com pequena capacidade de produção. Especial importância será dada tão somente para os valores relativos, podendo não representar os valores de preços do produto final gerado como referência para o mercado. Para se chegar ao preço mínimo do produto foi considerado o investimento em capital depreciado uniformemente em dez anos e os custos de produção.

3.7.1.1 Custeio do processo produtivo

O custo de produção foi composto a partir dos custos de matérias-primas, mão-de-obra operacional e supervisão, utilidades, manutenção, suprimentos e operação e laboratório.

O custo total do produto foi obtido considerando-se os investimentos em capital, depreciado uniformemente em dez anos, e o custo de produção. O investimento em capital foi obtido a partir da cotação dos principais equipamentos envolvidos na planta piloto para cada alternativa (processo IAA e IAP) e os demais componentes de custo de produção foram baseados em PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003).

As considerações com relação a custos de matérias-primas, insumos e utilidades são detalhados a seguir.

3.7.1.2 Custeio da matéria-prima e insumos e utilidades

Por se tratar de uma análise parcial do processo, foi fixado um custo para a corrente de material fermentado inativado que alimenta as seções analisadas, correspondente ao conteúdo de P(3HB) presente, fixado com uma fração de 50% do valor de mercado em dólar para a biomaterial citado na literatura e corrigido pela inflação norte americana (NONATO et. al, 2001 e ROSSELL et al., 2002). Para efeito da análise comparativa entre a alternativa que utiliza IAA e IAP, foi fixado um preço para a energia elétrica e vapor obtido a partir dos valores pagos para a cogeração de energia, uma vez que considerou-se que a usina será a fornecedora dessas utilidades. Os preços dos demais insumos foram valores médios pagos pela unidade piloto (PHBISA).

Os valores considerados para os insumos e matérias-primas (PHBISA) foram: fermentado inativado US\$ 0,0757/kg, propionato de Isoamila (IAP) US\$ 1,88/kg, H_3PO_4 US\$ 1,25/ kg, polieletrólito US\$ 5,00/kg, auxiliar de filtração: US\$ 1,33/kg; soda US\$ 0,68/kg, leite de cal ($Ca(OH)_2$) US\$ 0,12/kg, ácido sulfúrico (H_2SO_4) US\$ 5,33 e álcool isoamílico US\$ 1,875/kg. Para as utilidades foi considerado: vapor 2,5 bar a US\$ 1,88/t , vapor 10 bar US\$ 7,55/t, ar para instrumentação a US\$ 0,90/100 m³ (PETER, TIMERHAUSS e WEST), energia elétrica cogerada US\$ 60,0/MWh, disposição de resíduo sólido, classe 2, US\$ 12,5/ t, tratamento e disposição de efluentes líquidos US\$ 1,06/m³, água de resfriamento (preço captação a ser cobrado no estado de São Paulo) US\$ 6. 10⁻⁵/m³ e água de processo US\$ 0,27/m³.

3.7.1.3 Custeio de equipamentos

Os principais equipamentos foram cotados no mercado e suas dimensões correspondem aos equipamentos existentes na planta piloto ou ampliados para manter equivalência entre as simulações efetuadas. As principais características são apresentadas nos resultados. Os equipamentos de pequeno porte, correspondendo menos de 20% do custo de capital foram

estimados a partir de metodologia apresentada por PETERS, TIMMERHAUS E WEST (2003) (“Cost Estimator: Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5/e”) e atualizadas pelo índice CEPCI (“Chemical Engineering Plant Cost Index”) publicados na revista Chemical Engineering.

3.7.1.4 Custeio de mão de obra

O valor de mão-de-obra considerada foi um valor médio ponderal envolvendo operadores, supervisores (engenheiros) e analistas da planta piloto levando-se em conta a remuneração/encargos/benefícios e horas dedicadas por mês.

3.7.1.5 Impostos diretos e indiretos

Na análise efetuada foi considerada uma taxa fixa de imposto de 30% uma vez que não está definido o local de sua implantação que, pode inclusive ser no exterior. Também, uma vez que se trata de um estudo comparativo de alternativas, somente os valores relativos são relevantes para os resultados.

3.7.1.6 Taxas de câmbio

Embora o montante de investimento em equipamentos importados considerados no estudo seja relativamente pequeno, considerou-se uma taxa de câmbio para conversão de BRL/USD de 1,6774 e de BRL/EURO de 2,2917 (BCB, 10/09/2011).

3.7.1.7 Capital de giro

Durante o tempo de construção deve ser considerada uma reserva de 89% dos investimentos em equipamento para capital de giro que, na avaliação econômica será considerado como dispendido no tempo zero (PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003). Esse valor já considera a aquisição da carga

de solvente, insumos e estoque mínimo de materiais para início de operação da planta.

3.7.2 Investimento e depreciação

O cálculo do investimento em ativo imobilizado (FCI – “Fixed Capital Investment”) foi baseado no método elaborado por PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003). Embora as cotações dos principais equipamentos reduzam o erro do estudo deve se considerar um erro nos custos entre 15 e 30%. Como se trata de uma comparação de alternativas essa faixa de erro não compromete o resultado do estudo proposto.

A depreciação de bens do ativo imobilizado constituintes das alternativas corresponde à diminuição do valor dos mesmos, resultantes de seu desgaste e uso, ação da natureza e obsolescência normal, no tempo de vida útil da planta. A taxa contábil de depreciação considerada foi de 10% ao ano no período de vida útil das instalações que foi fixada em 10 anos.

3.7.3 Inflação

Na avaliação econômica foi considerada uma inflação média anual de 4,5% que é um valor de meta do Banco Central do Brasil para 2012, 2013 e 2014 (BCB1).

3.7.4 Análise de sensibilidade do preço final do produto em função da escala de produção

A seguir são apresentadas as condições consideradas para estimativa do preço final do produto para as alternativas IAA e IAP e análise de sensibilidade para a alternativa elegida como a melhor do ponto de vista técnico e econômico.

3.7.4.1. Preço final do Produto

Para comparação do custo de produção de P(3HB) para as alternativas IAA e IAP. Planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, e considerando uma inflação de 4,5 % a.a (BCB1, 2011), uma TIR de 15% e um imposto de renda de 30%. Foram considerados os seguintes casos:

Caso1: Sem considerar a depreciação e valor do dinheiro no tempo;

Caso 2: Com depreciação, mas sem considerar o valor do dinheiro no tempo;

Caso 3: Com depreciação, valor do dinheiro no tempo e com fluxo de caixa considerado no final do ano.

3.7.4.2 Análise de sensibilidade da melhor alternativa

Para a alternativa que apresentou vantagem sobre a outra, do ponto de vista técnico e econômico, foram efetuadas as seguintes análises de sensibilidade:

- Variação do preço de produção de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem de P(3HB) (ERPS) - TIR 15% , inflação 4,5% e imposto de renda de 30%.
- Variação do investimento na planta de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB), TIR 15%, inflação 4,5% e imposto de renda de 30%.
- Variação do investimento total na planta de P(3HB) em função do aumento de escala, calculado considerando que investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) correspondem a 59,5% do investimento (PHBISA – item 2.2.4)- Considerando TIR 15%, inflação 4,5% e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) e imposto de renda de 30%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

A seguir são apresentados os resultados do desenvolvimento de tecnologia para produção de polihidroxialcanoatos (PHA's) a partir de cana-de-açúcar para o processo de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB), para os processos IAA e IAP, conforme descritos no diagrama de blocos apresentados nas figuras 10 e 11, respectivamente.

4.2 Descrição do processo de extração, purificação e secagem de PHA da planta piloto utilizando álcool isoamílico (3-metil-1butanol) – 2ª Geração

Como já mencionado anteriormente, a partir dos estudos iniciais, em escala de laboratório e bancada realizados no IPT/Copersucar-CTC, que resultaram na patente brasileira PI 93023123-0 (DERENZO et al. 1993), foi possível se chegar numa primeira versão da planta piloto com capacidade nominal para 10 toneladas de P(3HB) por ano. Em função das dificuldades operacionais e da baixa qualidade do biopolímero obtido, principalmente no que se refere à baixa eficiência global do processo, a pureza do produto (menor que 99%), à alta redução no peso molecular durante o processo de extração e recuperação, à instabilidade operacional, ao exagerado consumo de vapor, entre outras, foram propostas modificações no processo de primeira geração e ao mesmo tempo uma ampliação de escala para 50 t P(3HB) por ano de modo a atender a demanda exigida para o desenvolvimento do produto. A planta modificada foi denominada de processo IAA de 2ª geração que, nesse estudo, será comparada com a alternativa de 3ª geração (processo IAP) apresentada no item 4.3. As operações unitárias envolvidas processo IAA de 2ª geração são descritos a seguir.

Na figura 10 estão representadas as operações unitárias envolvidas na planta de extração, purificação, recuperação e secagem de P(3HB) operando com 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico- IAA) de 2ª Geração. Da mesma forma que na 1ª geração de tecnologia, concluído a etapa de fermentação, o material resultante é submetido a um processo de inativação térmica seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente. O material fermentado inativado é então enviado para o tratamento químico e decantação, onde é diluído, recebe a adição de ácido fosfórico, em seguida é neutralizado com leite de cal, resultando numa suspensão finamente coagulada. A suspensão coagulada recebe a adição de um agente floculante aniônico, que instantaneamente sofre intensa floculação e permanece em processo de decantação para separação do material floculado. O sobrenadante (clarificado) é enviado para tratamento e o lodo de biomassa primário para concentração em uma centrífuga decanter, onde o lodo secundário produzido é armazenado num adensador para ser alimentado no processo de extração. O clarificado segue para o tratamento de efluente ou, eventualmente, para novo tratamento e recirculação do lodo obtido, caso haja excessivo arraste de material celular. No processo de extração o lodo de biomassa é alimentado no reator, juntamente com o solvente (IAA) na forma líquida e vapor de álcool isoamílico, oriundo da seção de retificação de solvente. O extrato bruto resultante do processo de extração contendo P(3HB) dissolvido e resíduo de material celular (“debris”) é filtrado, sendo o extrato filtrado contendo P(3HB) dissolvido enviado para o resfriamento e cristalização de P(3HB), esse material é filtrado (filtros tangenciais) resultando numa pasta que é enviada para purificação e um solvente contendo compostos coloridos que é enviado para seção de retificação. A torta separada no filtro da extração, contendo o material celular residual, é enviada para a recuperação de solvente.

Os vapores de solvente (mistura binária água/IAA) recuperados nos reatores da extração são condensados e seguem para o separador, sendo a fase orgânica (rica em IAA) enviada para a retificação e a fase pesada (rica em água) enviada para a seção de purificação. Após a remoção de solvente da pasta de P(3HB) efluente no filtro tangencial obtém-se o P(3HB) na forma

granulada em suspensão. A suspensão contendo grânulos de P(3HB) é enviada para a separação no filtro de pressão seguindo os grânulos para a seção de secagem. A água separada nos filtros de P(3HB) é parcialmente reciclada para diluição do fermentado e recuperação de solvente da torta do filtro da extração e o restante enviado para a seção de tratamento de efluentes. O produto seco é encaminhado para armazenagem em bags. Os condensados recuperados na purificação recebem o mesmo destino dos condensados recuperados na etapa de extração.

4.3 Descrição do processo de extração, purificação e secagem de P(3HB) da planta piloto utilizando propionato de isoamila (IAP), 3ª geração

Com a implementação do processo de produção de P(3HB) de 2ª geração os parâmetros de qualidade, pureza e propriedades termomecânica foram substancialmente atingidos. No entanto, o processo em questão além de empregar tecnologias de elevado custo, como por exemplo, a filtração em filtro tangencial tubular, envolvia alto consumo de energia (vapor e energia elétrica) e circulação de grandes volumes de solvente. Tais fatores motivaram o desenvolvimento de um novo processo baseado na utilização de um éster de álcool isoamílico como solvente, o propionato de isoamila (IAP). As principais vantagens desse solvente vão desde a maior solubilidade do P(3HB), cerca de 8 a 16 vezes maior (dependendo da temperatura), a menor agressividade do solvente ao biopolímero e também a propriedade do solvente ser, praticamente, imiscível em água (solubilidade em água cerca de 30 vezes menor que para o álcool isoamílico). As operações unitárias envolvidas nesse processo de 3ª geração são descritas a seguir.

Na figura 11 é apresentada a planta de extração e purificação de P(3HB) utilizando como solvente propionato de isoamila (IAP). Esta é a última versão da planta de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB). Passou por inúmeras modificações, principalmente conceituais, resultando numa planta mais simplificada e eficiente com acentuadas reduções no investimento e, principalmente, no consumo de utilidades, com significativos benefícios na

qualidade do produto final, como serão demonstradas nas simulações apresentadas ao longo do texto.

Concluído o processo de fermentação e após o material resultante passar por um processo de inativação térmica e resfriamento a temperatura ambiente, o fermentado inativado obtido é enviado para o tratamento químico e decantação, sendo diluído na proporção aproximada de 1:1 em peso, recebe a adição de ácido fosfórico, em seguida é neutralizado com leite de cal $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, resultando numa suspensão finamente coagulada. A suspensão coagulada recebe a adição de um floculante aniônico que promove intensa floculação sendo, em seguida, submetido à decantação. O sobrenadante (clarificado) é enviado ao tratamento de efluentes e o lodo resultante enviado para concentração na centrifuga decanter. O lodo produzido é armazenado no adensador para ser alimentado na extração. No processo de extração, o lodo de biomassa é alimentado no reator, juntamente com uma corrente de solvente na forma de vapor e outra na forma de líquida, previamente aquecido. O extrato, bruto efluente do processo de extração, contendo P(3HB) dissolvido e resíduo de material celular, em suspensão, é enviado para filtração. No processo de filtração o material celular residual é retido na torta e o extrato filtrado contendo P(3HB) dissolvido é enviado à etapa de purificação. A torta resultante do processo de filtração segue para recuperação de solvente. Os vapores de solvente (mistura binária água/IAP) coletados na extração e recuperação de solvente da torta são condensados e enviados para o separador de fases. A água separada nos filtros de P(3HB) é parcialmente reciclada para diluição do fermentado e remoção de solvente da torta do filtro da extração e o restante enviado para a seção de tratamento de efluentes. O produto seco é encaminhado para armazenagem em bags. Os condensados recuperados na purificação recebem o mesmo destino dos condensados recuperados na etapa de extração.

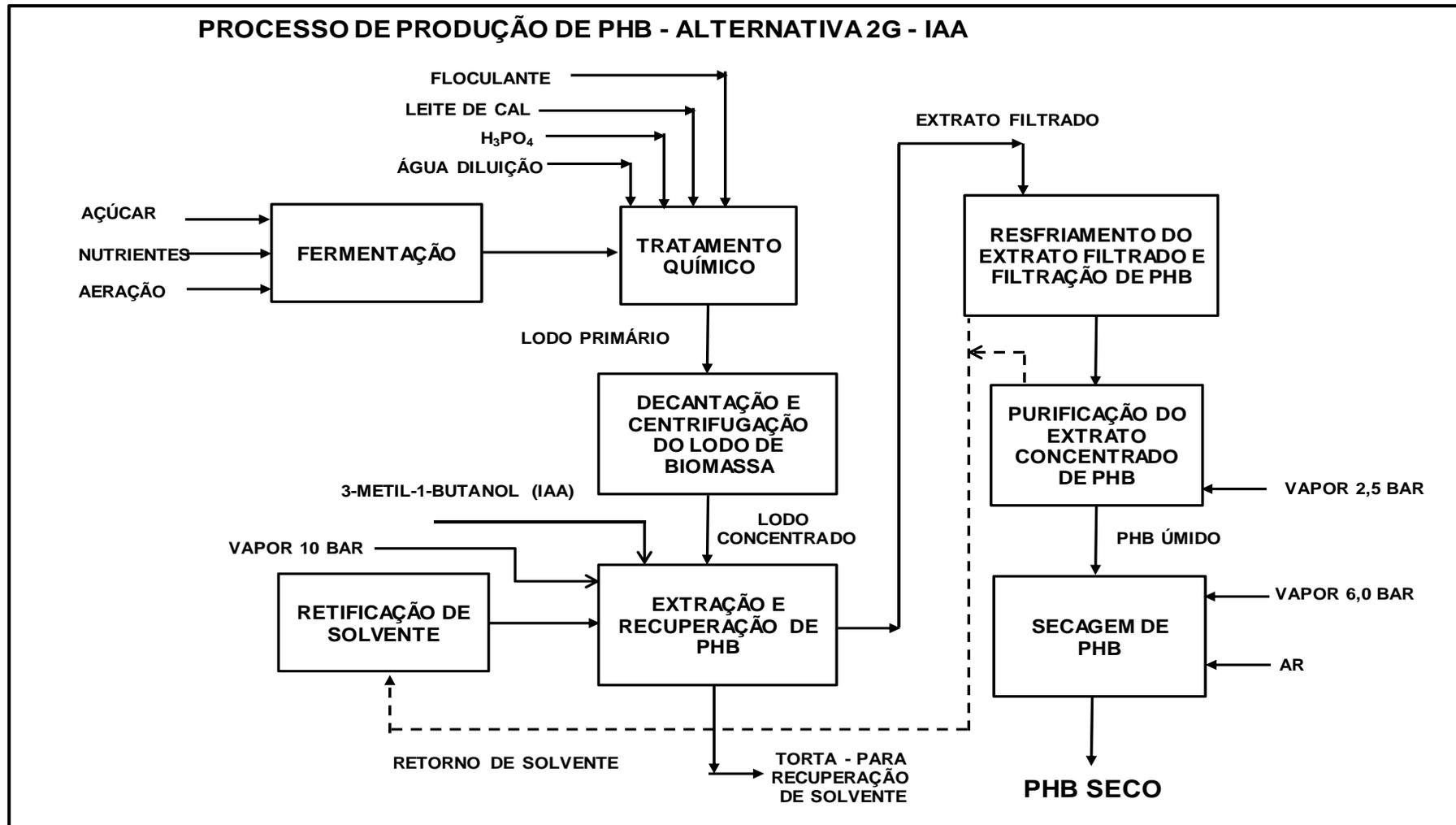


Figura 10: Planta de produção de P(3HB) utilizando 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico - IAA) como solvente – 2ª Geração.

4.4 Solubilidade de P(3HB) em 3-metil-1-butanol (IAA) e propionato de isoamila (IAP)

Para estabelecer os pares de solubilidade de P(3HB) e temperatura para os solventes utilizados foram levantadas, em laboratório, as respectivas curvas de solubilidade utilizando o método politérmico (NÝVLT et al, 2001 e DERENZO, 2003) . Os resultados para o caso de 3-metil-1-butanol (IAA) e para o propionato de isoamila (IAP) são apresentados nas figuras 12 e 13, respectivamente. Esses valores foram utilizados, como base, para definição das temperaturas de operação dos reatores e também para a simulação no programa Aspen Plus V-7.1. O P(3HB) utilizado (fermentação Fe-150) continha um peso molecular médio de 600.000 kDa, umidade menor que 0,05% (peso/peso), uma cristalinidade de 48% e tamanho médio (am) de partícula de 80 mesh.

De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que a solubilidade de P(3HB) em álcool isoamílico (IAA) para a temperatura de 125 °C é de aproximadamente 0,72% enquanto que para o propionato de isoamila (IAP) a 141 °C obtém-se uma dissolução de cerca de 8% (p/p), ou seja, o propionato de isoamila solubiliza 13,3 vezes mais P(3HB) que o álcool isoamílico nas respectivas temperaturas consideradas. Deve-se salientar, entretanto, que para o ponto de maior solubilidade IAP versus temperatura, houve significativa dificuldade de reprodução devido à alta viscosidade da solução e proximidade da zona de saturação, esse ponto apresenta, portanto uma incerteza maior que os demais. No entanto nas operações aqui consideradas o ponto de operação foi definido num ponto bem abaixo desse e para uma concentração abaixo da saturação para a temperatura definida.

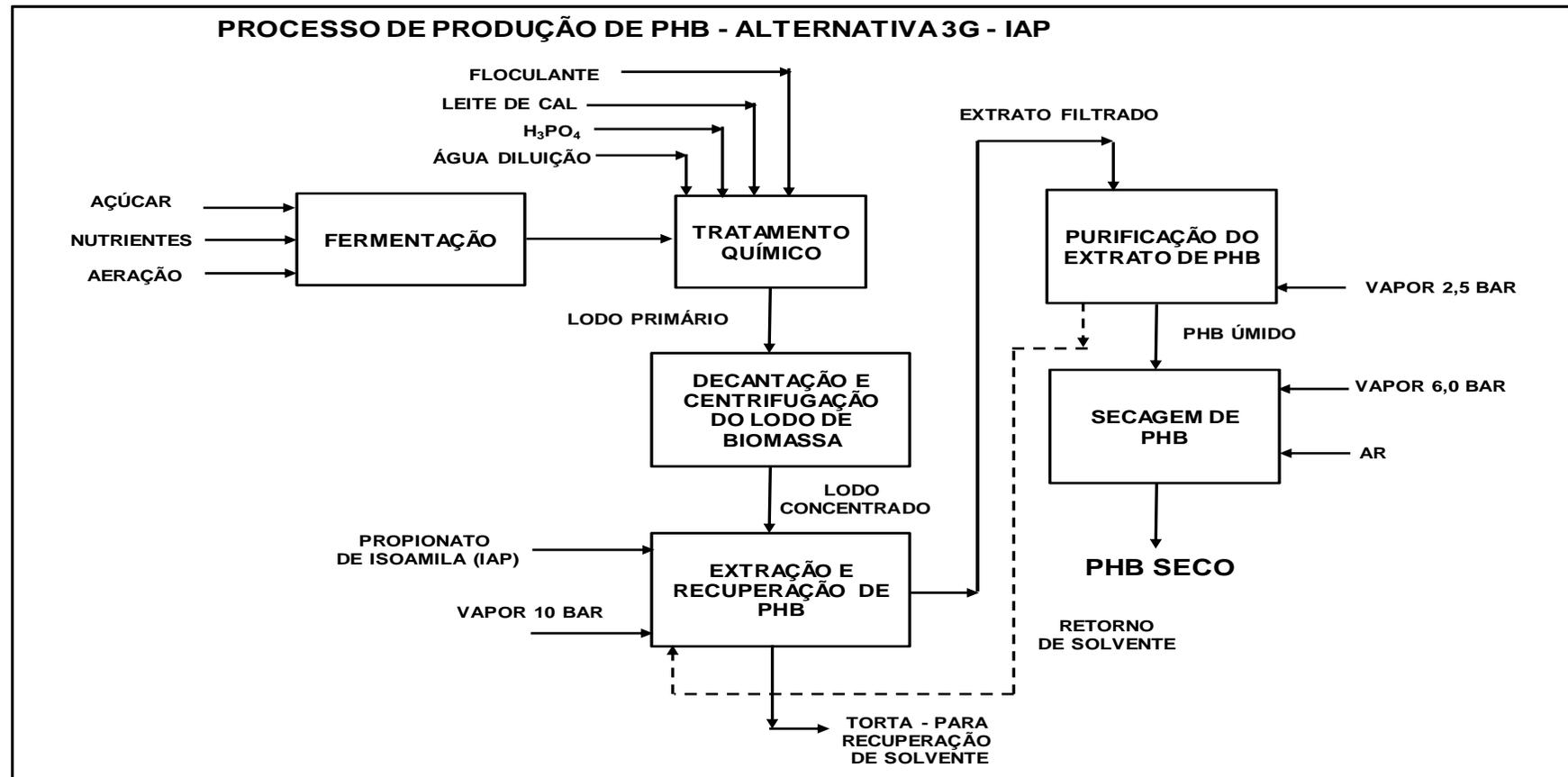


Figura 11: Planta de produção de P(3HB) utilizando como solvente propionato de isoamila – IAP – Planta 3ª geração

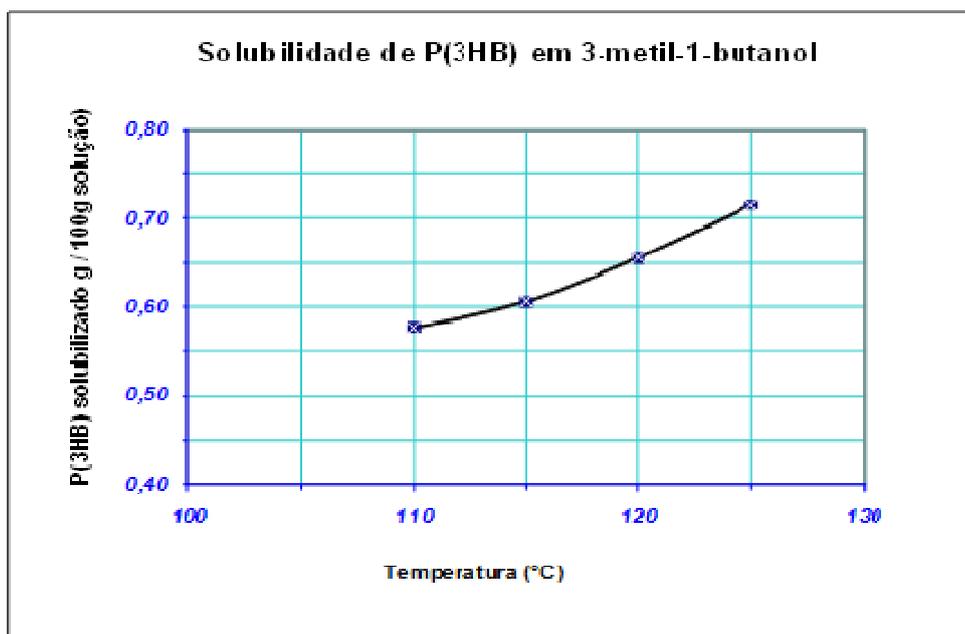


Figura 12: Solubilidade de P(3HB) em 3-metil-1butanol em função da temperatura

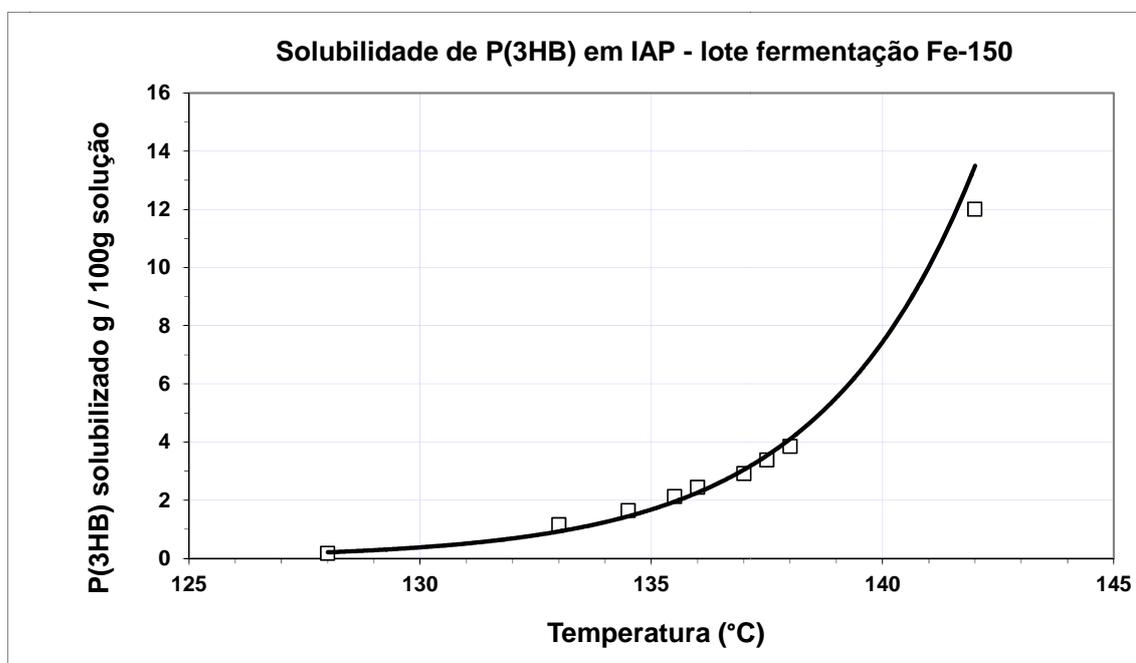


Figura 13: Solubilidade de P(3HB) em propionato de isoamila (IAP) em função da temperatura

Resta saber, porém se as temperaturas mais elevadas para o caso do propionato de isoamila não conduzem a maior degradação do P(3HB) em função do tempo de extração, conforme se discute a seguir.

A seguir é apresentado um estudo preliminar onde são comparadas as taxas de degradação do P(3HB) com o tempo de exposição ao solvente para os dois casos estudados.

4.5 Cinética de perda de peso molecular de P(3HB) no processo de extração de com solvente IAA e IAP

Na tabela 6 são apresentados os resultados de degradação de P(3HB) em propionato de isoamila (IAP) em função do tempo de extração. Na figura 14 são comparadas as curva de degradação de P(3HB) extraído nos diferentes solventes, nas respectivas temperaturas de operação, compreendendo dados de laboratório, para propionato de isoamila (IAP) e curva de degradação em álcool isoamílico (IAA) (MANTELATTO et al, 2003 e 2006). Conforme pode-se notar pela análise da figura 14, a taxa degradação de P(3HB) em função do tempo de exposição no solvente é bem mais acentuada para o álcool isoamílico que para o propionato de isoamila, mesmo estando o primeiro solvente a uma temperatura relativamente menor, 110°C. Dividindo-se a inclinação da curva de um solvente pela inclinação da curva do outro solvente obtém-se um valor de 3,75, ou seja, para o mesmo tempo de exposição ao álcool isoamílico, a 110°C, o P(3HB) degrada 3,75 vezes mais que quando exposto ao propionato de isoamila a 135°. Ficando evidente, portanto, a maior agressividade do álcool isoamílico ao P(3HB) que o propionato de isoamila.

Tabela 6: Perdas de peso molecular de P(3HB) durante o processo de extração e filtração com propionato de isoamila. Teste em laboratório – Fermentação: Fe-137

		PM (Da)			
Lodo		MS (%)			
		PZA (%)			
Teste	Tempo Extração (min)	PM (Da)	PM _{residual} (Da)	Polidispersão	Rendimento (%)
0	0	883562	0	2,36	
1	19	825.480	6,57	1,99	93,27
2	29	821.345	7,04	2,08	95,98
3	39	810.445	8,28	2,09	97,72
4	49	812.134	8,08	2,26	97,68
5	59	730.662	17,30	2,47	97,29
6	69	710.823	19,55	2,45	97,58
7	79	699.123	20,87	2,43	99,71
8	89	660.866	25,20	2,44	98,55
9	99	638.477	27,74	1,977	99,43

PM_P
(3HB)
residua

$$I = ((PM_{P(3HB) \text{ lodo}} - PM_{t \text{ extração}}) / PM_{P(3HB) \text{ lodo}}) \times 100$$

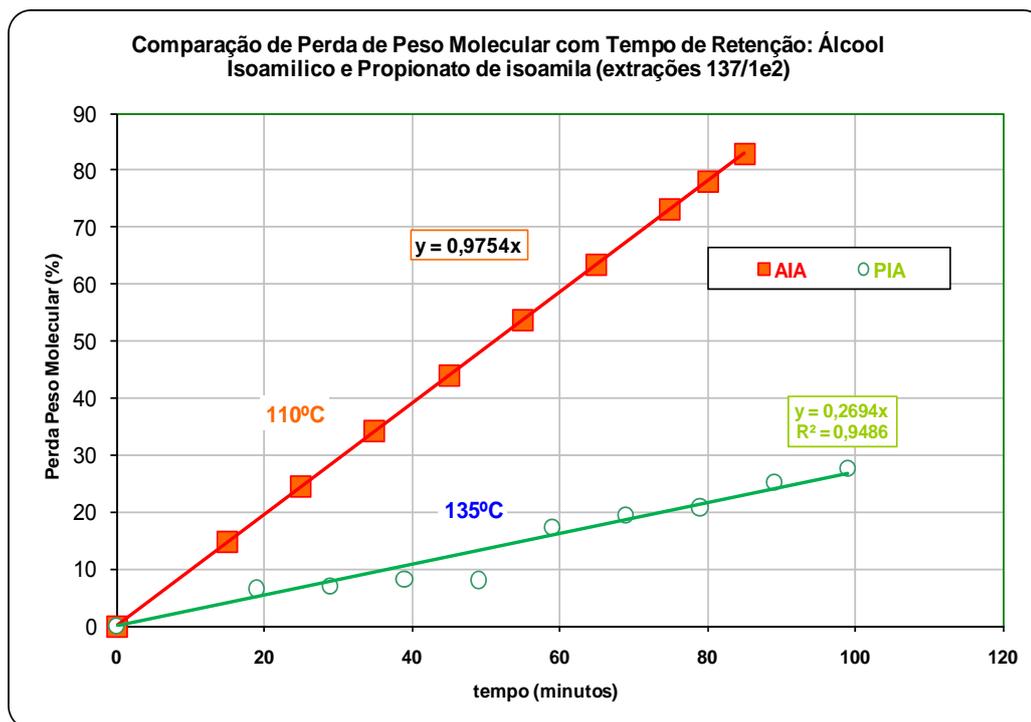


Figura 14: Curva de degradação de P(3HB) em propionato de isoamila (PIA) e 3-metil-1-butanol (AIA- álcool isoamílico) com o tempo de exposição no solvente. Dados de laboratório para IAP comparados com a curva de degradação de P(3HB) apresentada por MANTELATTO et al. (2009).

Os valores de solubilidade de P(3HB) versus temperatura e de degradação de peso molecular em relação ao tempo de exposição ao solvente serviram de base para fixação da temperatura de operação e tempo de exposição nos reatores.

Por último, falta ainda definir quais são os percentuais de extração de P(3HB) (fração de material recuperada) do lodo de biomassa, conseguido com o tempo de exposição ao solvente, nos dois casos.

A seguir são apresentados, a título de exemplo, alguns resultados representativos.

4.6 Fração de P(3HB) recuperado do lodo de biomassa em função do tempo de extração

A título de ilustração são apresentados alguns resultados referentes ao estudo em que foi avaliada a taxa de recuperação de P(3HB) para cada solvente ou combinações dos mesmos, em diferentes condições de temperatura e teor de umidade no lodo de biomassa, para um tempo de exposição de 20 minutos (tempo total de retenção, médio, utilizado nos reatores de extração). Na tabela 7 e figuras 15 e 16 são apresentados esses resultados. De acordo com os resultados apresentados na figura 15 o peso molecular do P(3HB) extraído com propionato de isoamila se mantém preservado em cerca de 80% do seu peso molecular original contra apenas 40% para o P(3HB) extraído com álcool isoamílico, para diferentes teores de umidade. Misturas de solvente, mesmo com baixo teor de isoamílico, por exemplo, 10% conduzem a resultados bem próximos ao obtido com álcool isoamílico puro demonstrando a maior agressividade do solvente ao P(3HB). Verifica-se ainda que teores de umidade de cerca de 70% no lodo de biomassa beneficiam a preservação do peso molecular.

Na figura 16 é ilustrado como varia a eficiência na extração de P(3HB) em função de diferentes teores de umidade no lodo de biomassa para os dois solventes e algumas de suas combinações, para todos os teores de umidade avaliados, para o tempo de exposição fixado em 20 minutos. Nesse caso a mistura de álcool isoamílico e propionato de isoamila, em até 10%, pouco beneficiou a eficiência de recuperação e P(3HB).

Tabela 7: Exemplos de testes de eficiência de extração de P(3HB) em propionato de isoamila (PI), álcool isoamílico (AI) e suas misturas em função do tempo de extração – Testes de laboratório

ITEM	AMOSTRA	DESCRIÇÃO	Símbolo	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE EXTRAÇÃO (min)	UMIDADE LODO (%)	% EXTRAÍDA	PESO MOLECULAR (Da)		
								Original	Extrato	% PM Extrato
1	1	PROPIONATO ISOAMILA	PI-125-3,8	125	40	3,8	59,06	1.095.960	913.087	83,31
2	3	PROPIONATO ISOAMILA	PI-125-30	125	40	30	68,6	1.095.960	913.592	83,36
3	8	PROPIONATO ISOAMILA	PI-125-50	125	40	50	71,3	1.095.960	910.079	83,04
4	2	PROPIONATO ISOAMILA	PI-125-70	125	40	70	59,83	979.745	880.274	89,85
11	12	PROPIONATO ISOAMILA	PI-135-3,8	135	40,00	3,8	77,98	1.095.960	776.191	70,82
12	13	PROPIONATO ISOAMILA	PI-135/125-3,8	135/125	10/30	3,8	75,11	1.095.960	881.892	80,47
13	14	PROPIONATO ISOAMILA	PI-125-50	135	40	50	78,78	1.095.960	762.814	69,60
14	9	PROPIONATO ISOAMILA - TECNOSYN®	PIT-125-3,8	125	40	3,8	57,95	1.095.960	853.113	77,84
5	5	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	AI-110-3,8	110	40	3,8	94,27	1.095.960	441.330	40,27
6	6	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	AI-110-30	110	40	30	91,79	1.095.960	462.343	42,19
8	7	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	AI-110-50	110	40	50	98,51	1.095.960	417.877	38,13
7	4	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	AI-110-70	110	40	70	98,43	979.745	463.637	47,32
9	10	ÁLCOOL ISOAMÍLICO (10%) + PROPIONATO ISOAMILA (90%)	AI(10)PI-125-3,8	125	40	3,8	86,42	1.095.960	583.707	53,26
10	11	ÁLCOOL ISOAMÍLICO (30%) + PROPIONATO ISOAMILA (70%)	AI(30)PI-125-3,8	125	40	3,8	81,5	1.095.960	466.087	42,53

Legenda: Solvente (%)-Temperatura (°C)- Teor de umidade (% p/p), PI: propionato de isoamila, AI: álcool isoamílico, TECNOSYN – solvente adquirido no mercado

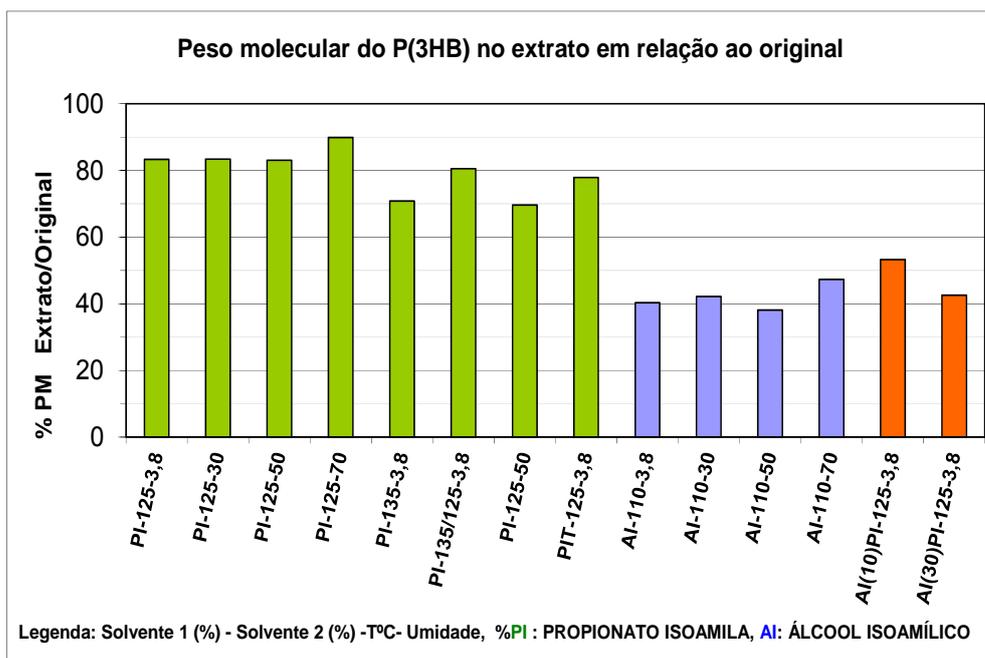


Figura 15: Avaliação da perda de peso molecular de P(3HB) no processo extração e filtração utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), propionato de isoamila e suas misturas

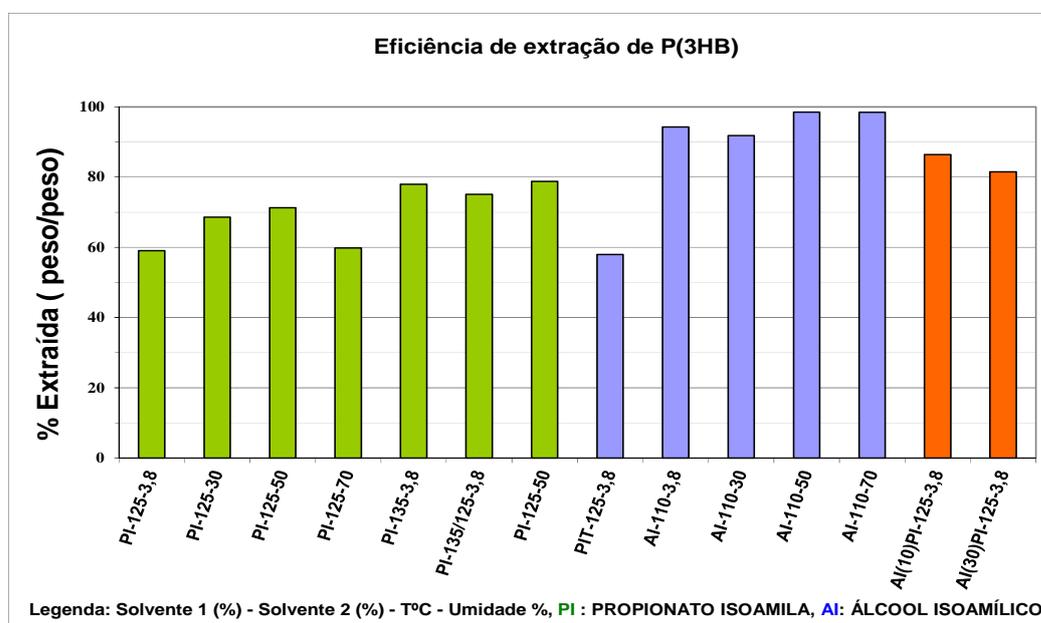


Figura 16: Avaliação da percentagem de P(3HB) extraído no processo extração e filtração utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), propionato de isoamila e suas misturas

Deve se esperar, ainda, que para o processo ser mais facilmente viabilizado valores de recuperação de P(3HB), na fase de extração e filtração de pelo menos 95%. Para se ter uma ideia do mínimo tempo de extração para se obter os melhores rendimentos de recuperação de P(3HB), operando com propionato de isoamila, foi montada a curva representada na figura 17. Nessa estão representados a eficiência de recuperação de P(3HB) versus tempo de exposição do lodo de biomassa a temperatura de extração de 135°C. Conforme pode-se notar na análise da figura 17 as taxas razoáveis de recuperação de P(3HB) em propionato de isoamila, a 135°C, podem ser obtidas a partir de um tempo de extração/filtração na faixa de 35-40 minutos atingindo-se valores de recuperação de P(3HB) superiores a 99%, para tempos acima de 60 minutos. Deve-se ressaltar, ainda, que é de se esperar que operando-se com reatores onde a potência aplicada na agitação situa-se na faixa de 1,0 Hp/ m³ de reator haja uma melhora significativa nas eficiência de recuperação de P(3HB), uma vez que, em laboratório a potência aplicada é bastante reduzida .

Para se avaliar o melhor ponto de operação da extração de P(3HB) do lodo de biomassa, determinado pela mínima degradação do peso molecular de P(3HB) e taxas de recuperação de P(3HB) superiores a 95%, foi montado o gráfico mostrado na figura 18. De acordo com o mesmo, é representada a variação do peso molecular de P(3HB) e taxa de recuperação de P(3HB) versus tempo de exposição ao propionato de isoamila, ficando claro que boas taxas de recuperação de P(3HB), acima de 95%, podem ser obtidas ao mesmo tempo em que a degradação de P(3HB) é pouco significativa. Situam-se esses pontos na faixa de tempos de exposição compreendida entre 25-45 minutos, sendo 45 min, portanto, o teto do tempo de retenção para a operação de extração e filtração do extrato bruto, também, assumidas para o estudo aqui realizado.

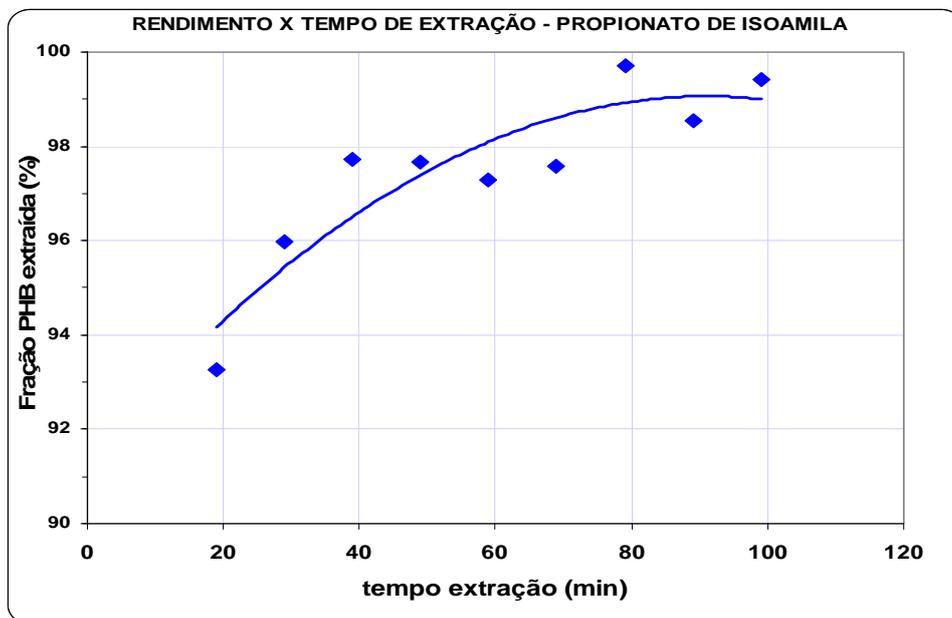


Figura 17: Fração de P(3HB) extraída do lodo de biomassa em função do tempo de extração – Dados da tabela 6.

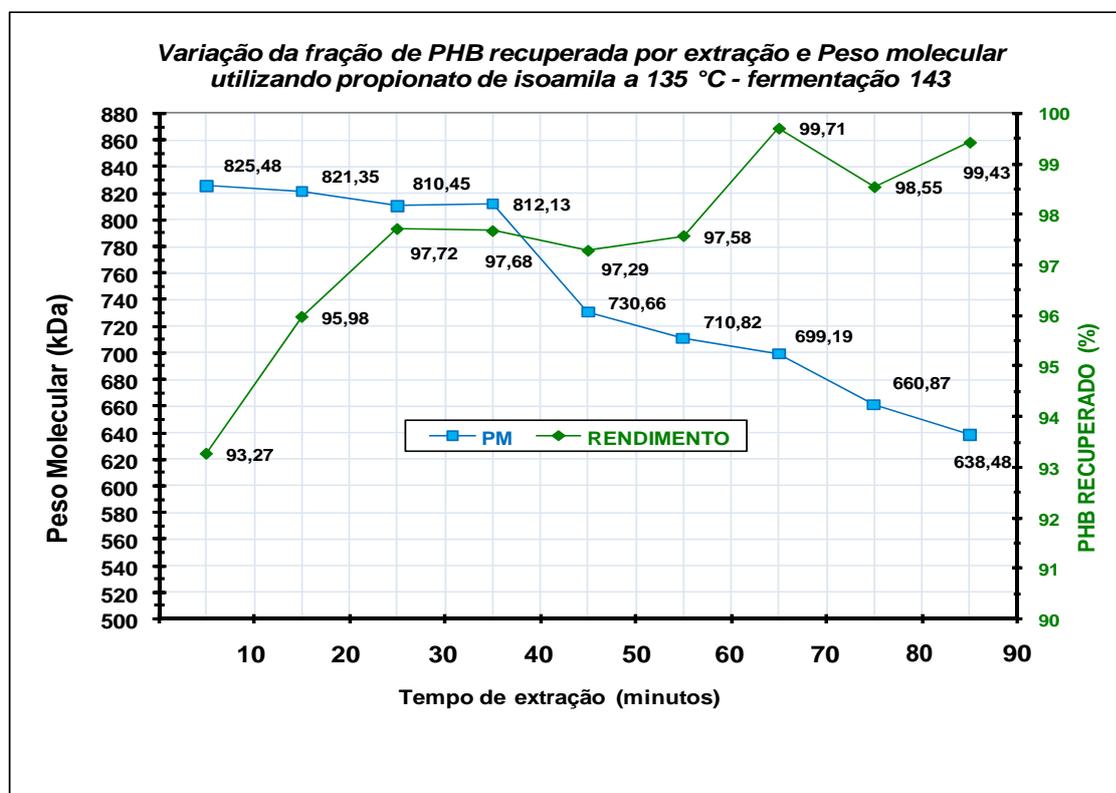


Figura 18: Variação do peso molecular e fração de P(3HB) recuperado em função do tempo de extração com propionato de isoamila

4.7 Características gerais dos solventes de P(3HB), álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) e propionato de isoamila (propionato de 3-metil-1-butanol)

A seguir são descritas outras propriedades importantes envolvendo os solventes utilizados no processo, como a formação de azeótropo heterogêneo com água, com temperatura de ebulição de baixa, na pressão considerada.

4.7.1 Principais características dos solventes puros.

Na tabela 8 são apresentadas as principais características físico-químicas dos solventes utilizados como extrator de P(3HB) nos dois processos avaliados, 3-metil-1-butanol (2ª G, álcool isoamílico, IAA) e propionato de isoamila (3ª G, IAP), respectivamente. As principais características em comuns aos dois solventes são sua baixa solubilidade em água, densidade menor que da água, baixa pressão de vapor e calor de vaporização. As principais consequências dessas propriedades podem ser resumidas em:

- Baixa solubilidade dos solventes em água e densidade menor que a da água o que facilita o processo de separação dos azeótropos heterogêneos (água-solvente) formados nos reatores da extração (vapores efluentes condensados) e na purificação de P(3HB), bem como na recuperação de solvente do resíduo celular da extração (torta do filtro). Também a baixa solubilidade em água conduz a redução das perdas de solvente na fase aquosa dos separadores e redução e eliminação da necessidade de retificação do solvente efluentes dos processos de extração, de purificação e recuperação de solvente.
- Baixos calores de vaporização dos solventes proporcionam redução do consumo de vapor uma vez que uma unidade de vapor de água é suficiente para evaporar diversas unidades dos solventes, variando para mais ou menos em função da pressão de trabalho.

- Ambos solventes são de baixa toxicidade, renováveis e podem ser recuperados do processo de produção de etanol, caso do álcool isoamílico ou sintetizados a partir de seus precursores (esterificação, ácido catalisada, de álcool isoamílico e ácido propiônico).
- Ambos solventes apresentam ponto de ebulição bastante superiores ao da água, o que facilita o processo de separação por destilação;
- Ambos os solventes apresentam calor específico na fase líquida parecidos, o que conduz a consumos de calor semelhantes na troca de calor sensível;

As principais características que distinguem os solventes são:

- O propionato de isoamila é cerca de 30 vezes menos solúvel em água que o álcool isoamílico (ver tabela 8);
- O calor de vaporização do propionato de isoamila é de aproximadamente 1,4 vezes menor que o álcool isoamílico;
- O ponto de ebulição do álcool isoamílico é inferior ao do propionato de isoamila, o que é favorável a um menor consumo de energia, no entanto conduz a um maior consumo de energia no processo de separação ou retificação do solvente e uma menor volatilidade relativa.

4.7.2 Formação de azeótropo heterogêneo entre propionato de isoamila – água e 3-metil-1-butanol – água

A seguir são apresentadas outras características importantes, simuladas no Aspen a partir do pacote NRTL, envolvendo os solventes propionato de isoamila e 3-metil-1-butanol referente à formação de azeótropos heterogêneos com água, com temperatura de ebulição inferior as temperaturas de ebulição dos pares solvente / água na pressão considerada, conforme ilustrado nas figuras 19, 20 e figuras 21 e 22, respectivamente. Dessa maneira pode-se remover água do lodo no primeiro estágio de extração, reatores 1, formando-se um azeótropo heterogêneo a 96,33°C para o sistema IAP/H₂O (figura 19) e a 95,58 °C (figura 21) para o sistema IAA/H₂O, na pressão atmosférica.

Tabela 8: Principais características físico-químicas dos solventes 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) e propionato de isoamila.

Nome Solvente	3-metil-1-butanol	Propionato de isoamila
Sinônimos	álcool isoamílico, 3-metilbutanol, álcool amílico	propionato de 3-metil-1-butanol, isopentil propionato, propanoato de amila
CAS	123-51-3	105-68-0
Fórmula Química	$C_5H_{12}O$	$C_8H_{16}O_2$
Peso Molecular	88,15	144,21
Ponto Fusão	-117°C	-75°C
Ponto de Ebulição	131 a 132°C	160-161°C
Densidade (g/cm ³ a 20°C)	0,809	0,8584
Pressão de Vapor (mm Hg° a 25°C)	2,37	2,40
Solubilidade em água (g/L a 20°C)	25	0,81
Calor de vaporização (kJ/mol)	55,1	39,7
Calor específico do líquido (kJ/mol K)	257,7 (22 a 126°C)	285,2 (20 °C, válido: -68 a 75°C)
Estabilidade	Estável, Inflamável, Incompatível com: forte agente oxidante, ácidos fortes, ácido clorídrico, anidridos ácidos	Estável em condições normais

Uma propriedade importante válida para os dois sistemas é que após a condensação e resfriamento dos vapores efluentes dos reatores, a temperaturas próximas a ambiente há uma separação relativamente fácil entre fases, resultando numa fase rica em solvente, com uma fração mássica de IAP de 0,9925 para o sistema IAP/H₂O (ver figura 25, ponto de mínima Energia Livre de Gibbs) e de 0,9825 para o IAA para o sistema IAA/H₂O (ver figura 26, ponto de mínima Energia Livre de Gibbs). Dessa forma, é possível eliminar a água do lodo de biomassa em contato com o solvente, separar o solvente de forma simples, bastando um resfriamento a temperatura próxima a ambiente, em seguida uma separação, recuperando-se um solvente limpo e praticamente retificado, no caso do IAP.

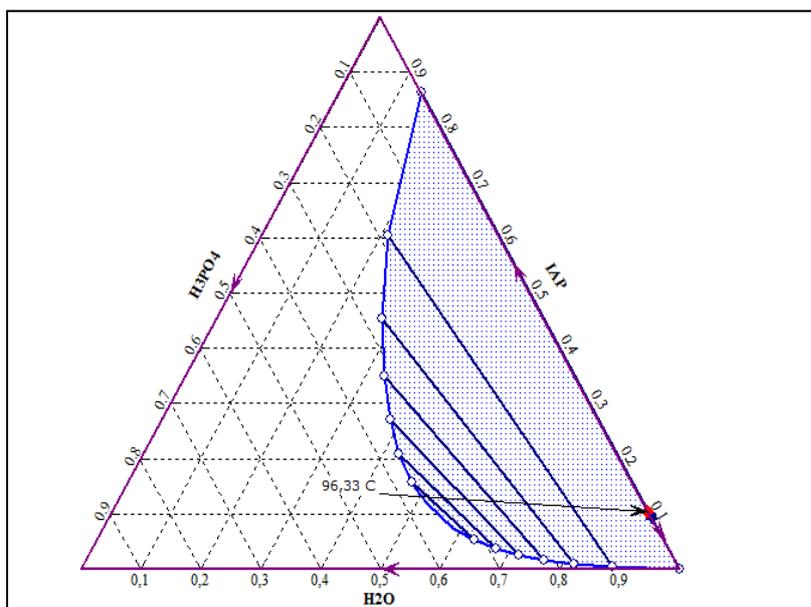


Figura 19: Formação de binário entre propionato de isoamila (IAP) - Diagrama em fração mássica – $P= 1\text{atm}$, Temperatura de ebulição do binário de $96,63^{\circ}\text{C}$

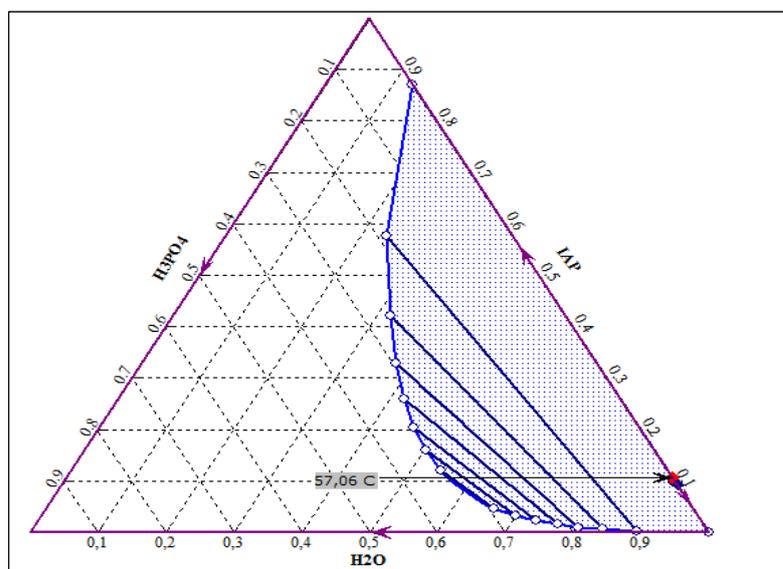


Figura 20: Formação de binário entre propionato de isoamila (IAP) - Diagrama em fração mássica – $P= 0,2 \text{ Bar}$, Temperatura de ebulição do binário de $57,06^{\circ}\text{C}$

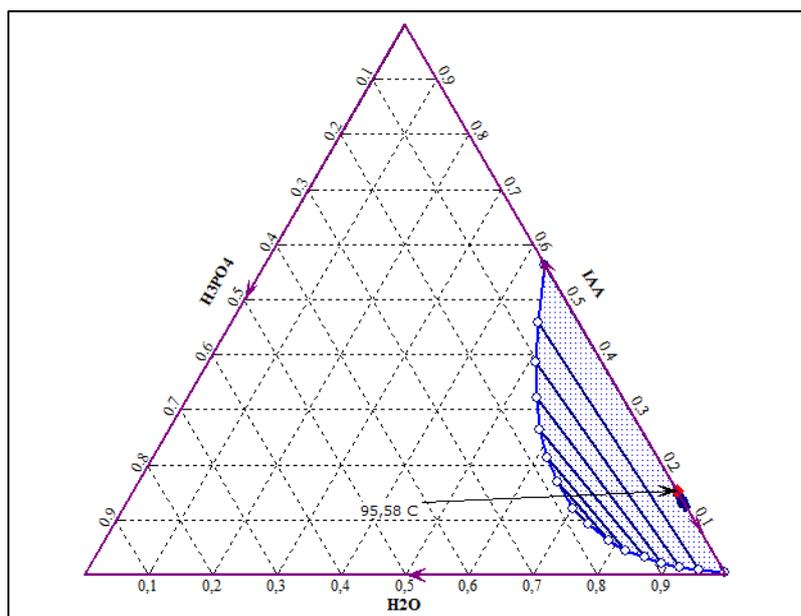


Figura 21: Formação de um azeótropo heterogêneo de 3-metil-1-butanol (IAA) e água - Diagrama em fração mássica – $P= 1 \text{ atm}$, Temperatura de ebulição do binário de $95,58 \text{ }^{\circ}\text{C}$

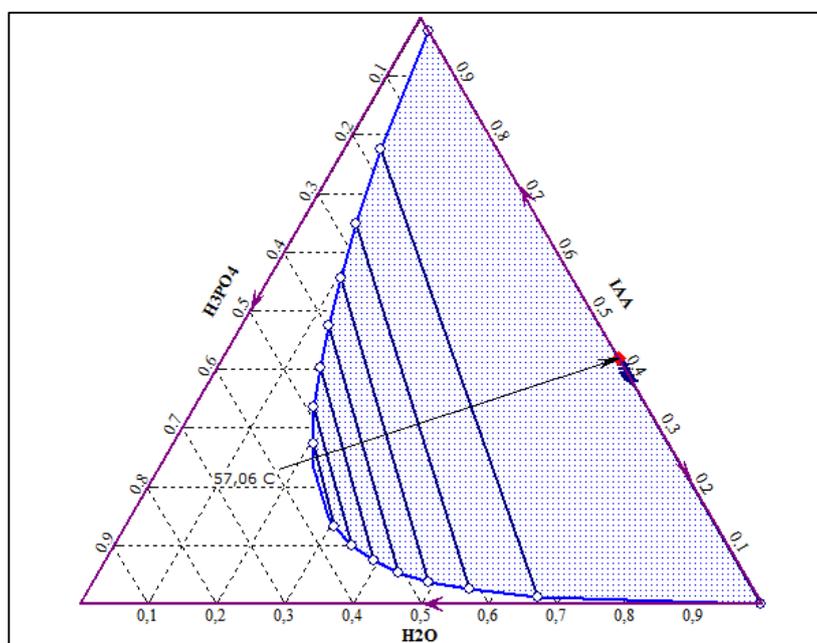


Figura 22: Formação de um azeótropo heterogêneo de 3-metil-1-butanol (IAA) e água - Diagrama em fração mássica – $P= 0,2 \text{ bar}$, Temperatura de ebulição do binário de $57,06 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Na condição de vácuo, em que é realizada a purificação do solvente, pressão de 0,2 bar, a temperatura de formação do azeótropo heterogêneo é de 57,06°C (figura 20) para o sistema IAP/H₂O e de 57,06°C (figura 22) para o sistema IAA/H₂O.

Observa-se, ainda, que não há significativa diferença na composição do azeótropo heterogêneo a pressão atmosférica e a 0,2 bar.

Embora as temperaturas de formação do azeótropos heterogêneos sejam muito próximas, deve-se notar que as frações de solventes constituintes do azeótropo são distintas para os dois sistemas, conforme indicam as figuras 20, 22, 25 e 26. De fato o sistema IAA/H₂O contém aproximadamente quatro vezes mais solvente que o sistema IAP/H₂O.

As figuras 23 e 24 evidenciam a formação de azeótropo heterogêneo para os dois sistemas. O afastamento da curva de equilíbrio em relação a diagonal indica uma facilidade na separação entre o solvente e a água, fator que deve ser benéfico ao processo de separação, provavelmente, proporcionando uma redução no tamanho dos separadores. Também é interessante notar que no ponto de formação do azeótropo heterogêneo onde a Energia Livre de Gibbs é mínima conforme ilustrado nas figuras 25 e figura 26, para os sistema IAP/H₂O e IAA/H₂O, respectivamente.

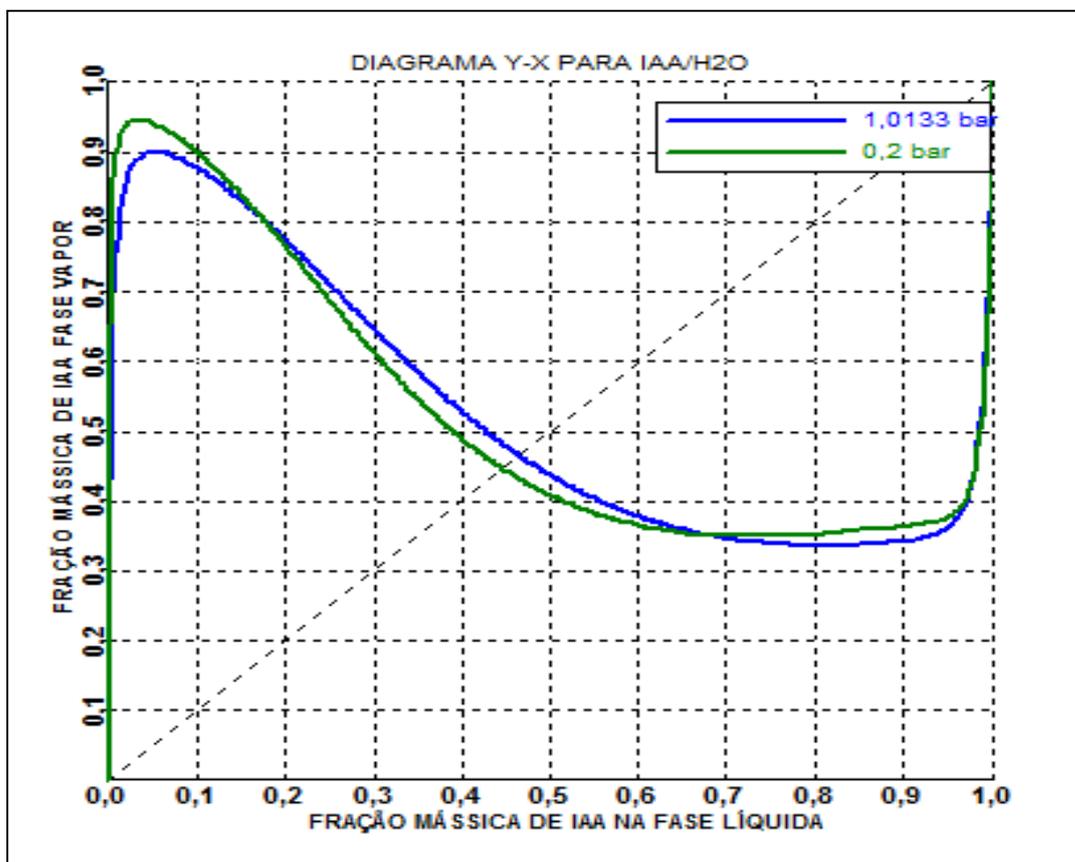


Figura 23: Curva de Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) para o sistema propionato de isoamila para pressão atmosférica (1,0133 bar) e para 0,2 bar, caracterizando a formação de um azeótropo heterogêneo com ponto de ebulição de baixa – Simulado Aspen Plus.

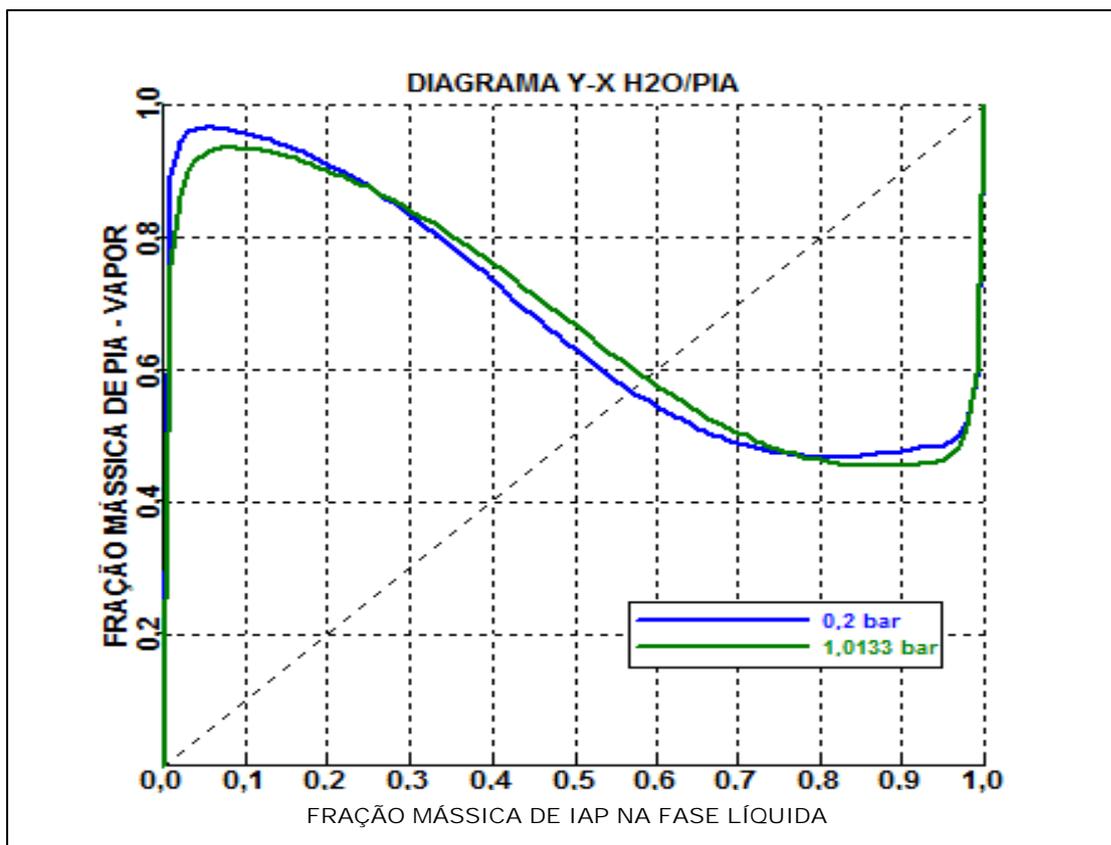


Figura 24: Curva de equilíbrio líquido vapor (ELV) para o sistema álcool isoamílico-H₂O para pressão atmosférica (1,0133 bar) e para 0,2 bar, caracterizando a formação de um azeótropo heterogêneo, com ponto de ebulição de baixa. - Simulado pelo Aspen Plus

A seguir são apresentados os trabalhos de modelagem para os dois sistemas no efetuados no simulador comercial Aspen Plus v.7.1.

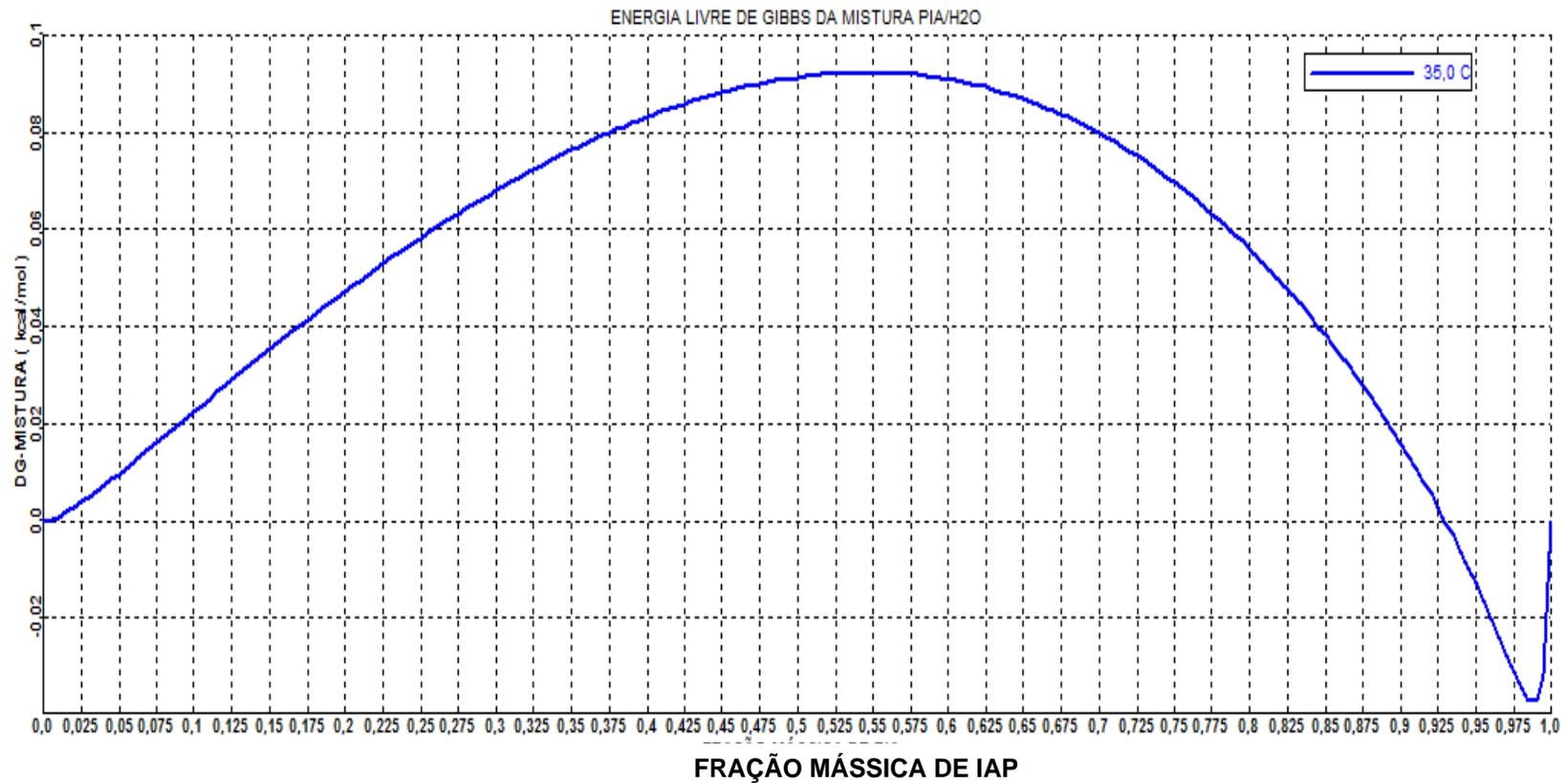


Figura 25: Diagrama da energia livre de Gibbs versus fração mássica de propionato de isoamila para o sistema propionato de isoamila (IAP) – Água na fase líquida a 35°C. Ponto de mínima energia para uma fração mássica de IAP de 0,9925, ponto em que ocorrerá a separação de fases

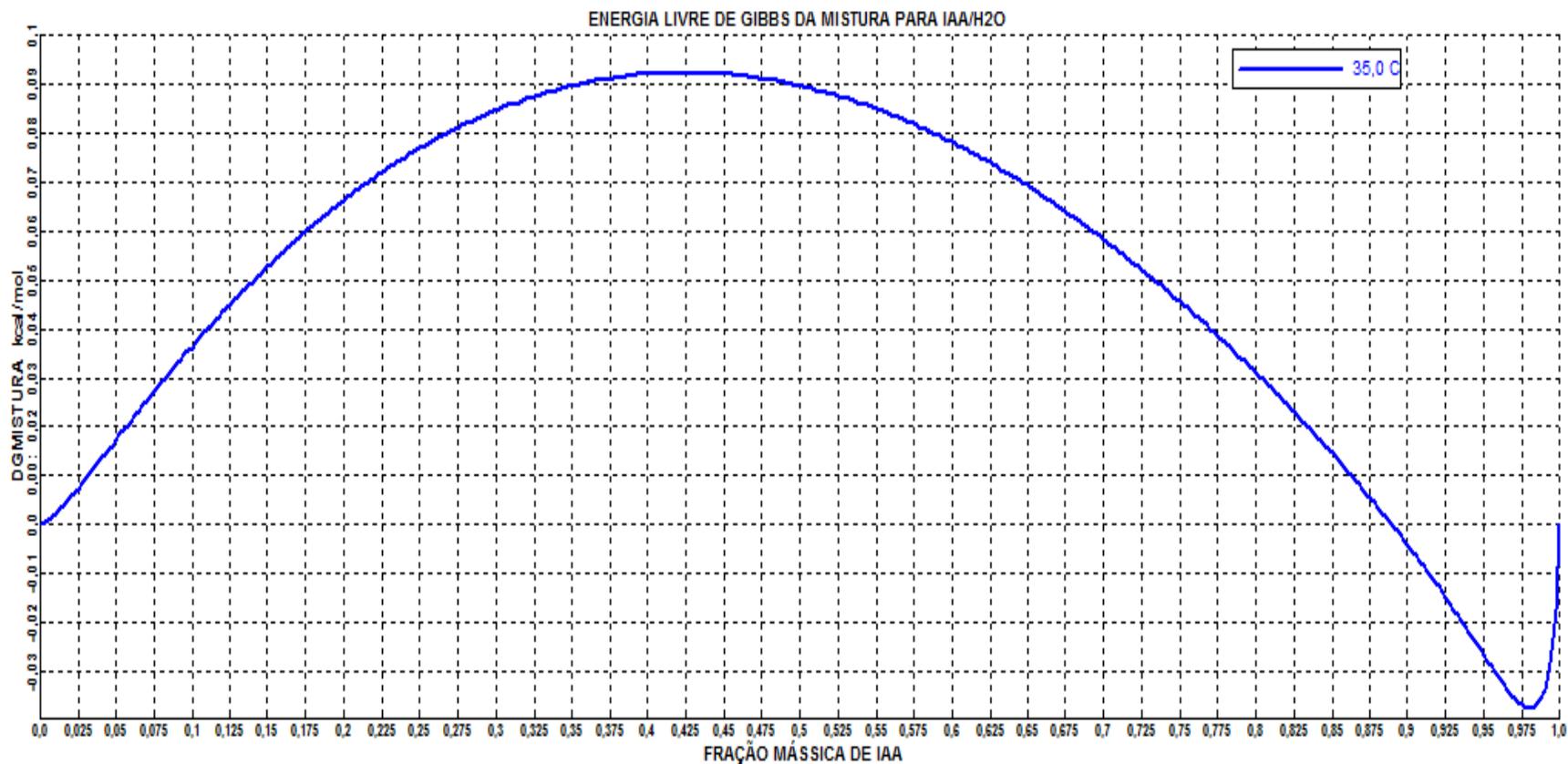


Figura 26: Diagrama da energia livre de Gibbs da mistura versus fração mássica de álcool isoamílico (IAA) para o sistema IAA–H₂O na fase líquida a 35°C. Ponto de mínima energia para uma fração mássica de IAA de 0,9825, ponto em que ocorrerá a separação de fases.

4.8 Simulação do processo de extração, recuperação, purificação de P(3HB) utilizando como solvente propionato de isoamila e 3-metil-1butanol (álcool isoamílico) no software Aspen Plus v.7.1

Com o objetivo de efetuar os balanços de massa e energia na simulação em base Aspen Plus v-7.1, foram modelados os processos de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) para os processos que utilizam como solvente o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) e o propionato de isoamila (propionato de 3-metil-1 butanol), considerando-se as condições a seguir. Para o balanço de massa e energia e análise do investimento foi considerado a capacidade máxima de processamento da planta piloto para o caso do propionato de isoamila (IAP), solvente que apresenta maior solubilidade de P(3HB) e uma planta equivalente para processar a mesma quantidade de P(3HB) utilizando-se 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.

4.8.1 Fluxogramas dos processos

As operações unitárias de referência para a simulação em base Aspen Plus v-7.1 foi à apresentada na figuras 10 para o processo de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) que utiliza 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico, IAA) como solvente (2^a Geração) e figura 11 para o processo que utiliza propionato de isoamila, IAP, como solvente.

Na simulação do processo que utiliza propionato de isoamila como solvente as operações unitárias foram agrupadas em blocos hierárquicos compreendendo o tratamento químico do lodo de biomassa, concentração do lodo de biomassa, extração, purificação e secagem de P(3HB), conforme figura 29. As seções de tratamento químico do fermentado inativado e concentração de lodo são comuns para ambas alternativas e são apresentadas nas figuras 30 e 31. Os fluxogramas detalhados, compreendendo as demais etapas para IAP são apresentadas nas figuras 32, 33 e 39.

Para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico, IAA) como solvente as operações unitárias foram agrupadas nos blocos compreendendo o tratamento químico do lodo de biomassa, concentração do lodo de biomassa, extração, purificação e secagem de P(3HB) e a unidade de retificação do solvente, conforme apresentado na figura 40. Os fluxogramas detalhados correspondentes a cada bloco são apresentados respectivamente nas figuras 30, 31, 39, 41, 42 e 39.

4.8.2 Dados de entrada

Os dados de entrada no simulador Aspen Plus correspondem a valores médios de 10 fermentações processadas na planta piloto e foram utilizadas para o caso do propionato de isoamila e adaptadas para o caso do álcool isoamílico. No caso da planta que utiliza álcool isoamílico as operações tratamento químico e concentração de lodo, vazões e concentração são idênticas ao caso que utiliza o propionato de isoamila como solventes, os demais estágios foram ajustados levando-se em conta as diferentes condições operacionais utilizadas para o álcool isoamílico, que são apontadas a seguir.

4.8.2.1 Dados de processo referentes às operações unitárias compreendendo o tratamento químico, concentração do lodo de biomassa, válida para os dois casos

Os dados a seguir compreendem os valores médios das dez últimas fermentações processadas, fermentações FE-147 a 154, sendo os valores válidos para os dois casos estudados. Na tabela 9.0 são apresentados os dados referentes às características do fermentado inativado alimentado no tratamento químico. As tabelas 9.1 e 9.2 reúnem os dados relativos ao tratamento químico e decantação, respectivamente. Os valores de eficiência de decantação alocados na tabela 9.2 correspondem ao arraste ocorrido na decantação e na centrifuga decanter, uma vez que na planta piloto as duas correntes são misturadas em linha não sendo possível sua análise

individualmente. Para efeitos de simulação essas perdas foram alocadas na decantação, mas de fato decorrem, principalmente, das deficiências operacionais da centrífuga decanter, que é relativamente antiga e apresenta oscilações durante seu ciclo operacional. Cabe comentar que as perdas ocorridas na seção de decantação e centrifugação na planta piloto são relativamente elevadas em relação aos valores otimizados, o que leva a uma eficiência média de 96,96. A eficiência esperada para essas operações unitárias são para valores acima de 99,0%. De fato, calculando-se os valores de eficiência a partir do menor valor de perda na decantação apresentado na tabela 9.2, FE-149 chega-se a valores de 99,05 e para o valor mais elevado de arraste, FE-148 chega-se a valores de eficiência de 94%, confirmando as oscilações da centrífuga decanter, anteriormente mencionadas.

Tabela 9.0: Dados de processo do fermentado inativado, alimentação do tratamento químico.

INATIVADO			
Nº FE	% M.S.	% P(3HB)	P.M. (Da)
145	15,34	67,2	968.302
146	13,48	74,8	855.992
147	14,10	73,5	916.872
148	14,76	77,5	790.579
149	12,92	72,8	1.087.942
150	13,59	73,9	949.250
151	13,94	72,0	827.569
152	13,60	71,4	928.627
153	12,84	67,9	881.491
154	11,94	71,6	810.485
MÉDIA	13,65	72,26	901.711

Tabela 9.1: Dados de processo: clarificados do decantador e centrifuga decanter (CLAR-3) – Válido para os dois casos

CLARIFICADOS		
Nº FE	% M.S.	% P(3HB)
145	1,40	8,4
146	1,77	17,1
147	1,64	2,8
148	1,54	29,8
149	1,48	4,9
150	1,58	13,5
151	1,45	23,9
152	0,95	25,8
153	1,71	20,2
154	1,82	12,3
MÉDIA	1,534	15,87

A tabela 10 apresenta os dados referentes ao lodo de biomassa efluente da centrifuga decanter. Conforme pode se observar há uma queda nos valores de pureza, em termos de P(3HB), observadas entre o fermentado inativado, tabela 9.0, média de 72,26 e no lodo efluente da centrifuga decanter, tabela 10, média de 66%. Esta queda é atribuída, principalmente, a adição de sais (materiais não P(3HB)) incorporados ao lodo de biomassa no tratamento químico. Observa-se, também, uma pequena diferença no peso molecular original, no fermentado inativado, tabela 9.0, de 901.711 Da para 810.276 Da, tabela 10, no lodo de biomassa efluente da centrifuga decanter, uma variação de -2,83%. No entanto, não se pode afirmar, categoricamente, que se trata de degradação do lodo de biomassa, uma vez que essa variação está dentro do erro do método que é da ordem de $\pm 5\%$.

4.8.2.2 Considerações gerais com relação à simulação da planta de extração, recuperação e purificação de P(3HB) no simulador ASPEN PLUS V-7.1

A seguir são apresentadas as considerações gerais efetuadas para a simulação no programa comercial ASPEN PLUS V-7.1 para os processos de extração, recuperação e purificação de P(3HB) utilizando propionato de isoamila (IAP), acrescido da operação de desidratação de solvente para o caso que emprega o álcool isoamílico (IAA).

4.8.2.2.1 Abordagem do simulador ASPEN com relação as propriedades físicas

Basicamente o simulador Aspen manipula três classes de compostos, que são os componentes envolvidos no ELV (equilíbrio líquido-vapor) como é o caso o propionato de isoamila, álcool isoamílico e água e que pertencem ao banco de dados do simulador, isto é, estão compiladas um conjunto completos de propriedade exigidas pelo simulador que permitam os cálculos do flash, coeficientes de atividade, entalpias e outras. Os componentes como CaHPO_4 , Ca(OH)_2 , SiO_2 (auxiliar de filtração), PARA (poliacrilamida) que, normalmente, são sólidos são tratados como convencionais por, também, fazerem parte do banco de dados do simulador, embora o conjunto de propriedades exigidos seja mínimo, podem ser definidos até mesmo por uma fórmula química. Componentes que não fazem parte do banco de dados do Aspen como P(3HB) (aqui tratado como sólido não convencional) e biomassa celular residual (BIOM2) devem ser identificados por atributos definidos pelo usuário, através de dados (densidade, capacidade calorífica e composição de cada elemento constituinte do sólido, em % peso) ou rotinas de cálculo em Fortran e também por fórmula química importadas de programas compatíveis. A seguir são detalhadas as definições dos componentes.

4.8.2.2.2 Mínimo de propriedades físicas requeridas pelo ASPEN.

Dependendo da rotina de cálculo escolhida para a estimativa de propriedades fundamentais de líquidos são necessários pelo menos densidade e entalpia. Nos processos envolvendo evaporação e destilação de um sistema constituinte de um solvente orgânico apolar (propionato de isoamila e 3-metil-1-butanol) e água, à pressões relativamente baixas, a rotina NRTL (“Non Random Two Liquid”) ou UNIQUAC (Universal Quase Chemical) podem ser utilizadas apresentando resultados relativamente bons, conforme recomenda o tutorial de seleção de propriedades do ASPEN (ver anexo II). Essas rotinas, também, permitem a estimativa do coeficiente de atividade de líquidos, Lei de Henry para gases dissolvidos e equação de estados RKS (Redlich-Kwong-Soave) para estimativas de propriedades de componentes em fase líquida e vapor. Também, pode-se utilizar o IG (Ideal Gás – 25 °C), necessitando nesse caso para a fase líquida: a T_c (temperatura crítica), P_c (pressão crítica), entalpia de formação gás ideal, pressão de vapor, capacidade calorífica de gás ideal, calor de vaporização nas condições operacionais definidas e densidade do líquido. Para sólidos convencionais são necessários pelo menos calor de formação, capacidade calorífica e densidade, dados constantes do banco de dados do Aspen. Para o caso de equilíbrio envolvendo eletrólito foi utilizado a rotina ELECNRTL, conforme orienta o tutorial do simulador (ver anexo II).

Na tabela 11 são apresentadas as definições dos componentes no simulador Aspen. A seguir são apresentadas as propriedades incluídas na base de dados do simulador.

Tabela 9.2: Dados do Tratamento químico e decantação do fermentado inativado- Válido para os dois casos

Tratamento Químico e Decantação	unidade	Média
pH ferment. Inativado		5,14
pH ferm.+ H ₃ PO ₄		2,79
pH ferm + Ca(OH) ₂		7,46
massa de fermentado total	kg	15.200
Concentração de sólidos no Fermentado	g/L	136,5
Massa de Biomassa Integral Ferm.	kg	2.075
Pureza PHB no ferm inativado (BS)	%	72,26
Concentração de sólidos no Clarificado Decantador	%(P/P)	1,534
Fração mássica de PHB no Clarificado (BS)		0,1547
Massa de Clarificado Decantador - DF1	kg	19.000
Sólidos totais Clarificado decantado - DF1	kg	68,10
Concentração PHB no clarificado DF1	%(bu)	15,47
Quantidade PHB clarificado no decantador	kg	46,25
Eficiência decantação-sólidos DF-1	%(b.sol)	96,92
Eficiência decantação-PHB DF-1	%(b. PHB)	96,92
massa de água diluição	kg	15.200
massa de lodo gerado	kg	6.500
Vol de H ₃ PO ₄ adicionado	L	85
Densidade H ₃ PO ₄	g/cm ³	1,684
Concentração Mássica H ₃ PO ₄	%(p/p)	85
Quantidade H ₃ PO ₄ adicion.(85%)	kg	50,48
Quantidade H ₃ PO ₄ adicion.(100%)	kg	42,90
Suspensão Ca(OH) ₂ adicionado	L	926
Concentração Suspensão de CaO	g/L	94
Ca(OH) ₂ adicion (100%)	kg	87,04
Quantidade Solução Polielietrólio (0,10% p/p)	kg	2.600
Quantidade Polielietrólio pó	kg	2,6
Quantidade H ₃ PO ₄ no fermentado tratado	ppm	1523
Densidade do lodo	g/cm ³	1,02
Quant Lodo formado	kg	14.138
Fração de lodo formado	%(p/p)	41,50
Quantidade de CaH(PO ₄).2H ₂ O formado (estimativa)	kg	75,30
Quantidade sólidos totais lodo DF1	kg	2.207
Quantidade sólidos totais DF2	kg	2.139
Quantidade PHB lodo DF1	kg	1.453
Pureza (PHB/ST)do lodo DF1	%	67,92
Concentração Sólidos no lodo	%	15,13
Concentração PHB no Lodo	%	10,28

Tabela 10: Características do lodo de biomassa efluente na centrífuga decanter

LODO DECANter			
Nº FE	% M.S.	% P(3HB)	P.M. (Da)
145	35,13	66,3	955.069
146	29,30	67,1	849.181
147	30,63	69,8	803.484
148	32,08	67,2	775.072
149	30,31	65,1	1.076.017
150	34,12	68,8	942.130
151	33,80	67,2	798.218
152	27,21	64,3	917.713
153	30,58	61,7	853.512
154	31,75	62,6	791.705
MÉDIA	31,50	66,0	876.210

Tabela 11: Definição dos componentes no simulador ASPEN PLUS v-7.1

Descrição do Componente	Identificação do Componente	Tipo	Nome do Componente	Fórmula	Estado Normal
Álcool Isoamílico	IAA	Convencional	3-METHYL-1-BUTANOL	C5H12O	líquido
Propionato de Isoamila	IAP	Convencional	ISOAMYL-PROPIONATE	C8H16O2-N3	líquido
Água	H2O	Convencional	WATER	H2O	líquido
Açúcares Redutores	AC.RED	Convencional	DEXTRÓSE	C6H12O6	líquido
Ácido láctico	ACLATICO	Convencional	LACTIC-ACID	C3H6O3-D1	líquido
Ácido fosfórico	H3PO4	Convencional	ORTHOPHOSPHORIC-ACID	H3PO4	líquido
Hidróxido de Cálcio	CA(OH)2	Convencional	CALCIUM-HYDROXIDE	CA(OH)2	Sólido
Polihidroxibutirato-PHB	BIOM-1	Não Convencional			Sólido
Resíduo Celular (debris)	BIOM-2	Sólido			
Furfural	FURFURAL	Convencional	FURFURAL	C5H4O2	líquido
Poliacrilamida (Floculante)	PARA	Sólido	POLY(ACRYLAMIDE)	PARA	Sólido
Auxiliar de Filtração	AUXFIL	Sólido	SILICON-DIOXIDE	SiO2	Sólido
Nitrogênio	N2	Convencional	NITROGEN	N2	Gás
Oxigênio	O2	Convencional	OXYGEN	O2	Gás
Ion Ca ⁺⁺	CA ⁺⁺	Convencional	CA ⁺⁺	CA+2	Aquoso
Ion CaOH ⁺	CAOH ⁺	Convencional	CAOH ⁺	CAOH ⁺	Aquoso
Ion OH ⁻	OH ⁻	Convencional	OH ⁻	OH ⁻	Aquoso
Ion H2PO4 ⁻	H2PO4 ⁻	Convencional	H2PO4 ⁻	H2PO4 ⁻	Aquoso
Ion HPO4 ⁻⁻	HPO4 ⁻⁻	Convencional	HPO4 ⁻⁻	HPO4 ⁻⁻	Aquoso
Ion PO4 ⁻⁻⁻	PO4 ⁻⁻⁻	Convencional	PO4 ⁻⁻⁻	PO4 ⁻⁻⁻	Aquoso
Ion H3O ⁺	H3O ⁺	Convencional	H3O ⁺	H3O ⁺	Aquoso
Sal hidróxido de Cálcio	CALCI(S)	Sólido	CALCIUM-HYDROXIDE	CA(OH)2	Sólido
Sal hidrofosfato de cálcio	SALT1	Sólido	CALCIUM-HYDRO-PHOSPHATE	CAHPO4	Sólido

4.8.2.2.3 BIOM1 (polihidroxibutirato –P(3HB)) – GENANAL

É o biopoliéster contido no interior da célula e presente no fermentado inativado alimentado na planta de extração, recuperação e purificação de P(3HB). A composição da célula, em base seca, foi definida como contendo o biopoliéster e o resíduo celular (“debris” - BIOM2). O P(3HB) foi definido como componente não convencional, que permanece sólido ao longo de todo o processo e jamais estará em solução. O modelo utilizado para representar esse componente foi o GENANAL (General Constituent Analysis), utilizados para componentes não convencionais constituintes de mistura com composição percentual em peso conhecida. Como exemplo, pode-se citar o papel que contém celulose, residuais de lignina, carga e outros. Para definição do sólido não convencional o simulador exige, como mínimo, as propriedades a seguir, que foram fornecidas pelo Laboratório de Materiais mantido pela PHBISA na UFSCar.

- Capacidade calorífica (ENTHGEN): 0,46 kJ/kg.K,
- Densidade (DNSTYGEN) 1.210 kg/m³
- Composição em peso dos elementos, no caso considerado somente constituído de P(3HB), definido como ELEM1=100%. O pacote aceita até 20 componentes com composição em peso conhecida.

DNSTYGEN é um modelo geral que dá a densidade de qualquer componente sólido não convencional. Esse utiliza a fração mássica de cada componente constituinte e a densidade em função da temperatura, definida conforme equação a seguir:

$$\rho_i^s = \frac{1}{\sum_i \frac{w_{ij}}{\rho_{ij}}}$$

$$\rho_{i,j}^s = a_{i,j1} + a_{i,j2}T + a_{i,j3}T^2 + a_{i,j4}T^3$$

Onde:

w_{ij} : é a fração mássica do j-ésimo constituinte no componente i;

ρ_{ij} : é a densidade do j-ésimo constituinte no componente i;

T: temperatura, K;

a_{ij} : são os coeficientes da equação

ENTHGEN é um modelo geral que dá a entalpia específica de qualquer componente não convencional como uma simples média ponderal das frações mássicas das entalpias individuais dos componentes constituintes do elemento não convencional. A entalpia específica de cada constituinte em qualquer temperatura é calculada pela combinação da entalpia específica de formação do sólido com a mudança do calor sensível com a temperatura. As equações utilizadas são apresentadas a seguir.

$$h_i^s = \sum_j w_{ij} h_{ij}^s$$

$$h_{ij}^s = \Delta_f h_j^s + \int_{298.15}^T C_{p,j}^s dT$$

$$C_{p,j}^s = a_{i,j1} + a_{i,j2}T + a_{i,j3}T^2 + a_{i,j4}T^3$$

Onde:

w_{ij} : é a fração mássica do j-ésimo constituinte no componente i;

h_{is} : é a entalpia específica do j-ésimo constituinte no componente i;

$\Delta_f h_j^s$: é a entalpia específica de formação do constituinte j;

C_p^s : é a capacidade calorífica do j-ésimo constituinte no componente i;

T: é a temperatura, K.

4.8.2.2.4 BIOM2

Foi considerado o material celular remanescente, subtraindo-se o biopoliéster P(3HB) (BIOM1), que, também permanece sólido ao longo de todo o processo e jamais estará em solução. Foram considerados os dados fornecidos para massa celular apresentado por PUTSCHE and WOOLEY (1996).

Fórmula geral da massa celular (levedura): $\text{CH}_{1,64}\text{N}_{0,23}\text{O}_{0,39}\text{S}_{0,0035}$

- Peso molecular: 23,238
- Entalpia de formação: $9,71133 \cdot 10^7$ kJ/mol
- Capacidade calorífica: $3,591 \cdot 10^4$ J/kmol.K

4.8.2.2.5 AUX (Auxiliar de filtração)

O auxiliar de filtração é uma terra diatomácea, denominada comercialmente de HIFLOW SUPERCELL. É, basicamente, constituída de óxido de silício, SiO_2 (mais que 98% em peso). Foi considerado como um componente convencional que permanece no estado sólido ao longo de todo o processo.

4.8.2.2.6 Açúcares redutores (dextrose)

É a dextrose dissolvida remanescente da fermentação, presente em frações muito pequenas, fração mássica de 0,003. Sempre considerada no estado líquido em solução, e as propriedades estimadas pelo banco de dados corporativo do Aspen APV-71. No processo, foi considerada sua degradação a ácido láctico em condição de alcalinidade, mais especificamente na calagem. (HONNIG, 1963).

4.8.2.2.7 Ácido láctico

Formado da degradação de açúcares redutores em meio básico (HONNIG, 1963) durante o processo de tratamento químico do lodo de biomassa (calagem). É considerada a degradação da glucose residual remanescente no fermentado inativado, presente em quantidade muito pequena, fração mássica no fermentado em torno de 0,0006. As propriedades foram estimadas pelo banco de dados corporativo do Aspen APV-71. Na figura 27 é ilustrado o mecanismo de degradação de açúcares redutores a ácido láctico.

4.8.2.2.8 Hidroximetilfurfural (HMF)

Formado da degradação de açúcares redutores em meio ácido (HONIG, 1963) durante o processo de inversão e esterilização da sacarose presente no mosto utilizado no processo de fermentação. É, portanto, residual do estágio de fermentação. As propriedades estimadas pelo banco de dados corporativo do Aspen APV-71 considerando-o com propriedades muito parecidas ao furfural. Remanescente no lodo de biomassa em quantidades muito pequenas, fração mássica de 0,0006. Na figura 28 é mostrado o mecanismo de degradação de açúcares redutores a hidroximetilfurfural.(HMF).

4.9.2.2.9 Ácido fosfórico (H_3PO_4)

É adicionado ao fermentado inativado diluído para efetuar o tratamento químico e obter a coagulação do material após reação com o leite de cal, $Ca(OH)_2$. Sempre considerado no estado líquido em solução, e as propriedades estimadas pelo banco de dados corporativo do Aspen APV-71, ELECNRTL. O ácido fosfórico utilizado é o comercial padrão alimentício contendo 85% do ácido.

4.8.2.2.10 Leite de cal [Ca (OH)₂]

É adicionado ao fermentado inativado diluído, previamente acidificado com H₃PO₄, para efetuar o tratamento químico e obter a coagulação do material após reação com o leite de cal, Ca(OH)₂. Foi considerado como componente convencional e as propriedades estimadas pelo banco de dados corporativo do Aspen APV-71, o pacote utilizado foi ELECNRTL. O leite de cal utilizado é preparado a partir da cal comercial à uma fração de 94 g por litro de suspensão.

4.8.2.2.11 Floculante- poliacrilamida (PARA)

É adicionado ao material coagulado resultante do tratamento com H₃PO₄ e com o leite de cal, Ca(OH)₂, para provocar a floculação e posterior decantação. Foi considerado sempre sólido através de todo o processo não estando nunca presente em solução. Poliacrilamida é um polímero constituído da repetição do monômero acrilamida, também presente no banco de dados do Aspen Plus v-7.1.

4.9 Fluxogramas das simulações de processo no Aspen Plus 7.1.

As operações unitárias envolvidas no processo de extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) para o processo utilizando álcool isoamílico IAA e propionato de isoamila, configuradas no simulador Aspen Plus são apresentadas a seguir.

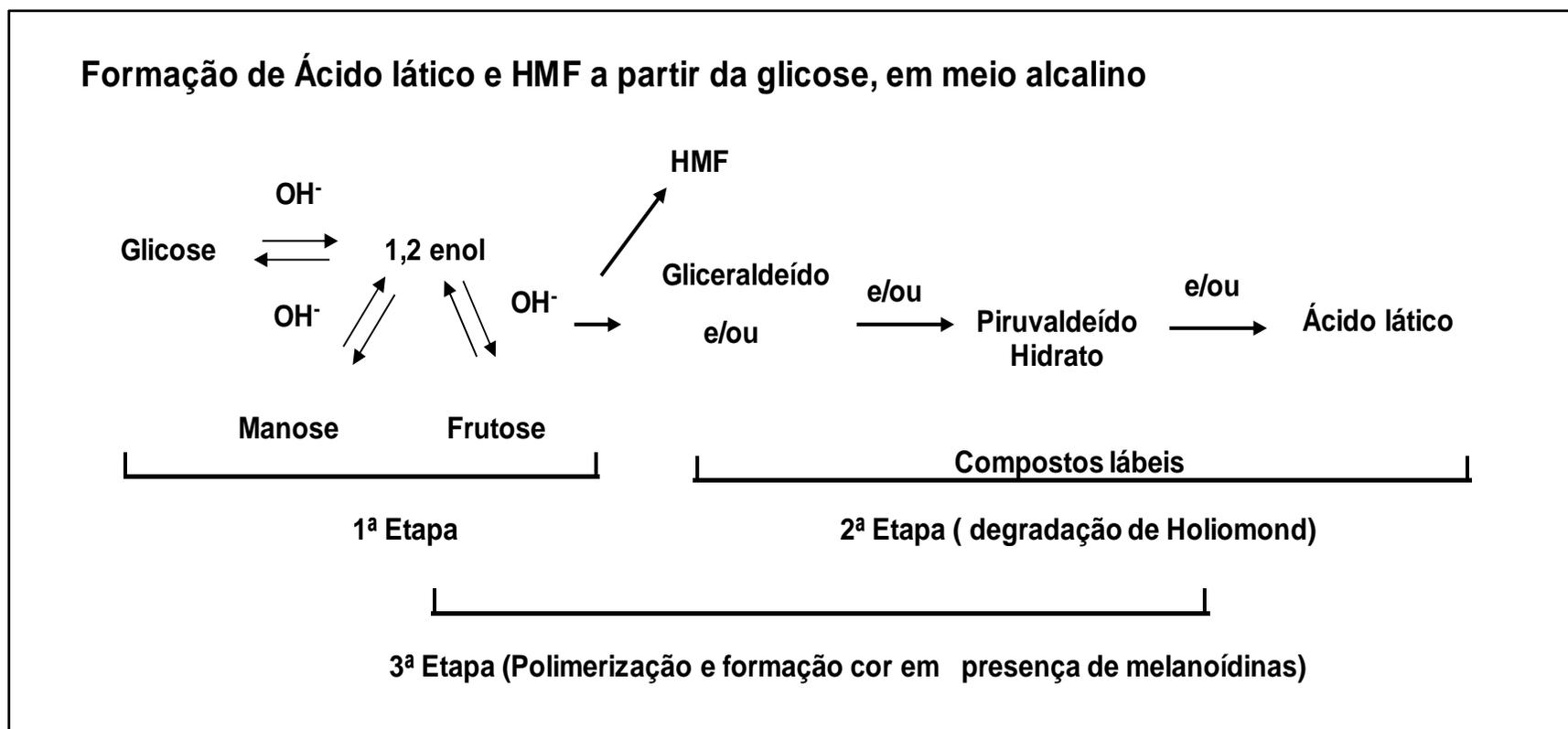


Figura 27: Degradação de açúcar redutor residual presente no lodo de biomassa a ácido láctico.

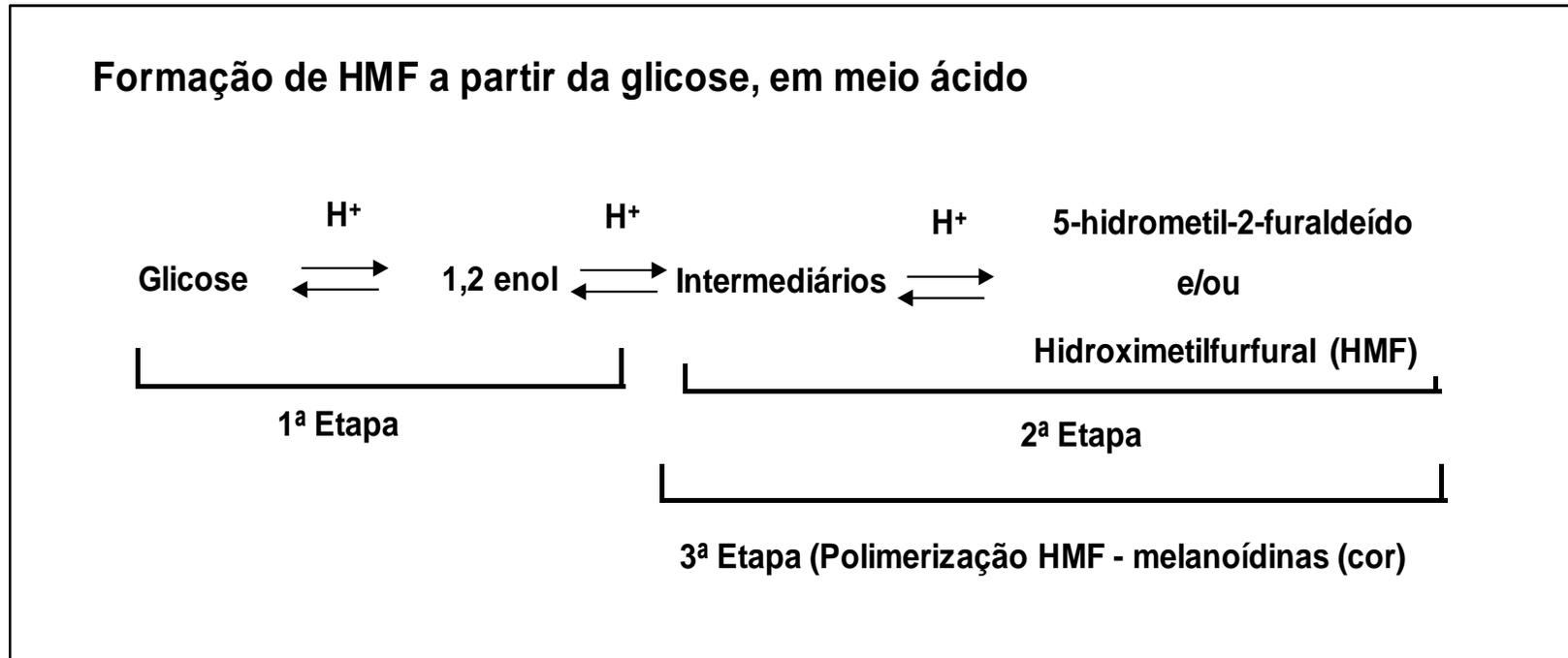


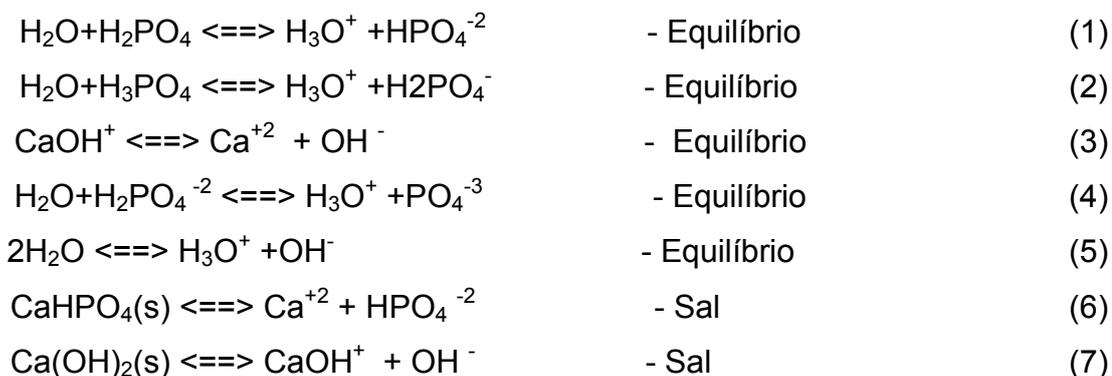
Figura 28: Degradação de açúcar redutor presente do mosto da fermentação a hidroximetilfurfural (HMF) e remanescente no lodo de biomassa alimentado na extração.

4.9.1 Fluxograma do processo para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente

As operações unitárias envolvendo o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) como solvente foram organizadas por blocos hierárquicos agrupando as operações afins conforme na figura 29. Os blocos foram divididos em tratamento químico, concentração de lodo, extração, purificação e secagem de P(3HB). O conteúdo de cada um dos blocos é detalhado nos descritivos a seguir.

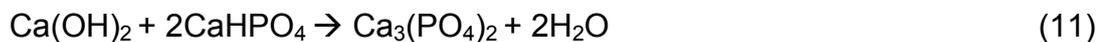
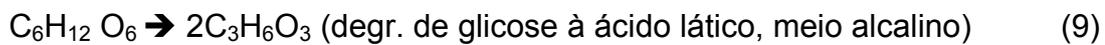
4.9.1.1 Fluxograma do processo para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente - Tratamento químico do fermentado inativado

O material resultante da fermentação e inativação enzimática é considerado como corrente independente alimentando as etapas envolvidas nas etapas corrente abaixo. Na figura 30 são apresentadas as operações unitárias envolvidas no tratamento do material fermentado inativado. O fermentado inativado (FER-IN0) recebe a adição de água no diluidor (FER-DIL) e em seguida a adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e leite de cal (CAL-1). O material coagulado recebe em seguida a adição de um agente floculante (SOL-FLOC) a base de poliacrilamida (PARA) e é encaminhado para a seção de concentração do lodo (figura 31). As espécies geradas e reações consideradas, pelo método ELECNRTL, nessa etapa foram:





OH-



Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos no balanço de massa e energia para a etapa de tratamento químico do fermentado inativado.

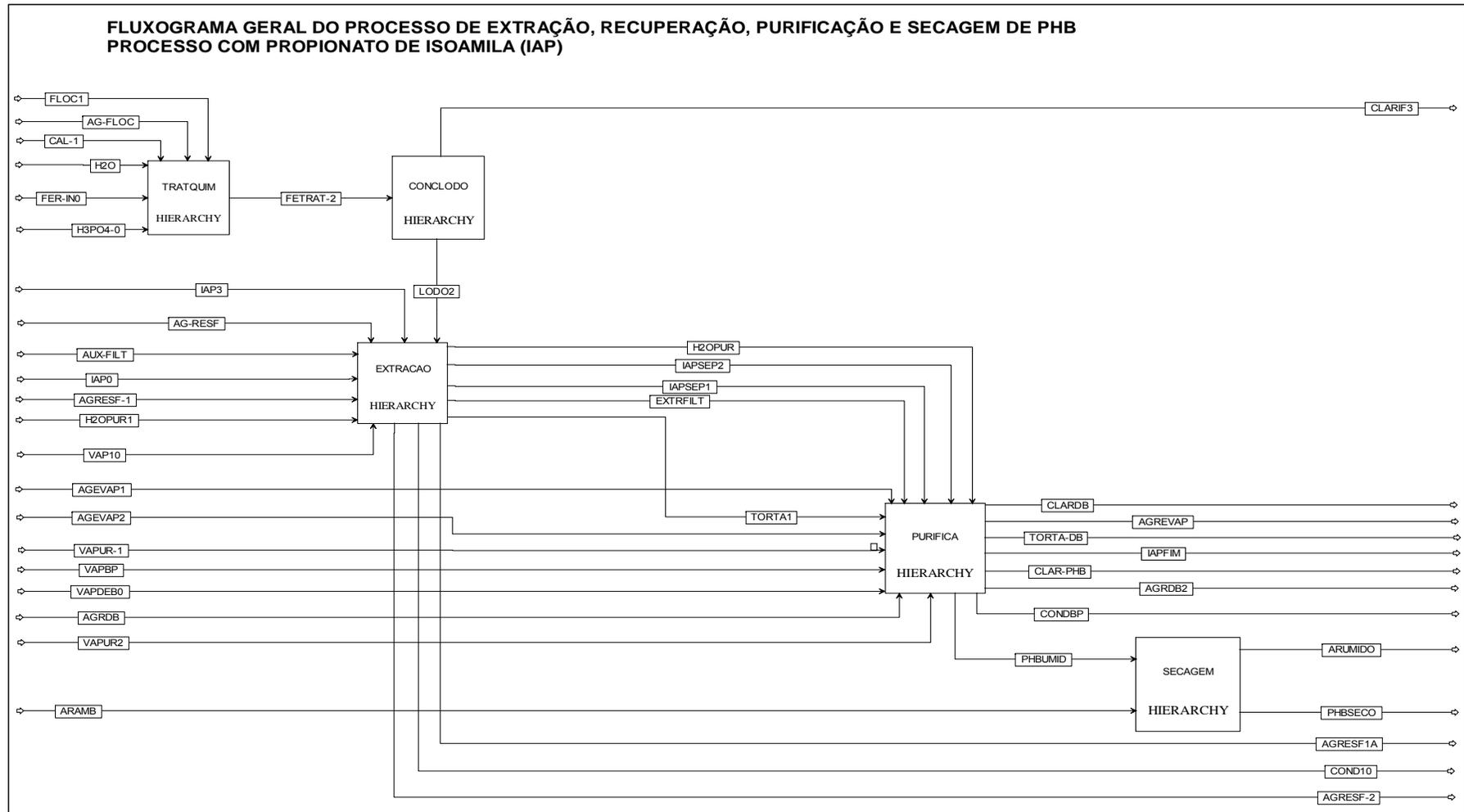


Figura 29: Fluxograma geral do processo de extração, purificação e secagem de P(3HB), utilizando propionato de isoamila (IAP) como solvente – Diagrama de blocos no simulador Aspen plus v.7.1

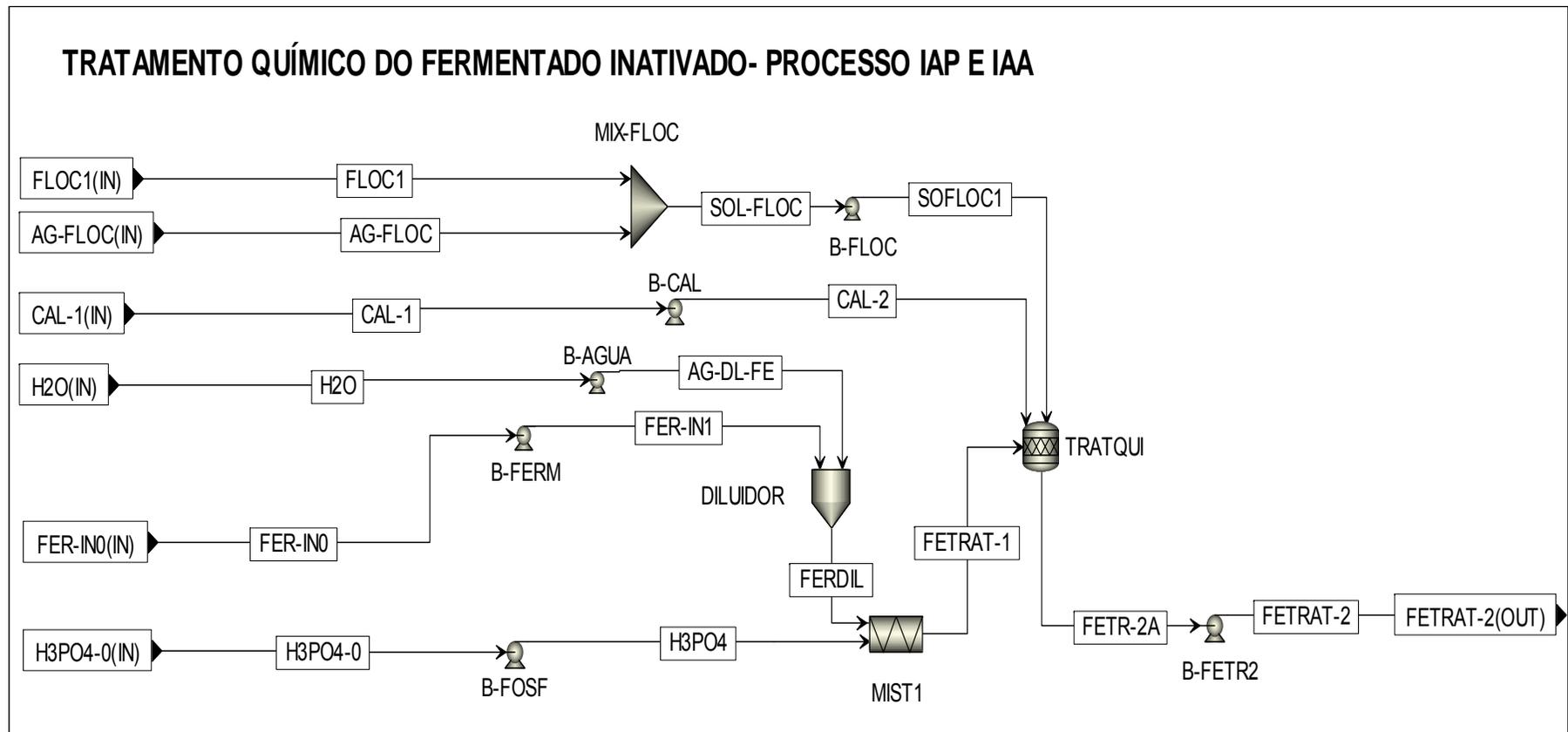


Figura 30: Fluxograma da seção de tratamento químico do fermentado de biomassa inativado – Válido para os processos utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente

Tabela 12: Fluxo de massa e energia para a seção de tratamento químico do fermentado inativado de biomassa – Processo utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes								
		FER-IN0	H2O	H3PO4-0	CAL-1	FLOC1	AG-FLOC	FERDIL	FERTRAT-1	FERTRAT-2
Temperatura	(°C)	40,0	30,0	30,0	40,0	30,0	30,0	34,7	34,7	36,9
Pressão	(Bar)	1,0133	1,0133	1,0133	1,0133	1,0133	1,0133	1,0133	1,0133	1,3000
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	2298,1	2661,3	8,8	926,0	0,0	454,8	4959,4	4968,2	6338,6
BIOM-1 (PHB)	kg/h	262,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	262,50	262,50	262,50
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,8	100,8	100,8
H2O	kg/h	2289,8	2661,3	1,3	839,0	0,0	454,8	4951,1	4952,5	6248,9
CA(OH)2	kg/h	0,0	0,0	0,0	87,0	0,0	0,0	0,0	0,0	81,4
H3PO4	kg/h	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	7,5	0,0
CAHPO4	kg/h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4
FURFURAL	kg/h	1,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,38	1,38	1,38
AC.RED	kg/h	6,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,89	6,89	0,69
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,20
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,46
ENTALPIA	MMkcal/h	-4,21E+05				3,50E-07		-4,21E+05	-4,21E+05	-4,21E+05

4.9.1.2 Fluxograma do processo utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA)- Decantação e concentração do lodo de biomassa

Na figura 31 é apresentado o fluxograma da decantação e concentração do lodo de biomassa. O material efluente do tratamento químico que recebeu a adição de floculante (FETRAT-2) é encaminhado à decantação (DEC). O decantador (DEC) é considerado um “Split” que opera de acordo com as condições apresentadas na tabela 9.2. Na tabela 13 são apresentados os resultados do balanço de massa e energia.

4.9.1.3 Fluxograma da extração e recuperação de P(3HB) processo utilizando propionato de isoamila (IAP)

Na simulação do processo de extração e recuperação de P(3HB), figura 32, o lodo de biomassa concentrado (LODO2) é alimentado no reator 1 (REATOR1), juntamente com uma corrente de solvente recuperada no processo (IAP0) e vapor de solvente (VAP-IAP) gerado no vaporizador (AQRE-1). A corrente IAP0 antes de alimentar o reator é aquecida no trocador de calor regenerativo (RGRE), que condensa os vapores efluentes no reator 1 (VAPIAP2), e em seguida no aquecedor (AQRE1A). O extrato do reator 1 (EXTR1) é recalado para um aquecedor auxiliar (AQRE-2) alimentando em seguida o reator 2 (REATOR2).

Tabela 13: Fluxo de massa e energia para a seção Decantação e Concentração do lodo de biomassa – processo utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA)

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		FERTRAT-2	CLARIFIC 1	LODO 1	LODO 2	CLARIF2	CLARIFI 3
Temperatura	(°C)	36,9	36,9	36,9	36,9	36,9	36,9
Pressão	(Bar)	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	6338,6	3758,0	2580,6	774,2	1806,4	5564,4
BIOM-1 (PHB)	kg/h	262,50	2,63	259,88	258,58	1,30	3,92
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,77	0,00	100,77	100,27	0,50	0,50
H2O	kg/h	6248,9	3749,4	2499,6	749,9	1749,7	5499,1
CA(OH)2	kg/h	81,36	0,41	80,96	24,29	56,67	57,08
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	10,43	0,44	9,99	9,94	0,05	0,49
FURFURAL	kg/h	1,38	1,37	0,01	0,00	0,01	1,37
AC.RED	kg/h	0,69	0,68	0,01	0,00	0,00	0,69
AC.LÁTICO	kg/h	6,20	6,14	0,06	0,02	0,04	6,19
PARA	kg/h	0,46	0,00	0,46	0,45	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-4,21E+05	-1,39E-03	-4,21E+05	-4,19E+05	-2,11E+03	-2,11E+03

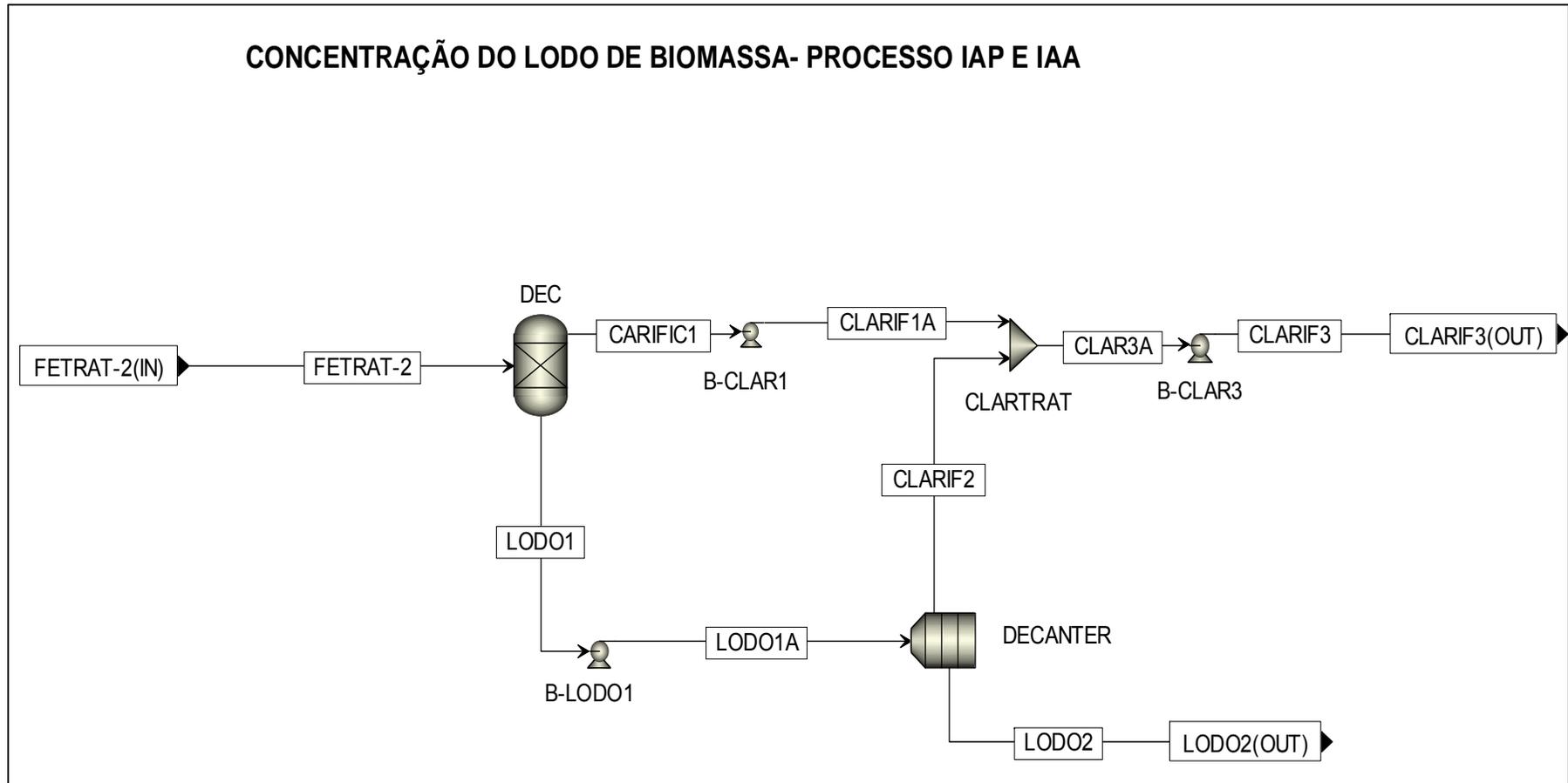


Figura 31: Fluxograma da seção de concentração do lodo de biomassa – Válido para os processos utilizando propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente

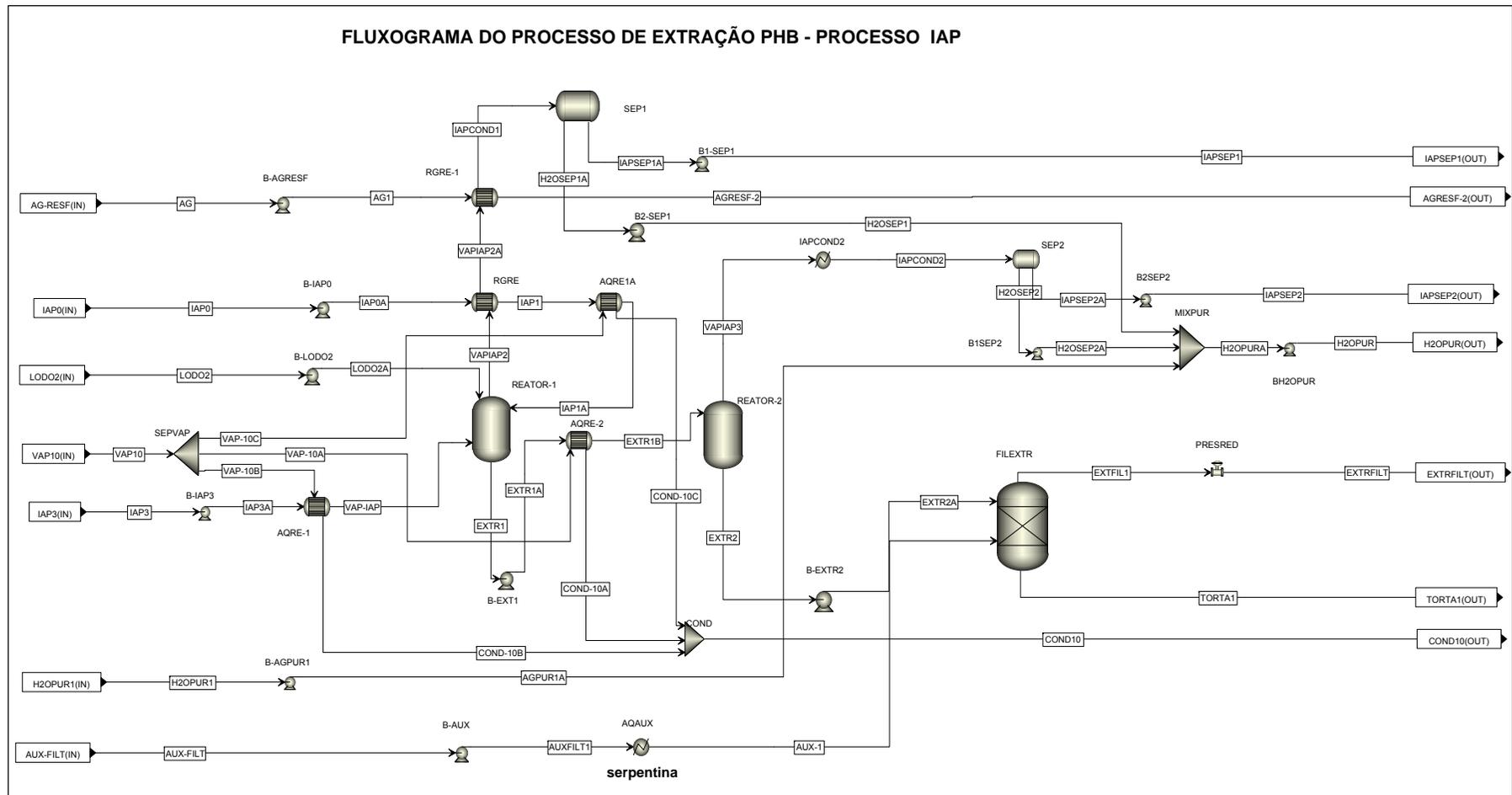


Figura 32: Fluxograma da seção de extração e recuperação de P(3HB) do lodo de biomassa utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)

O vapor gerado no REATOR 1, constituindo um azeótropo heterogêneo (ver figura 23) é condensado no trocador (RGRE), resfriado no trocador RGRE-1 seguindo para separação de fase no separador (SEP1). A fase pesada (H2OSEP1A), constituída predominante de água (ver tabela 18 e 19) é encaminhada para a etapa de purificação (PURIFICA) e a fase leve é novamente utilizada no processo de extração (EXTRACAO). O extrato bruto efluente do reator 1, a 125 °C é recalado para o trocador de calor AQRE-2 onde a corrente é aquecida até a temperatura de 145°C e posteriormente alimentada no REATOR-2. O vapor efluente do REATOR-2 (VAPIAP3) após ser condensado no trocador IAPCOND-2, é encaminhado ao separador de fases SEP-2. As fases geradas recebem o mesmo destino que as fases separadas no SEP-1. O extrato efluente do REATOR-2 é encaminhado para o filtro pré-capa representado pelo FILEXTR, que também é alimentado por uma corrente de auxiliar de filtração, AUXFIL, para manutenção do meio filtrante. No FILEXTR o material em suspensão é separado da corrente rica em P(3HB) (BIOM-1) dissolvido (EXTFIL1), construindo as impurezas separadas juntamente com o auxiliar de filtração adicionado a torta do filtro, TORTA 1. O extrato EXTRFIL1 é encaminhado para seção de remoção de solvente e purificação de P(3HB) e a TORTA 1 para recuperação de solvente e posterior descarte, ambas as operações se encontram definidas no bloco PURIFICA. As condições operacionais adotadas para a simulação são resumidas na tabela 14. Os resultados gerais obtidos para o bloco extração são apresentados nas tabelas 15 e 16.

Tabela 14: Condições operacionais adotadas para simulação na seção de extração e recuperação de P(3HB), para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP)

Dados Gerais adotados para Extração e Recuperação de PHB		
Parâmetros	Unidade	Valor
Reatores		
Temperatura Reator 1	°C	125,0
Temperatura Reator 2	°C	145,0
Temperatura Filtro da Extração	°C	145,0
Pressão máxima de operação	bar	1,11683
Teor de água (médio) no extrato 1 - saída reator 1	%(peso/peso)	0,5
Teor de água (médio) no extrato 1 - saída reator 2	%(peso/peso)	< 0,2
Filtro da Extração		
Concentração de PHB no Extrato Filtrado.	g PHB/100 g ste	6,50
Carga de lodo por m ² de filtro (base seca)	kg/m ²	16,8
Dosagem de pré-capa (terra diatomácea)	kg/m ²	1,0
Concentração da suspensão auxiliar de filtração	kg/L ste	0,10
Carga de lodo e auxiliar de filtração por m ² de filtro (base seca)	kg/m ²	19,0
Altura da torta final nas bandejas (máxima)	mm	55
Densidade da torta na bandeja (base úmida)	kg/m ³	1.380
Eficiência extração no conjunto Reatores e Filtro da Extração	%	> 99,0
Teor de Solvente na torta final do filtro	%(peso/peso)	65 a 70
Teor de água em equilíbrio com solvente na torta final	kg água/100 kg ste	0,15 a 0,2
Eficiência global do Processo de extração e recuperação de PHB	%(peso/peso)	95 a 98

Tabela 15: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) – Entradas

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes						
		IAP0	LODO2	VAP10	IAP3	AG-RESF	H2OPUR	AUX-FILT
Temperatura	(°C)	30,0	36,9	180,1	35,0	28,0	30,0	30,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,300	10,000	1,200	1,013	1,013	3,500
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	5606,97	884,85	1800,00	1700,00	35187,33	2000,00	66,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	258,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	5562,47	0,00	0,00	1686,40	0,00	0,00	60,00
H2O	kg/h	44,5	749,9	1800,0	13,6	35187,3	2000,0	0,0
CA(OH)2	kg/h	0,00	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	9,944	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	4,14E-03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	2,07E-02	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,4729	-2,874	-5,6486	-1,6729	-133,2537	-7,5701	-0,0795

Tabela 16: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente – Saídas

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes						
		IAP0	LODO2	VAP10	IAP3	AG-RESF	H2OPUR	AUX-FILT
Temperatura	(°C)	30,0	36,9	180,1	35,0	28,0	30,0	30,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,300	10,000	1,200	1,013	1,013	3,500
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	5606,97	884,85	1800,00	1700,00	35187,33	2000,00	66,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	258,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	5562,47	0,00	0,00	1686,40	0,00	0,00	60,00
H2O	kg/h	44,5	749,9	1800,0	13,6	35187,3	2000,0	0,0
CA(OH)2	kg/h	0,00	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	9,944	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	4,14E-03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	2,07E-02	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,4729	-2,874	-5,6486	-1,6729	-133,2537	-7,5701	-0,0795

Na tabela 17 são apresentados os balanços de massa e energia para os reatores 1 e 2, nas tabelas 18 e 19 os resultados da simulação da separação de fases dos condensados recuperados nos reatores 1 e 2 e na tabela 20 os resultados obtidos para os aquecedores e condensadores. Os coeficientes de atividade nos separadores de fase dos azeótropos heterogêneos foram estimados pelo pacote NRTL1 e UNIQU2. Nos reatores 1 e 2 os pacotes utilizados foram o UNIQUAC e NRTL.

As condições operacionais assumidas para o filtro da extração (FILEXT) são apresentadas na tabela 21 e os resultados obtidos na tabela 22.

4.9.1.4 Fluxograma da purificação de P(3HB) processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente

Na figura 33 é representada a configuração da seção de purificação de P(3HB) e recuperação de solvente da torta de filtro utilizada para simulação no software Aspen Plus 7.1. O extrato filtrado (EXTRFILT), efluente da seção de extração e recuperação de P(3HB), é alimentado no evaporador 1 (EVAP1) onde recebe a adição de água (H2OPUR) previamente aquecida no trocador de calor regenerativo, AQPUR, e a adição de vapor direto, VAPUR1, de modo a promover o arraste de solvente para a fase vapor (VAPIAP4) efluente do evaporador 1 (EVAP1), mantido sob vácuo. Esta fase constitui um azeótropo heterogêneo (ver figura 20) que após ser condensada no condensador CEVAP1 é encaminhada ao separador 3 (SEP3) onde ocorrerá a separação de fases, sendo a fase pesada, H2OSPEP3 predominantemente constituída de água e fase leve, orgânica, IAPSEP3A basicamente constituída de propionato de isoamila (IAP). A fase pesada retorna para o evaporador e a fase leve é encaminhada para utilização direta no processo. O material que sofreu remoção parcial de solvente, P(3HB)PUR1 é encaminhado para o segundo estágio de esgotamento de solvente do P(3HB) no evaporador (EVAP2), mantido sob vácuo, onde recebe a injeção de vapor VAPUR2 de modo a promover o arraste de solvente para a fase vapor (VAPIAP5).

Tabela 17: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente – Reatores da extração 1 e 2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		REATOR 1					REATOR 2		
		VAP-IAP	LODO 2A	VAPIAP2	IAP1A	EXTR1	EXTR1B	VAPIAP3	EXTR2
Temperatura	(°C)	125,0	36,9	125,0	155,0	125,00	145,00	145,0	145,0
Pressão	(Bar)	1,100	1,300	1,115	1,300	1,115	1,216	1,115	1,115
Fração de Vapor	#	0,058	0,000	1,000	0,172	0,00	0,056	1,00	0
Vazão Mássica	kg/h	1700,00	1143,42	3677,73	5566,41	4749,15	4749,15	160,60	4578,60
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	258,58	0,00	0,00	258,58	258,58	0,00	258,58
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	0,00	100,27	100,27	0,00	100,27
IAP	kg/h	1686,40	0,00	2889,53	5521,88	4335,71	4335,71	147,49	4188,23
H2O	kg/h	13,60	749,9	788,2	44,53	19,89	19,89	13,1	6,78
CA(OH)2	kg/h	0,00	24,29	5,64E-78	0,00	24,29	24,29	1,75E-79	24,29
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	9,944	0,00	0,00	9,94	9,94	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	5,80E-04	4,14E-03	2,20E-03	1,90E-03	1,46E-02	1,46E-02	1,81E-04	2,92E-03
AC.RED	kg/h	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	1,38E-04	2,07E-02	6,50E-03	4,51E-04	1,46E-02	1,46E-02	5,31E-04	1,41E-02
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,00	0,453	0,453	0,000	0,453
AUXFIL	kg/h	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-1,5948	-2,874	-4,9549	-5,0876	-4,1004	-4,0382	-0,1651	-3,857
Calor Transferido	Gcal/h	5,2245E-01					4,0788E-04		

Tabela 18: Fluxo de massa e energia para a seção de extração de P(3HB) para a alternativa que utiliza propionato de isoamila (IAP) – Separadores de fase líquida dos reatores 1 e 2 – SEP1 e SEP2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 1 (SEP1)			SEPARADOR 2 (SEP2)		
		IAPCOND1	H2OSEP1A	IAPSEP1A	IAPCOND2	H2OSEP2A	IAPSEP2A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Pressão	(Bar)	1,115	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	4466,46	1554,09	2912,37	160,60	11,94	148,65
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	2889,942	0,662	2889,281	147,486	0,010	147,476
H2O	kg/h	788,25	765,165	23,089	13,11	11,93	1,18
CA(OH)2	kg/h	7,88E+02	7,88E+02	0,00E+00	1,75E-79	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,52E-03	2,68E-04	3,26E-03	4,45E-06	1,77E-04	1,77E-04
AC.RED	kg/h	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	6,67E-03	6,17E-03	4,97E-04	4,20E-04	1,11E-04	1,11E-04
PARA	kg/h	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,000
AUXFILT	kg/h	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,7698	-2,893	-2,8640	-0,1915	-0,0451	-0,1462
Calor Transferido	Gcal/h	1,2706E-02			0,00022948		

Tabela 19: Composição das fases dos separadores SEP1 e SEP2 da seção de extração de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 1 (SEP1)			SEPARADOR 2 (SEP2)		
		IAPCOND1	H2OSEP1A	IAPSEP1A	IAPCOND2	H2OSEP2A	IAPSEP2A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,115	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	4466,46	1554,09	2912,37	160,60	11,94	148,65
Fração Mássica							
BIOM-1 (PHB)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP		0,786	0,0009	0,9921	0,9184	0,0009	0,9921
H2O		0,2143	0,9991	0,0079	0,0816	0,9991	0,0079
CA(OH)2		TRAÇOS	TRAÇOS		1,10E-81	1,10E-81	
H3PO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4		0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL		9,59E-07	3,50E-07	1,12E-06	1,13E-06	3,73E-07	1,19E-06
AC.RED		0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO		1,82E-06	8,07E-06	1,71E-07	3,31E-06	3,53E-05	7,48E-07
AUXFIL		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
PARA		0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,000

Tabela 20: Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) para o processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes											
		AQRE-1				AQRE-2				COND-RE2			
		IAP3A	VAP-10B	VAP-IAP	COM-D10B	EXTR1A	VAP-10A	EXTR1B	COND-10A	VAPIAP3	AG-RESF1	IAPCOND2	AGRESF1A
Temperatura	(°C)	35,0	180,1	125,0	102,7	124,5	180,1	145,0	162,8	145,0	28,0	35,0	45,0
Pressão	(Bar)	1,300	10,000	1,100	1,115	1,216	10,000	1,216	10,000	1,115	1,013	1,115	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	1,000	0,058	0,740	0,008	1,000	0,056	0,00	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	1700,00	446,76	1700,00	446,76	4751,93	250,20	4751,93	250,20	160,60	1554,63	160,60	1554,63
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	258,58	0,00	258,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	100,27	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	1686,400	0,00	1686,400	0,000	4318,760	0,000	4318,760	0,00	147,490	0,000	147,490	0,00
H2O	kg/h	13,60	446,76	13,60	446,76	19,81	125,10	19,81	125,10	13,11	1554,63	13,11	1554,63
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	19,81	125,10	19,81	125,10	1,75E-79	0,00	1,75E-79	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	24,29	0,00	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	9,94	0,00	9,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	5,80E-04	0,00	5,80E-04	0,00	3,09E-03	0,00	3,09E-03	0,00	1,81E-04	0,00	1,81E-04	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	1,38E-04	0,00	1,38E-04	0,00	1,46E-02	0,00	1,46E-02	0,00	5,31E-04	0,00	5,31E-04	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,453	0,00	0,453	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MWkcal/h	-1,6729	-1,402	-1,5948	-1,4801	-4,100	-0,393	-4,038	-0,456	-0,166	-5,887	-0,192	-5,862
Calor Transferido	Gcal/h	7,8154E-02				6,3242E-02				2,5812E-02			
LMTD	°C	61,22				36,67				34,97			
ÁREA	m2	4,56				3,83				1,64			
U médio (sujo)	kcal/h.m².°C	280				450				450			

Tabela 21: Frações de separação (referência torta de filtro - TORTA1) assumidas para o filtro da extração de P(3HB) (FILEXT), utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP), baseados em valores médios obtidos na planta piloto

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,0050
BIOM-2 (RES. CELULAR)	1,0000
IAP	0,0700
H2O	1,0000
CA(OH)2	1,0000
H3PO4	1,0000
CAHPO4	1,0000
FURFURAL	0,9900
AC.RED	0,9900
AC.LÁTICO	0,9900
PARA	1,0000
AUXFIL	1,0000

Tabela 22: Resultados dos fluxos de massa e energia para o filtro da extração de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila(IAP).

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes			
		AUX-1	EXTR2A	EXTFIL1	TORTA1
Temperatura	(°C)	145,0	145,4	145,4	145,4
Pressão	(Bar)	3,546	3,500	3,500	3,500
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	66,00	4588,68	4214,57	440,11
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	258,58	257,28	1,293
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	100,27
IAP	kg/h	60,00	4188,36	3950,97	297,39
H2O	kg/h	0,00	6,78	6,30	0,474
CA(OH)2	kg/h	0,00	24,29	2,43E-03	24,28
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	9,94	9,94E-03	9,93
FURFURAL	kg/h	0,00	2,92E-03	2,92E-05	2,89E-03
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	1,41E-02	1,41E-04	1,39E-02
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,453
AUXFIL	kg/h	6,00	0,000	0,00	6,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,46E-02	-3,872	-3,615	-0,312

Nota: concentração de P(3HB) no extrato filtrado: de 6,50 g de BIOM-1/100g de solvente

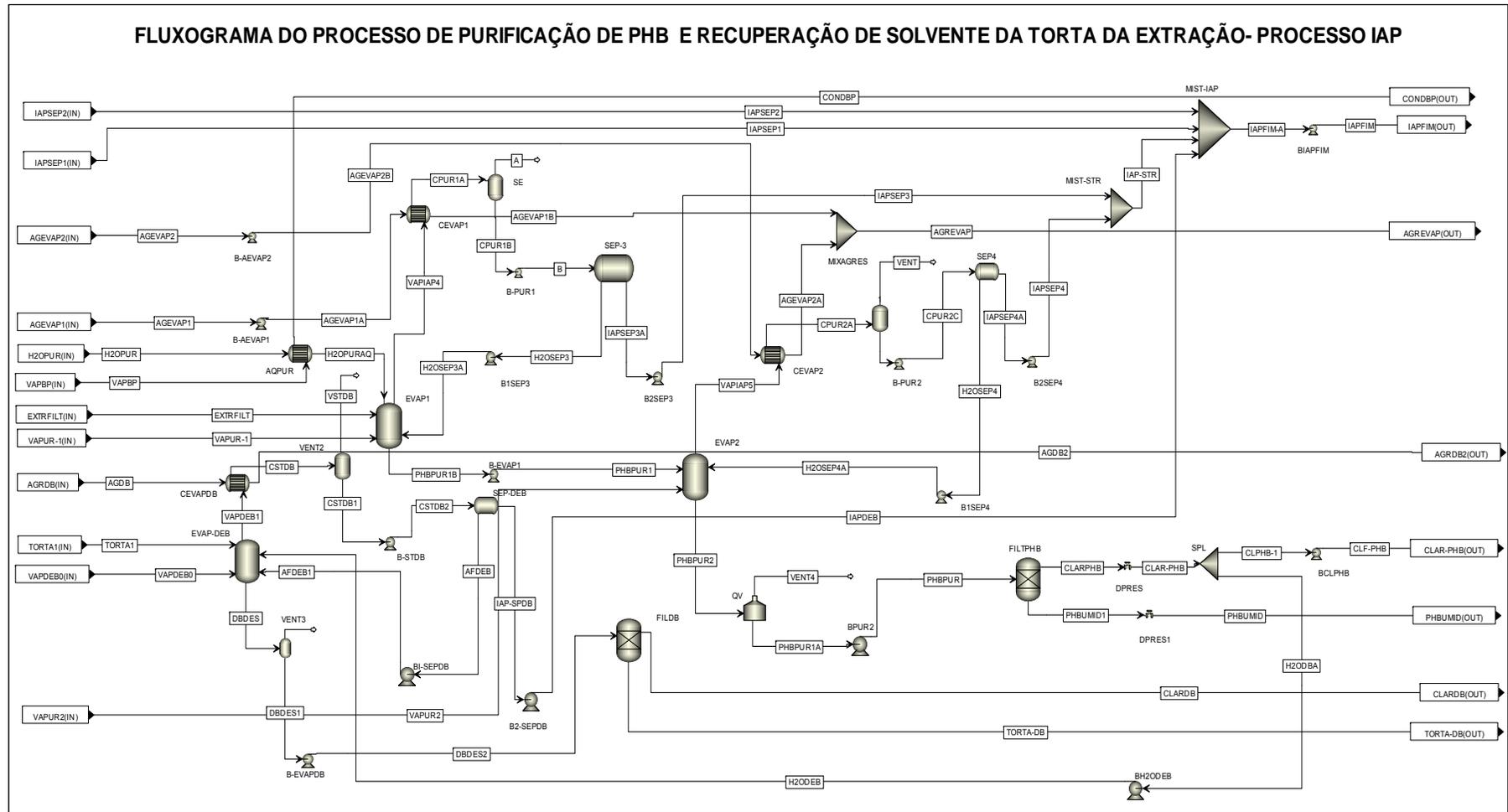


Figura 33: Fluxograma da seção de purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta do filtro utilizando do processo que utiliza como solvente o propionato de isoamila (IAP)

Esta fase após se condensada no condensador CEVAP2 é encaminhada ao separador 4 (SEP4). Para as fases separadas é dado o mesmo encaminhamento efetuado para o estágio anterior. No evaporador EVAP-DEB é efetuada a recuperação de solvente da TORTA 1 produzida no filtro da extração, através da introdução de água recuperada do processo (AFDEB e H2ODEB) e vapor(VAPDEB0). O sistema é mantido sob vácuo e os vapores recuperados no EVAP-DEB são condensados no condensador CEVAPDB, e a fase leve e pesada separadas no separador SEP-DEB. A fase leve é reaproveitada no processo de extração e recuperação de P(3HB) e a fase pesada retorna ao evaporador EVAP-DEB como descrito anteriormente. O efluente da recuperação de solvente da torta do filtro da extração, DBDES1 é encaminhado ao filtro de resíduo celular FILDB onde o material em suspensão é separado da água residual (CLARDB) e enviado ao tratamento de resíduo. A torta recuperada TORTA-DB é enviada para disposição na lavoura ou para disposição de resíduos sólidos.

Os resultados do balanço de massa e energia produzido na simulação do bloco purificação de P(3HB) (PURIFICA) são apresentados a seguir nas tabelas 23, 24 e 25. Os balanços de massa e energia para os evaporadores EVAP-1 e EVAP-2 são apresentados na tabela 26. Nas tabelas 27 e 28 são apresentados os resultados da separação de fases, as principais características dos condensadores da evaporação 1 (CEVAP-1) e evaporação 2 (CEVAP-2), na tabela 29, os resultados da recuperação de solvente da torta da extração EVAP-DEB e CVAPDB são apresentados na tabela 30.

Tabela 23: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- entradas do bloco PURIFICA

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes						
		IAPSEP2	H2OPUR	IAPSEP1	EXTRFILT	TORTA1	AGEVAP1	AGEVAP2
Temperatura	(°C)	36,2	31,4	36,2	145,4	145,4	28,0	28,0
Pressão	(Bar)	1,250	1,250	1,368	1,520	1,520	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	148,66	2777,10	2912,38	4214,56	440,12	55513,44	16178,53
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	257,28	1,29	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	100,27	0,00	0,00
IAP	kg/h	147,48	0,00	2889,28	3950,98	297,39	0,00	0,00
H2O	kg/h	1,179	2777,1	23,1	6,3	0,474	55513,4	16178,5
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	24,287	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	9,944	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,77E-04	0,00	3,26E-03	2,92E-05	2,89E-03	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	1,11E-04	0,00	4,97E-04	1,41E-04	1,39E-02	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,453	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-0,1462	-10,508	-2,8640	-3,6148	-0,3115	-210,2283	-61,2678

Tabela 24: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Entradas do bloco PURIFICA – Continuação da tabela 23

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes				
		VAPUR1	VAPBP	VAPDEB0	AGRDB	VAPUR2
Temperatura	(°C)	127,5	127,5	127,5	28,0	127,5
Pressão	(Bar)	2,500	2,500	2,500	1,013	2,533
Fração de Vapor	#	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	925,67	311,39	1146,79	45217	4194,11
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/h	925,7	311,4	1146,8	45217,18	4194,112
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,93	-0,98	-3,62	-171,23	-15,45

Tabela 25: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Efluentes do bloco PURIFICA

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		CLARDB	AGREVAP	TORTADB	IAPFIM	CLAR-PHB	PHBUMID	AGRDB2	CONBP
Temperatura	(°C)	60,0	45,0	60,0	36,3	75,1	75,1	45,0	36,3
Pressão	(Bar)	1,216	1,250	1,216	1,300	1,300	3,040	1,013	2,500
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	1361,97	71572,15	178,35	7342,61	6643,04	729,45	24918,31	311,39
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	1,296	0,00	0,00	257,26	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	100,27	7284,39	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	1,19E-02	0,00	1,179	0,00	0,206	0,01	0,00	0,00
H2O	kg/h	1361,95	71572,15	34,92	58,212	6642,8	472,2	24918,3	311,4
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	9,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,10E-03	0,00	2,81E-05	5,38E-03	1,16E-04	1,29E-07	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	1,43E-02	0,00	3,66E-04	6,09E-04	6,04E-03	6,73E-06	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFIL		0,00	0,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,115	-269,854	-0,172	-7,220	-24,845	0,001	-170,486	-1,184

Tabela 26: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Evaporadores de solvente EVAP1 e EVAP2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes										
		EVAP1						EVAP2				
		EXTRFILT	H2PURAQ	VAPUR-1	H2OSEP3A	VAPIAP4	PHBPUR1B	PHBPUR1	VAPUR2	H2OSEP4A	VAPIAP5	PHBPUR2
Temperatura	(°C)	145,4	100,0	127,5	35,0	51,63	51,63	51,63	127,5	35,0	59,9	59,9
Pressão	(Bar)	1,520	1,250	2,500	1,350	0,200	0,200	1,250	2,533	1,250	0,200	0,200
Fração de Vapor	#	0,00	0,000	1,00	0,000	1,00	0,000	0,000	0,00	0	1,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	4214,56	2777,10	925,67	974,95	4944,54	3946,48	3946,48	4194,11	456,00	469,39	7869,91
BIOM-1 (PHB)	kg/h	257,28	0,00	0,00	0,00	0,00	257,28	257,28	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	3950,98	0,00	0,00	0,84	3938,96	13,53	13,53	0,00	0,39	13,68	0,24
H2O	kg/h	6,3	2777,1	925,7	974,11	1005,58	3675,66	3675,66	4194,112	455,60	455,7	7869,7
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	2,92E-05	0,00	0,00	1,30E-05	1,82E-04	1,32E-04	1,32E-04	0,00	3,50E-05	3,82E-05	1,29E-04
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	1,41E-04	0,00	0,00	3,70E-06	4,02E-06	6,73E-03	6,73E-03	0,00	1,35E-06	1,35E-06	6,73E-03
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-3,6148	-10,315	-2,9271	-3,6831	-6,6842	-13,8471	-13,8470	-15,4519	-1,723	-1,4670	-29,5546

As condições operacionais e resultados da filtração de torta após a remoção de solvente (TORTA-DB) são apresentados na tabela 31 e 32, respectivamente. Para a tomada de decisão com relação à quantidade de vapor a ser injetada na evaporação 1 (EVAP1) , evaporação 2 (EVAP2) foram efetuadas análise de sensibilidade exemplificadas nas figuras 34, 35 e 36 e 37 respectivamente. A análise de sensibilidade para a desodorização da torta do filtro da extração (TORTA1) é exemplificada na figura 38.

Os dados de entrada considerados para a filtração de P(3HB) (FILTP(3HB)) é apresentado na tabela 33 e os resultados de balanço de massa e energia na tabela 34.

Tabela 27: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Separadores de fases SEP3 e SEP4

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 3 (SEP3)			SEPARADOR 4 (SEP4)		
		B	H2OSEP3	IAPSEP3A	CPUR2C	H2OSEP4	IAPSEP4A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013	1,250	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	4944,54	974,95	3969,59	469,39	456,00	13,39
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	3938,959	0,843	3938,118	13,683	0,394	13,289
H2O	kg/h	1005,58	974,111	31,471	455,71	455,60	0,11
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,82E-04	1,30E-05	1,69E-04	3,82E-05	3,50E-05	3,28E-06
AC.RED	kg/h	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	4,02E-06	3,70E-06	3,20E-07	1,35E-06	1,35E-06	8,39E-10
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-7,6034	-3,683	-3,9037	-1,7354	-1,7226	-0,0132
Calor Transferido	Gcal/h	1,66E-02			-4,05E-04		

Tabela 28: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Composição das fases dos separadores SEP3 e SEP4

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 3 (SEP3)			SEPARADOR 4 (SEP4)		
		B	H2OSEP3	IAPSEP3A	IAPCOND2	H2OSEP2A	IAPSEP2A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013	1,250	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Fração mássica		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
BIOM-1 (PHB)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP		0,797	8,64E-04	0,9921	0,0291	8,64E-04	0,9921
H2O		0,2143	0,9991	0,0079	0,9709	0,9991	0,0079
CA(OH)2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL		3,68E-08	1,33E-08	4,26E-08	8,15E-08	7,67E-08	2,45E-07
AC.RED		0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO		8,14E-10	3,80E-09	8,05E-11	2,87E-09	2,95E-09	6,26E-11
PARA		0,00	0,000	0,00	0,00	0,000	0,00

Tabela 29: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o propionato de isoamila (IAP)- Condensadores CEVAP-1 e CEVAP-2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		Condensador Eaporador 1 - CEVAP1				Condensador do evaporador 2- CEVAP2			
		VAPIAP4	AGEVAP1A	CPUR1A	AGEVAP1B	VAPIAP5	AGEVAP2B	CPUR2A	AGEVAP2A
Temperatura	(°C)	51,6	28,0	35,0	45,0	59,9	28,0	35,0	45,0
Pressão	(Bar)	0,200	1,250	0,200	1,250	0,200	1,250	0,200	1,250
Fração de Vapor	#	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,001	0,00
Vazão Mássica	kg/h	4944,54	55404,50	4944,54	55404,50	469,39	16167,65	469,39	16167,65
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	3938,959	0,00	3938,959	0,00	13,683	0,000	13,683	0,00
H2O	kg/h	1005,58	55404,50	1005,58	55404,50	455,71	16167,65	455,71	16167,65
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,82E-04	0,00	1,82E-04	0,00	3,82E-05	0,00	3,82E-05	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	4,02E-06	0,00	4,02E-06	0,00	1,35E-06	0,00	1,35E-06	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-6,6842	-209,815	-7,6034	-208,8960	-1,467	-61,226	-1,735	-60,958
Calor Transferido	Gcal/h	9,1918E-01				2,68E-01			
LMTD	°C	15,74				10,47			
ÁREA	m2	129,8				57,0			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C	450				450			

Tabela 30: Fluxos de massa e energia e principais características do evaporador de torta (EVAPDEB) e condensador CEVAPDB, para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes									
		EVAP. SOLVENTE DA TORTA- EVAP-DEB						COND. EVAP. SOLVENTE DA TORTA- CEVAPDB			
		H2ODEB	VAPDEB0	TORTA1	AFDEB	VAPDEB1	DBDES	VAPDEB1	AGDB	CSTDB	AGDB2
Temperatura	(°C)	75,1	127,5	145,4	35	59,0	58,995016	59,0	28,0	35,0	45,0
Pressão	(Bar)	1,250	2,500	3,500	1,01325	0,201	0,2005097	0,201	1,013	0,201	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	1,000	0,000	0	1,000	0	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	1052,05	644,67	439,52	663,57	664,75	1539,13	961,54	24918,31	961,54	24918,31
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	1,29	0	0,00	1,2955028				
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	100,27	0	0,00	100,26615				
IAP	kg/h	297,385	0,57	296,790	1,1911564			296,791	0,000	296,791	0,00
H2O	kg/h	754,66	644,10	0,47	662,37913	664,75	1396,8678	664,75	24918,31	664,75	24918,31
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	24,29	0	8,90E-78	24,28725	8,90E-78	0,00	8,90E-78	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	9,94	0	0,00	9,9437374				
FURFURAL	kg/h	1,32E-05	0,00E+00	2,89E-03	1,23E-03	3,01E-03	1,12E-03	3,01E-03	0,00	3,01E-03	0,00
AC.RED	kg/h	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	6,86E-04	0,00E+00	1,39E-02	1,62E-05	1,63E-05	1,46E-02	1,63E-05	0,00	1,63E-05	0,00
PARA	kg/h	0,000	0,000	0,453	0,000	0,000	0,453	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,000	0,000	6,000	0,000	0,000	6,000				
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,8226	-2,037	-0,3115	-2,504455	-2,3833	-5,288467	-2,383	-94,365	-2,797	-93,951
Calor Transferido	Gcal/h	0,0000E+00						4,1366E-01			
LMTD	°C							10,06			
ÁREA	m2							91,37			
U médio (sujo)	kcal/h.m².°C							450			

Tabela 31: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente (TORTA-DB).

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	1,0000
BIOM-2 (RES. CELULAR)	1,0000
IAP	0,9980
H2O	0,0250
CA(OH)2	1,0000
H3PO4	1,0000
CAHPO4	1,0000
FURFURAL	0,0250
AC.RED	0,0250
AC.LÁTICO	0,0250
PARA	1,0000
AUXFIL	1,0000

Tabela 32: Resultados da simulação para o do filtro de torta após a remoção de solvente FILDB

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		DBDES2	CLARDB	TORTA-DB
Temperatura	(°C)	60,0	60,0	60,0
Pressão	(Bar)	1,216	1,216	1,216
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,27	0,00	100,27
IAP	kg/h	1,19	0,01	1,18
H2O	kg/h	1397,23	1362,30	34,93
CA(OH)2	kg/h	24,287	0,000	24,287
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	1,10E-03	2,81E-05
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,01	1,41E-02	3,62E-04
PARA	kg/h	0,453	0,000	0,453
AUXFIL	kg/h	6,00	0,000	6,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-5,288	-5,116	-0,172

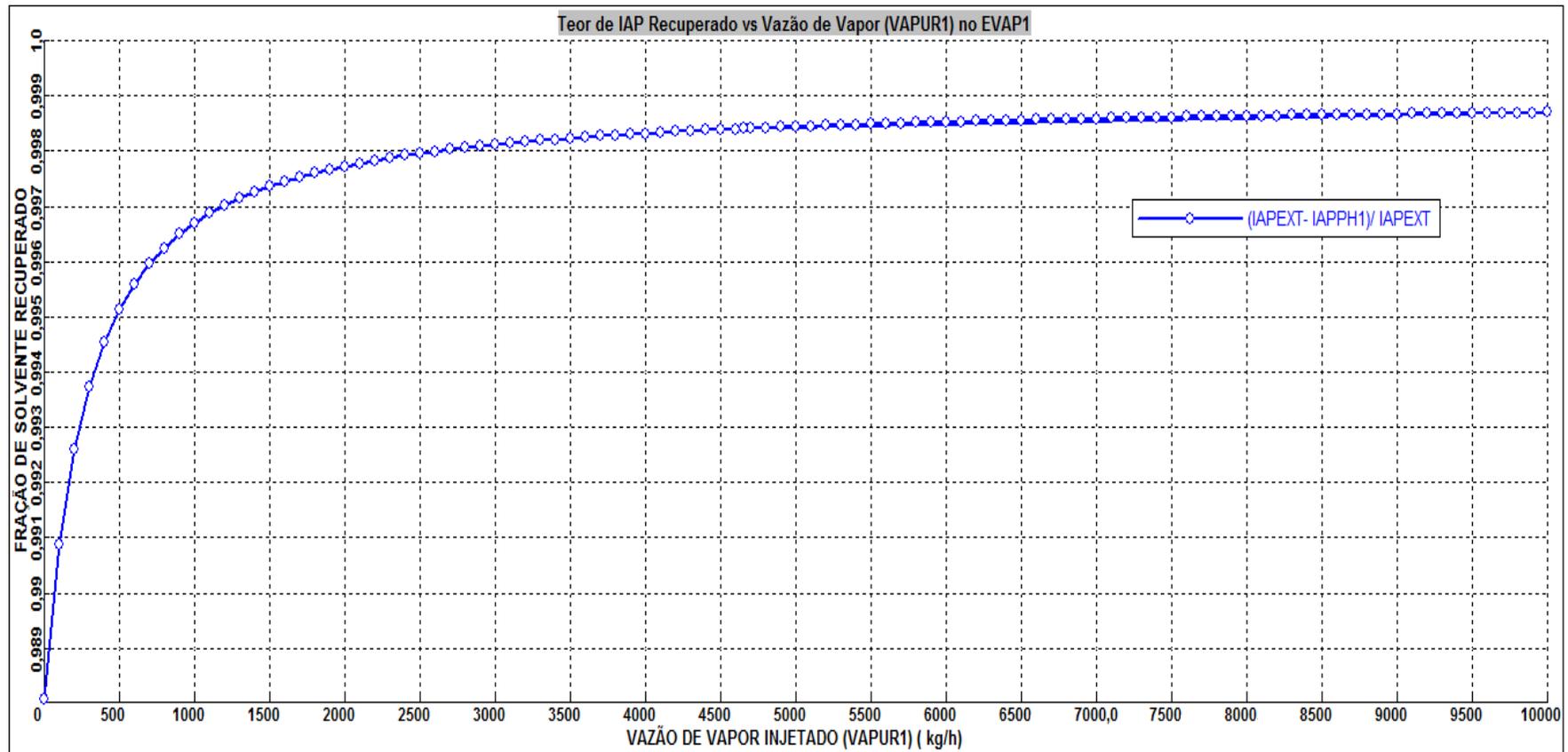


Figura 34: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado no EVAP1

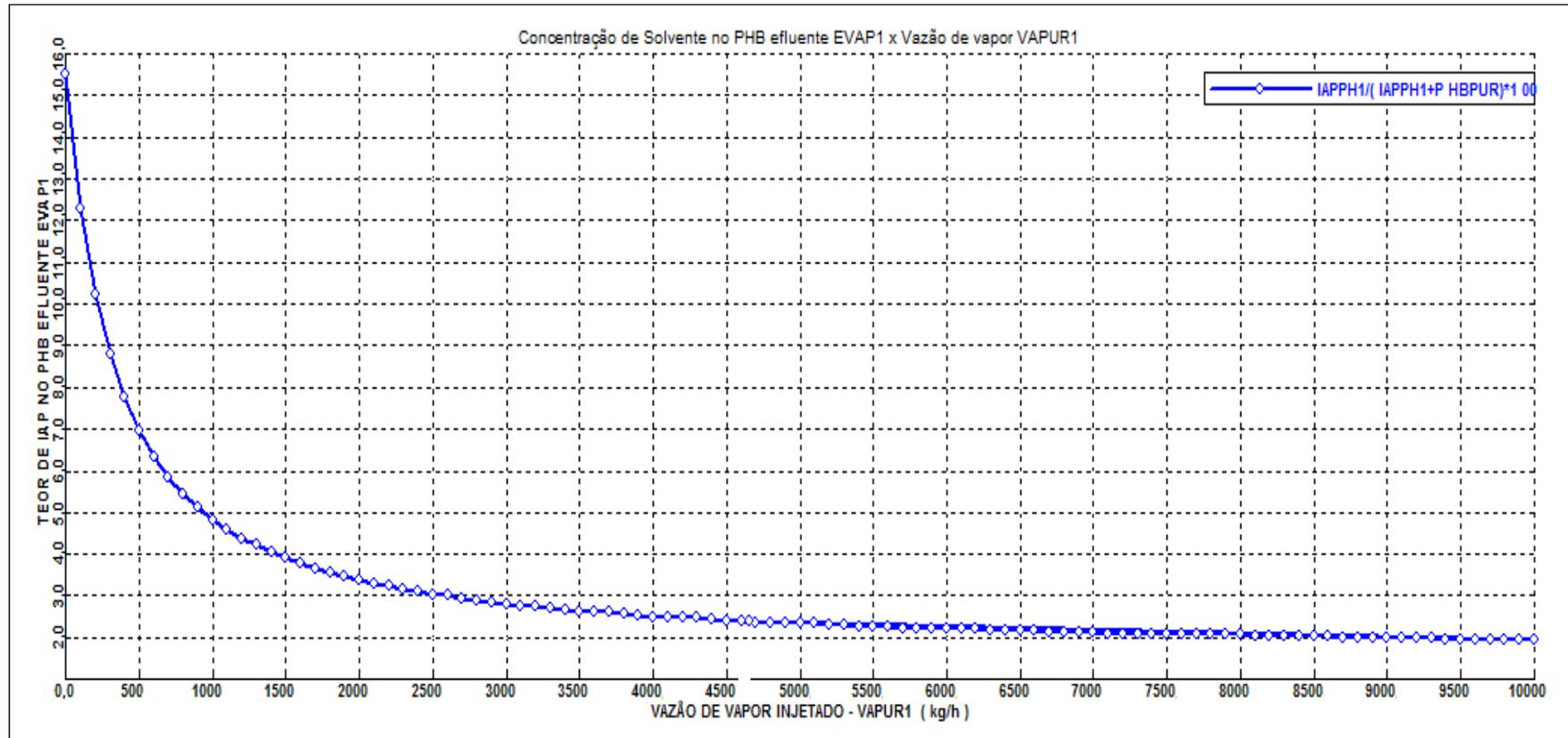


Figura 35: Análise de sensibilidade para avaliar a variação do Teor de Solvente (IAP) no P(3HB) efluente do EVAP1 em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado

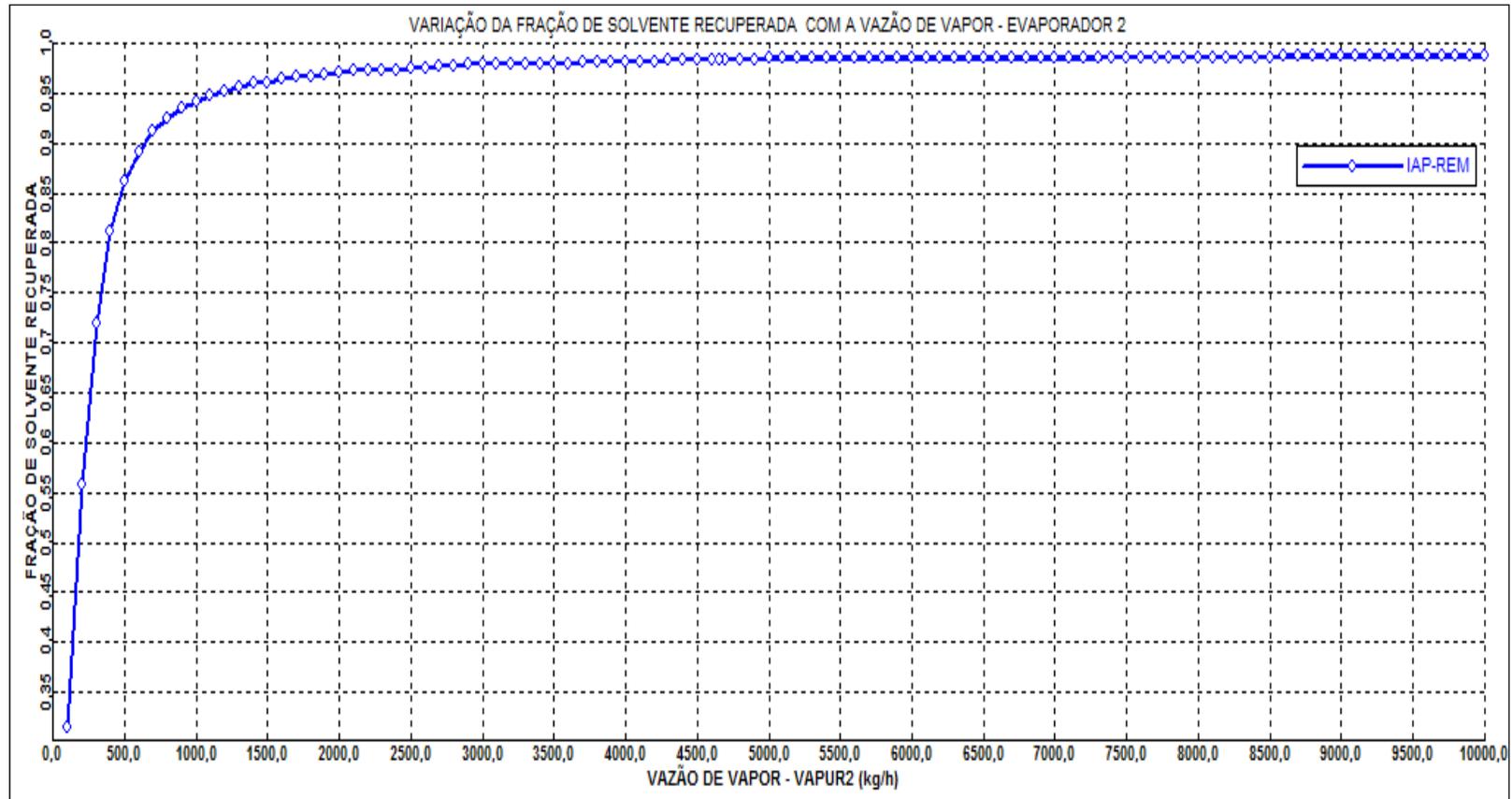


Figura 36: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAPUR2) injetado no EVAP2

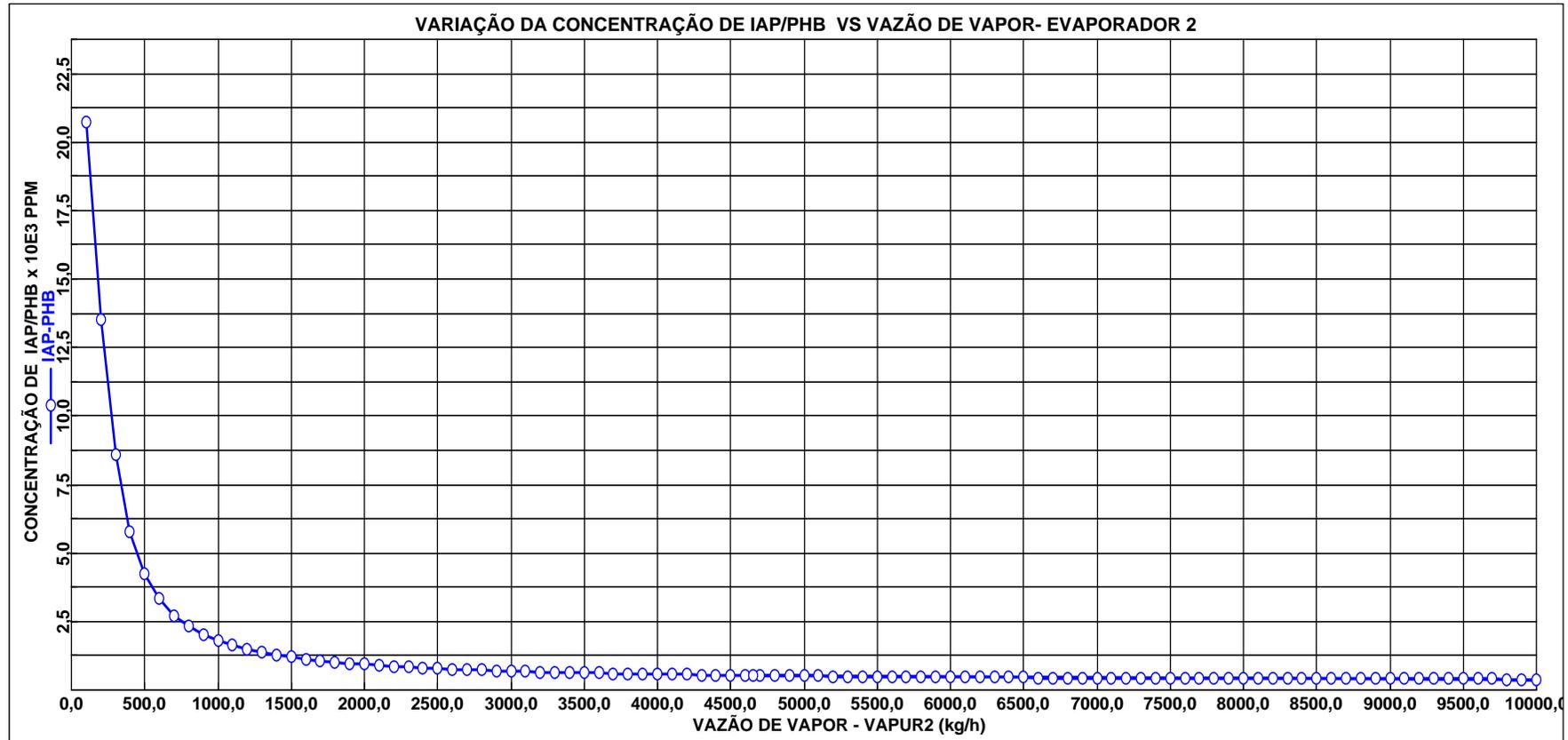


Figura 37: Análise de sensibilidade para avaliar a variação do teor de solvente (IAP) no P(3HB) efluente do EVAP1 em função da vazão de vapor (VAPUR1) injetado



Figura 38: Análise de sensibilidade para avaliar a variação da fração de solvente (IAP) recuperado em função da vazão de vapor (VAP-DB) injetado no EVAP-DB

Tabela 33: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB)) - Frações dos componentes no clarificado de P(3HB) (CLAR-P(3HB))

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,0010
BIOM-2 (RES. CELULAR)	0,0000
IAP	0,9400
H2O	0,9400
CA(OH)2	0,9990
H3PO4	0,9990
CAHPO4	0,9990
FURFURAL	0,9990
AC.RED	0,9990
AC.LÁTICO	0,9990
PARA	0,9990
AUXFIL	1,0000

Tabela 34: Fluxo de massa e energia para o do filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB)) - processo utilizando propionato de isoamila (IAP).

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		PHBPUR	CLAR-PHB	PHBUMID
Temperatura	(°C)	75,1	75,1	75,1
Pressão	(Bar)	3,000	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	257,28	257,03	0,26
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	0,31	0,29	0,02
H2O	kg/h	10010,02	9409,42	600,60
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	9,16E-05	9,17E-08
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,01	6,72E-03	6,73E-06
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-37,439	-35,193	-2,246

4.9.1.5 Fluxograma da secagem de P(3HB), válido para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) e álcool isoamílico (IAA) como solvente

Na figura 39 é apresentado o fluxograma da etapa final de secagem de P(3HB) purificado, para o processo que utiliza IAP como solvente. O P(3HB) úmido (P(3HB)UMID) efluente do processo de purificação é submetido a um fluxo de ar quente (ARQUENTE) no interior do secador (SECADOR), resultando num fluxo de ar úmido (ARUMID) e um fluxo de P(3HB) seco (P(3HB)SECO). As condições operacionais consideradas para a simulação são apresentadas na tabela 35 e os resultados obtidos na tabela 36.

Tabela 35: Condições de entrada consideradas no processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza propionato de isoamila como solvente

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,9995
IAP	0,0100
H2O	0,0100

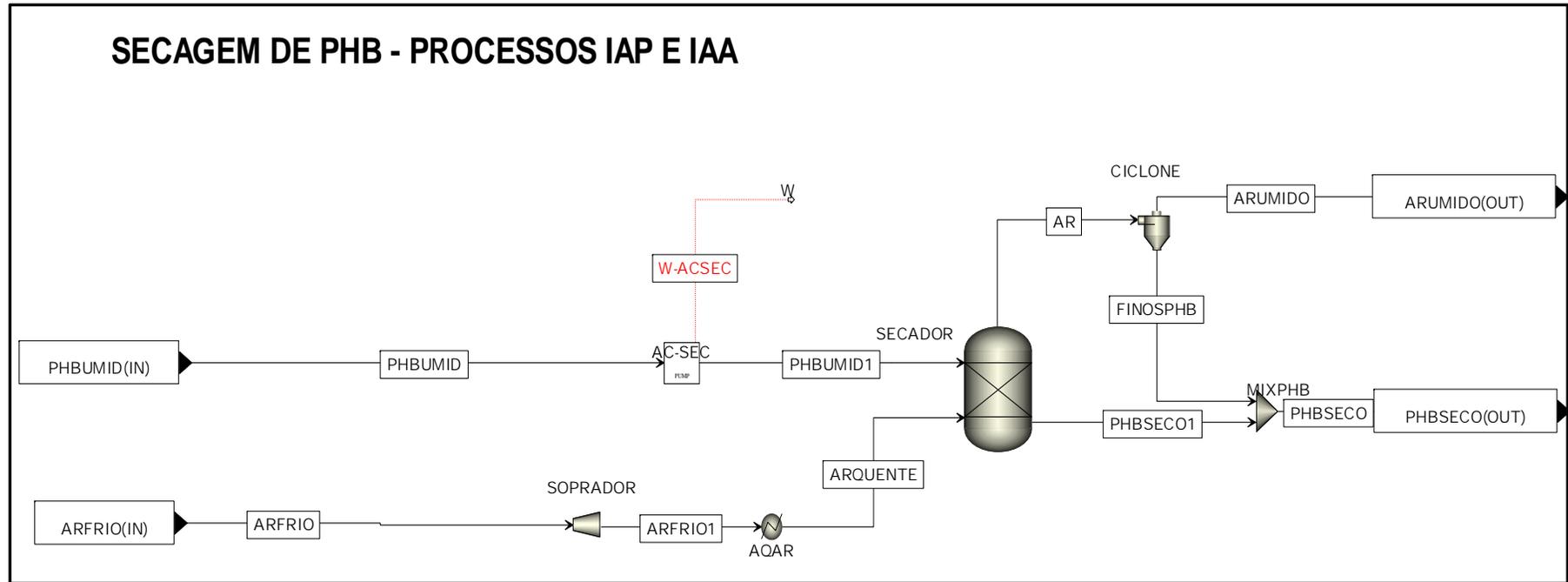


Figura 39: Fluxograma da secagem de P(3HB) para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) como solvente

Tabela 36: Resultados do balanço de massa e energia do processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza propionato de isoamila como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes			
		ARQUENTE	PHBUMID	PHBSECO	ARUMIDO
Temperatura	(°C)	140,00	75,1	44,5	44,5
Pressão	(Bar)	1,01	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	1,00	0,00	0,00	0,99
Vazão Mássica	kg/h	12500,00	857,65	265,23	13092,41
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	257,03	256,90	0,13
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	0,00	0,0185	0,0002	0,0183
H2O	kg/h	233,07	600,60	8,34	825,34
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	9,17E-08	0,00E+00	9,17E-08
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	6,73E-06	0,00E+00	6,73E-06
N2	kg/h	9410,18	0,00	0,00	9410,18
O2	kg/h	2856,75	0,00	0,00	2856,75
ENTALPIA	MMkcal/h		0,001	0,001	0,000

4.9.2 Fluxograma geral da extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB) para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAP) como solvente

As operações unitárias envolvendo o processo que utiliza o 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente foram organizadas por blocos hierárquicos agrupando as operações unitárias afins, conforme ilustrado na figura 40. Os blocos foram divididos em tratamento químico, concentração de lodo, extração, purificação e secagem de P(3HB) e seção de retificação de solvente, inexistente no processo IAP. O conteúdo dos blocos é detalhado nos descritivos apresentados a seguir.

4.9.2.1 Fluxograma do tratamento químico do fermentado inativado e concentração do lodo de biomassa para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.

O fluxograma, dados de entrada e resultados do balanço de massa e energia para as seções de tratamento químico do fermentado inativado e concentração de lodo são os mesmos considerados para o caso do processo que utiliza IAP como solvente, são descritos de forma detalhada nos itens 4.8.1.1 e 4.8.1.2.

4.9.2.2 Fluxograma da extração e recuperação de P(3HB) para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente

Na figura 41 é apresentado o fluxograma definido para a simulação do processo de extração e recuperação de P(3HB) utilizando o álcool isoamílico com solvente. O lodo de biomassa concentrado (LODO2) é alimentado no REATOR 1, onde é misturado a uma corrente de solvente retificado (IAA) previamente aquecido no trocador regenerativo (RG1-RE1 e RG2-RE1) e vapor de solvente retificado (VIAA-5) gerado na seção de retificação (RET-IAA). Após contato no REATOR 1 são obtidas duas correntes, uma de vapor (VAPIAA-2) constituída de um azeótropo heterogêneo (ver figura 24) e outra de extrato bruto (EXTR1) que contém parte do P(3HB) extraído do lodo de biomassa solubilizado no solvente, e os demais componentes do lodo. O extrato do REATOR 1 (EXTR1) é recalcado para um aquecedor auxiliar (AQRE-2) alimentando em seguida o REATOR-2. O vapor gerado no REATOR 1 (VAPIAA-2), é condensado em duas etapas, no condensador regenerativo CD-RE1, onde o fluido frio é o solvente IAA que alimenta o REATOR 1 e um segundo CD1-RE1 onde o fluido frio é água de refrigeração. O condensado assim obtido é encaminhado para separação de fases no separador SEP1. A fase pesada (H2OSEP1A), constituída predominante de água, (ver tabela 41 e 42) é encaminhada para a etapa de purificação (PURIFICA) e a fase leve, rica em IAA, é encaminhada para a seção de retificação (RET-IAA). O extrato bruto

efluente do REATOR-1, 110 °C é recalado para o trocador de calor AQRE-2, é aquecido até a temperatura de 125°C e alimentado no REATOR-2. O vapor efluente do REATOR-2 (VAPIAA3) após ser condensado no trocador CRE-2, é encaminhado ao separador de fases SEP2. As fases geradas recebem o mesmo destino que as fases separadas no SEP-1. O extrato efluente do REATOR-2 encaminhado para o filtro pré-capa representado pelo FILEXTR, que também é alimentado por uma corrente de auxiliar de filtração, AUXFIL. No FILEXTR o material em suspensão é separado da corrente rica em P(3HB) (BIOM-1) dissolvido (EXTFIL1), constituindo as impurezas separadas a TORTA 1. O extrato EXTRFIL1 é encaminhado para seção de remoção de solvente e purificação de P(3HB) e a TORTA 1 para recuperação de solvente e posterior descarte, ambas as operações se encontram definidas no bloco PURIFICA. As condições operacionais adotadas para a simulação são resumidas na tabela 37. Os resultados gerais obtidos para o bloco extração são apresentados nas tabelas 38 e 39. Na tabela 40 são apresentados os balanços de massa e energia para os REATORES 1 e 2, nas tabelas 41 e 42 os resultados da simulação da separação de fases dos condensados (SEP1 e SEP2) recuperados nos REATORES 1 e 2 e nas tabelas 43 e 44 os resultados obtidos para os aquecedores e condensadores. Os coeficientes de atividade nos separadores de fase dos azeótropos heterogêneos foram estimados pelo pacote NRTL1 e UNIQ2. Para os REATORES 1 e 2 os pacotes utilizados foram o UNIQAC e NRTL.

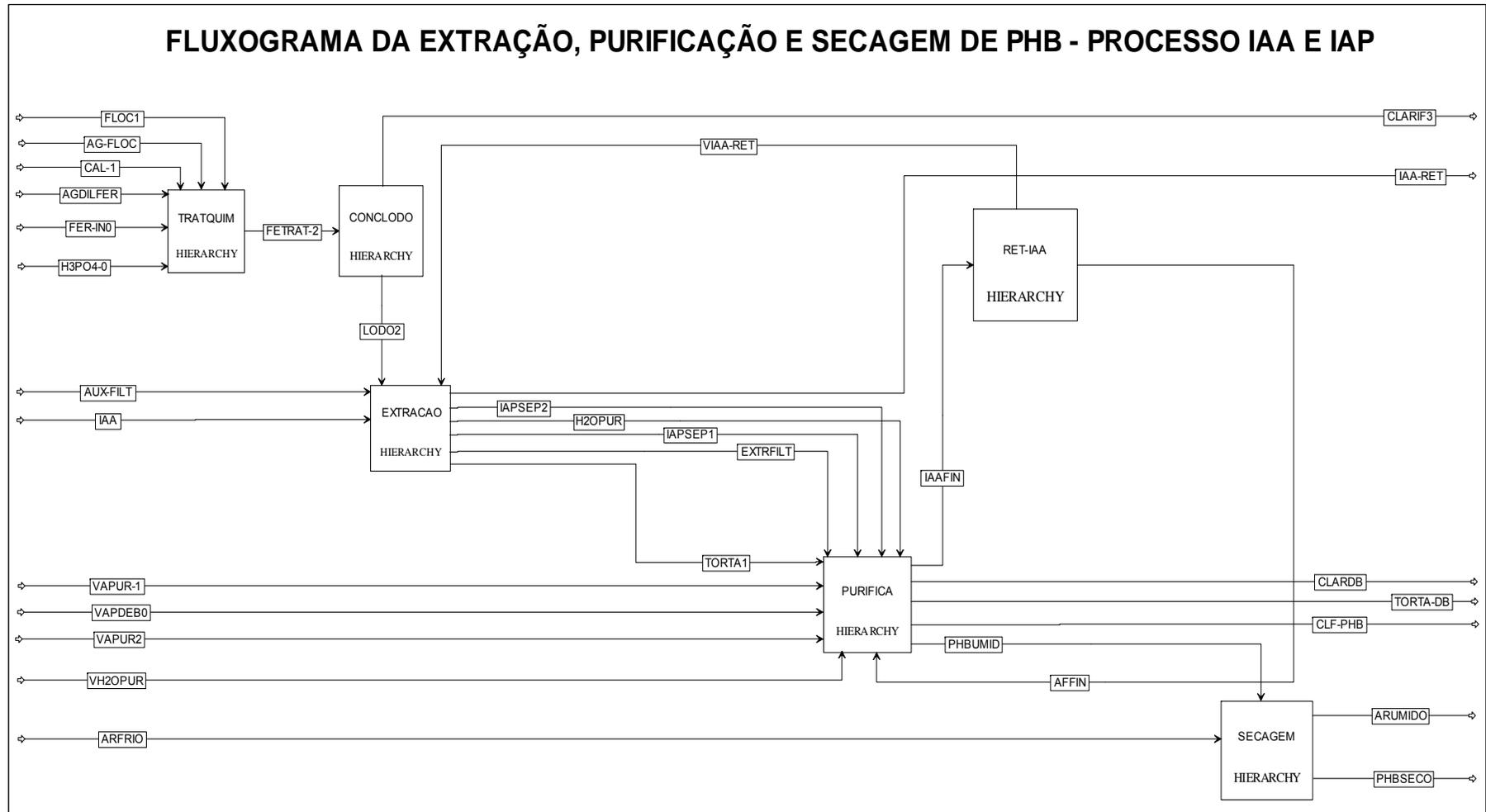


Figura 40: Fluxograma Geral da Extração, Recuperação, Purificação e Secagem de P(3HB) utilizando como solvente 3-metil-1-butanol (Álcool isoamílico - IAA)

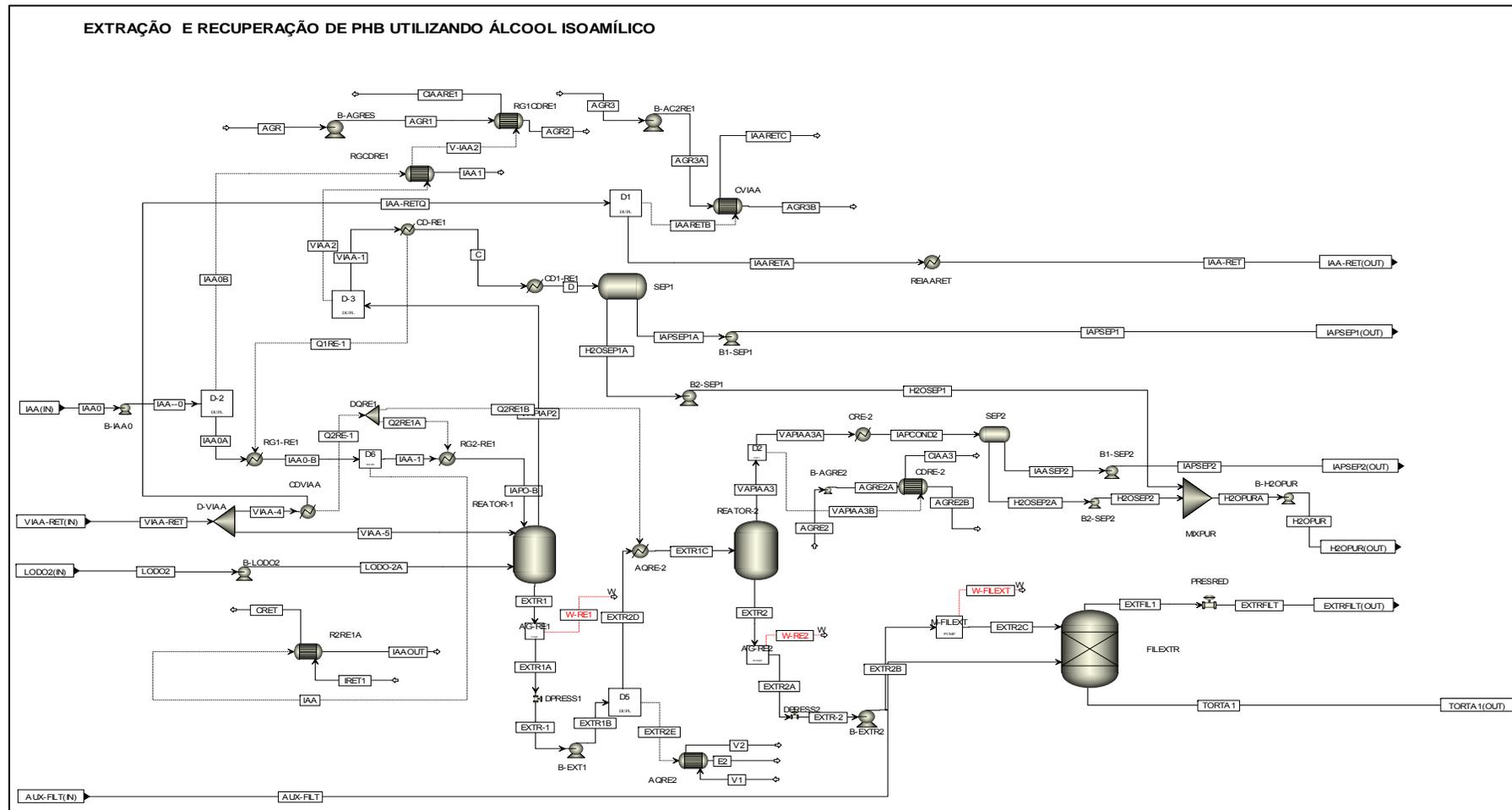


Figura 41: Fluxograma da seção de extração e recuperação de P(3HB) do lodo de biomassa utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico)

Tabela 37: Condições operacionais adotadas para simulação na seção de extração e recuperação de P(3HB), utilizando 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente

Dados Gerais adotados para Extração e Recuperação de PHB - Solvente IAA		
Parâmetros	Unidade	Valor
Reatores		
Temperatura Reator 1	°C	110,0
Temperatura Reator 2	°C	125,0
Temperatura Filtro da Extração	°C	125,0
Pressão máxima de operação	bar	1,11683
Teor de água (médio) no extrato 1 - saída reator 1	%(peso/peso)	0,5
Teor de água (médio) no extrato 1 - saída reator 2	%(peso/peso)	< 0,2
Filtro da Extração		
Concentração de PHB no Extrato Filtrado.	g PHB / 100 g ste	1,000
Carga de lodo por m ² de filtro (base seca)	kg/m ²	16,8
Dosagem de pré-capa (terra diatomácea)	kg/m ²	1,0
Concentração da suspensão auxiliar de filtração	kg/L ste	0,10
Carga de lodo e auxiliar de filtração por m ² de filtro (base seca)	kg/m ²	470
Altura da torta final nas bandejas (máxima)	mm	55
Densidade da torta na bandeja (base úmida)	kg/m ³	1,38
Eficiência extração no conjunto Reatores e Filtro da Extração	%	> 99,0
Teor de Solvente na torta final do filtro	%(peso/peso)	65 a 70
Teor de água em equilíbrio com solvente na torta final	kg água/100 kg ste	0,15 a 0,2
Eficiência global do Processo de extração e recuperação de PHB	%(peso/peso)	95 a 98

Tabela 38: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1butanol (IAA) - entradas do bloco EXTRACAO.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		LODO2	IAA	AUX-FILT	VIAA-RET	AGR	AGR-3
Temperatura	(°C)	37,7	30,0	30,0	157,7	28,0	28,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,317	3,500	1,043	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	885,26	25902,81	66,00	28399,03	30000,00	28883,20
BIOM-1 (PHB)	kg/h	258,58	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,27	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00
IAA	kg/h	0,00	25851,00	60,00	28333,37	0,000	0,00
H2O	kg/h	749,9	51,8	0,000	65,7	30000,0	28883,2
CA(OH)2	kg/h	24,29	2,24E-03	0,000	2,43E-03	0,000	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
CAHPO4	kg/h	10,36	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00
FURFURAL	kg/h	0,004	3,30E-03	0,000	6,43E-03	0,000	0,00
AC.RED	kg/h	0,002	1,91E-05	0,000	2,09E-05	0,000	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,019	1,88E-04	0,000	2,06E-04	0,000	0,00E+00
PARA	kg/h	0,453	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	0,000	6,00	0,000	0,000	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,8729	-24,723	-0,0566	-23,9949	-113,6094	-109,1908

Tabela 39: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA) - Saídas do bloco EXTRACAO

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		EXTRFILT	TORTA1	IAA-RET	IAASEP1	IAASEP2	H2OPUR
Temperatura	(°C)	125,8	96,7	35,0	35,0	35,0	35,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,013	1,368	1,250	1,250
Fração de Vapor	#	0,007	0,192	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	25656,81	2222,95	26501,39	581,55	429,98	647,50
BIOM-1 (PHB)	kg/h	257,28	1,293	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	25274,94	1943,36	26446,61	567,94	419,92	0,38
H2O	kg/h	124,58	136,90	54,78	13,607	10,1	647,1
CA(OH)2	kg/h	3,28E-05	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	1,04E-02	10,357	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	7,73E-05	7,74E-03	5,92E-03	1,02E-04	9,15E-05	6,64E-06
AC.RED	kg/h	2,09E-05	0,002	0,00E+00	3,089E-12	1,54E-11	2,52E-11
AC.LÁTICO	kg/h	1,88E-04	1,88E-02	1,67E-05	3,42E-06	6,71E-06	1,59E-05
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,000	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	6,000	0,00	0,000	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-22,390	-2,189	-25,059	-0,585	-0,432	-2,447

Tabela 40: Resultados dos fluxos de massa e energia para a REATOR1 da extração recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		REATOR 1					REATOR 2		
		IAP0-B	VIAA-5	LODO-2A	EXTR1	VAPIAA2	EXTR1C	EXTR2	VAPIAA3
Temperatura	(°C)	138,0	153,6	37,7	110,0	110,00	127,62	125,0	125,0
Pressão	(Bar)	1,115	1,043	1,250	1,115	1,115	1,013	1,115	1,115
Fração de Vapor	#	0,000	0,041	0,000	0,000	1,00	0,059	0,00	1
Vazão Mássica	kg/h	26443,48	2304,50	1143,84	28834,54	1057,28	28834,47	28232,77	601,71
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	258,58	258,58	0,00	258,58	258,58	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	100,27	100,27	0,00	100,27	100,27	0,00
IAA	kg/h	26390,59	2299,65	0,00	28122,01	568,23	28121,95	27701,97	419,99
H2O	kg/h	52,89	4,9	749,9	318,56	489,05	318,55	136,8	181,72
CA(OH)2	kg/h	0,002	0,00	24,29	24,29	2,62E-79	24,29	2,43E+01	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,000	10,36	10,36	0,00	10,36	10,36	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,000	10,36	10,36	0,00	10,36	10,36	0,00
FURFURAL	kg/h	3,35E-03	5,15E-04	4,14E-03	7,89E-03	1,07E-04	7,90E-03	7,80E-03	9,35E-05
AC.RED	kg/h	1,94E-05	0,00E+00	2,07E-03	2,09E-03	1,04E-11	2,09E-03	2,09E-03	3,32E-11
AC.LÁTICO	kg/h	1,91E-04	1,45E-06	1,86E-02	1,88E-02	1,15E-05	1,88E-02	1,88E-02	1,45E-05
PARA	kg/h	0,00	0,000	0,453	0,453	0,000	0,453	0,453	0,000
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-22,8219	-1,945	-4,19E+05	-4,19E+05	-1,9859			
Calor Transferido	Gcal/h			-0,368				-0,1136836	

Tabela 41: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Separadores de fases SEP1 e SEP2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 1 (SEP1)			SEPARADOR 2 (SEP2)		
		CIAA-1A	IAASEP1A	H2OSP1A	IAACOND2	IAASEP2	H2OSEP2
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	1062,13	584,22	477,91	596,59	426,29	170,30
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	570,829	570,546	0,283	416,412	416,312	0,101
H2O	kg/h	491,30	13,670	477,629	180,18	9,97	170,20
CA(OH)2	kg/h	2,66E-79	0,00	2,66E-79	1,36E-79	0,00	1,36E-79
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,08E-04	1,03E-04	4,66E-06	9,32E-05	9,12E-05	2,02E-06
AC.RED	kg/h	1,06E-11	3,13E-12	7,44E-12	3,32E-11	1,54E-11	1,79E-11
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	3,46E-06	8,23E-06	1,45E-05	6,71E-06	7,79E-06
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,3980	-0,587	-1,8058	-1,0748	-0,4287	-0,6435
Calor Transferido	Gcal/h	0,00			0,00		

Tabela 42: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Composição das fases dos Separadores SEP1 e SEP2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 1 (SEP1)			SEPARADOR 2 (SEP2)		
		CIAA-1A	IAASEP1A	H2OSP1A	IAACOND2	IAASEP2	H2OSEP2
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	1062,13	584,22	477,91	596,59	426,29	170,30
Fração mássica							
BIOM-1 (PHB)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAP		0,698	0,9766	5,9142E-04	0,6980	0,9766	5,91E-04
H2O		0,3020	0,0234	0,9994	0,3020	0,0234	0,9994
CA(OH)2		2,27E-82	0,00E+00	2,27E-82	2,27E-82	0,00E+00	2,27E-82
H3PO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL		1,56E-07	2,14E-07	1,18E-08	1,56E-07	2,14E-07	1,18E-08
AC.RED		5,57E-14	3,61E-14	1,05E-13	5,57E-14	3,61E-14	1,05E-13
AC.LÁTICO		2,43E-08	1,57E-08	4,57E-08	2,43E-08	1,57E-08	4,57E-08
PARA		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AUXFIL		0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 43: Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1butanol (IAA)

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes											
		RG1-RE1 (RGCRE1)				RG1CRE1				RG2-RE1(R2RE1A)			
		IAA0B	VIAA2	IAA1	VIAA2A	AGR1	VIAA2A	CIAARE1	AGR2	IAA	IRET1	IAAOUT	CRET
Temperatura	(°C)	30,0	110,0	41,9	93,6	28,0	93,6	35,0	34,6	52,0	153,0	136,6	71,6
Pressão	(Bar)	1,250	1,115	1,250	1,115	1,350	1,115	1,115	1,350	1,317	1,100	1,317	1,100
Fração de Vapor	#	0,000	1,000	0,000	0,408	0,000	0,408	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	26224,06	1062,13	26224,06	1062,13	30000,00	1062,13	1062,13	0,00	26224,06	25791,00	26224,06	25791,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	26171,606	570,83	26171,606	570,829	0,000	570,829	570,829	0,00	26171,606	25791,000	26171,606	25791,00
H2O	kg/h	52,45	491,30	52,45	491,30	30000,00	491,30	491,30	30000,00	52,45	0,00	52,45	0,00
CA(OH)2	kg/h	2,26E-03	2,66E-79	2,26E-03	2,66E-79	0,00E+00	2,66E-79	2,66E-79	0,00E+00	2,26E-03	0,00	2,26E-03	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,32E-03	1,08E-04	3,32E-03	1,08E-04	0,00E+00	1,08E-04	1,08E-04	0,00E+00	3,32E-03	0,00	3,32E-03	0,00
AC.RED	kg/h	1,92E-05	1,06E-11	1,92E-05	1,06E-11	0,00E+00	1,06E-11	1,06E-11	0,00E+00	1,92E-05	0,00E+00	1,92E-05	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	1,89E-04	1,17E-05	1,89E-04	1,17E-05	0,00E+00	1,17E-05	1,17E-05	0,00E+00	1,89E-04	0,00	1,89E-04	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-24,8757	-1,995	-24,6659	-2,2048	-113,609	-2,205	-2,398	-113,416	-24,479	-21,747	-22,667	-23,559
Calor Transferido	Gcal/h	0,210				0,19320706				1,8122E+00			
LMTD	°C	65,83				24,3669387				17,95			
ÁREA	m2	7,08				17,6201464				224,31			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C	450				450				450			

Tabela 44: Fluxo de massa e energia e características básicas dos trocadores de calor e condensadores da seção de extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1butanol (IAA)

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes											
		AQRE-2 (AQRE2)				REIAARET(CVIAA)				CRE-2 (CRE2)			
		EXTR2E	V1	EXTR2F	CV1	IAARET	AGR3A	AGR3B	IAARETC	VAPIAA3B	AGRE2	AGRE2A	IAACOND2A
Temperatura	(°C)	110,2	153,2	125,0	133,8	46,0	28,0	35,0	35,0	125,0	28,0	45,0	35,0
Pressão	(Bar)	1,250	1,013	1,250	1,013	1,013	1,350	1,350	1,013	1,115	1,013	1,013	1,115
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	28591,12	25791,39	28591,12	25791,39	26281,54	29180,53	29180,53	26281,54	596,59	11450,00	11450,00	596,59
BIOM-1 (PHB)	kg/h	258,58	0,00	258,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,27	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	27881,309	25791,386	27881,309	25791,386	26226,110	0,000	0,000	26226,110	416,413	0,000	0,000	416,413
H2O	kg/h	315,84	0,00	315,84	0,00	55,42	29180,53	29180,53	55,42	180,18	11450,00	11450,00	180,18
CA(OH)2	kg/h	24,29	0,00	24,29	0,00	0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	10,36	0,00	10,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	7,86E-03	0,00E+00	7,86E-03	0,00E+00	5,93E-03	0,00E+00	0,00E+00	5,93E-03	9,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,32E-05
AC.RED	kg/h	2,09E-03	0,00E+00	2,09E-03	0,00E+00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,32E-11	0,00E+00	0,00E+00	3,32E-11
AC.LÁTICO	kg/h	1,88E-02	0,00E+00	1,88E-02	0,00E+00	1,66E-05	0,00	0,00	1,66E-05	1,45E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,45E-05
PARA	kg/h	0,453	0,00	0,453	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-25,8006	-21,7425	-25,3268	-22,2174	-24,6534	-110,5057	-110,3078	-24,8513	-0,8849	-43,3609	-43,1710	-1,0748
Calor Transferido	Gcal/h	0,4749				1,9790E-01				1,8996E-01			
LMTD	°C	25,83				8,84				29,96			
ÁREA	m2	40,85				49,74				14,09			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C	450				450				450			

4.9.2.3 Fluxograma da purificação de P(3HB) processo que utiliza o 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente

Na figura 42 é apresentada a configuração da seção de purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta de filtro, utilizada para simulação no software Aspen Plus v-7.1. O extrato filtrado (EXTRFILT), efluente da seção de extração e recuperação de P(3HB), após ser parcialmente resfriado no trocador regenerativo RPUR1, passa por um segundo estágio de resfriamento no trocador (R-FLTG), onde ocorre a precipitação do P(3HB) dissolvido no extrato, e é, então, encaminhado ao filtro tangencial FILTANG. Na filtração tangencial são geradas duas correntes, uma de permeado constituída de álcool isoamílico, impurezas orgânicas (materiais coloridos dissolvidos), IAA-FT e outra contendo uma suspensão de P(3HB) concentrada (cerca de 3,0 % peso/peso), EXTCONC. A corrente de permeado recuperada é enviada para a seção de retificação, juntamente com demais correntes de álcool isoamílico recuperadas do processo e o extrato concentrado enviado para a remoção de solvente e purificação nos evaporadores EVAP1 e 2. No evaporador 1 (EVAP1) o extrato concentrado no FILTANG (EXTCONC1) recebe a adição de água (H2OPUR) previamente aquecida no trocador regenerativo de calor AQPUR1A e a injeção direta de vapor saturado a 2,5 Bar, VAPUR1, de modo a promover o arraste de solvente para a fase vapor (VAPIAP4) efluente do evaporador 1 (EVAP1), mantido sob vácuo. Esta fase constitui um azeótropo heterogêneo (ver figura 22 e 24) que após ser condensado no condensador CEVAP1 é encaminhada ao separador 3 (SEP3) onde ocorrerá a separação de fases, sendo a fase pesada, H2OSPEP3 predominantemente constituída de água e a fase leve, orgânica, IAPSEP3A basicamente constituída de 3-metil-1-butanol (IAA). A fase pesada retorna para o evaporador 1 e a fase leve é encaminhada para a seção de retificação de solvente. O material que sofreu remoção parcial de solvente no evaporador 1, P(3HB)PUR1 é encaminhado para o segundo estágio, de esgotamento de solvente do P(3HB), no evaporador (EVAP2), mantido sob vácuo, onde recebe a injeção direta de vapor VAPUR2 (vapor saturado a 2,5 Bar) de modo a promover o arraste de solvente para a fase

vapor (VAPIAP5). Esta fase após ser condensada no condensador CEVAP2 é encaminhada ao separador 4 (SEP4). Para as fases separadas é dado o mesmo encaminhamento efetuado para o estágio anterior. No evaporador EVAP-DEB é efetuada a recuperação de solvente da TORTA1 produzida no filtro da extração, através da introdução de água recuperada do processo (AFFIN e H2ODEB) e vapor saturado a 2,5 bar (VAPDEB0). O sistema é mantido sob vácuo, os vapores recuperados no EVAP-DEB são condensados no condensador CEVAPDB e as fases leve e pesada separadas no separador SEP-DEB. A fase leve é encaminhada para retificação e a fase pesada retorna ao evaporador EVAP-DEB como descrito anteriormente. O efluente da recuperação de solvente da torta do filtro da extração, DBDES1 é encaminhado ao filtro de resíduo celular FILDB onde o material em suspensão é separado da água residual (CLARDB) e enviado ao tratamento de resíduo. A torta recuperada TORTA-DB é enviada para disposição na lavoura, juntamente com torta e cinzas da caldeira ou disposta no tratamento de resíduo sólido.

Os resultados do balanço de massa e energia produzido na simulação do bloco purificação de P(3HB) (PURIFICA) são apresentados a seguir nas tabelas 45, 46 e 47. As condições operacionais e os resultados referentes ao balanço de massa e energia do filtro tangencial (FILTANG) são apresentados nas tabelas 48 e 49, respectivamente. Os balanços de massa e energia para os evaporadores EVAP-1 e EVAP-2 são apresentados na tabela 50. Nas tabelas 51 e 52 são mostrados os resultados da separação de fases SEP3 e SEP4 e as principais características dos condensadores da evaporação 1 (CEVAP-1) e evaporação 2 (CEVAP-2) são apresentadas na tabela 53. Na tabela 54 os resultados da recuperação de solvente da torta da extração EVAP-DEB e CVAPDB, na tabela 57 são apresentados os fluxos de massa e energia e as principais características do resfriador de extrato filtrado na alimentação do filtro tangencial (R-FLTG) e aquecedor da água da purificação (AQPUR-1A). Nas tabelas 55 e 56 são apresentados os fluxos de massa e energia do separador de solvente SEPDEB e as respectivas frações mássicas dos componentes.

Finalmente, nas tabelas 58 e 59 são apresentadas as condições operacionais e resultados da filtração de torta após remoção de solvente (TORTA-DB), respectivamente.

Para a tomada de decisão com relação à quantidade de vapor a ser injetada na evaporação 1 (EVAP1), evaporação 2 (EVAP2) foram efetuadas análise de sensibilidade semelhantes às exemplificadas nas figuras 34, 35, 36 e 37. A análise de sensibilidade para a remoção de solvente da torta do filtro da extração (TORTA1) é exemplificada na figura 38.

Tabela 45: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Entradas do bloco PURIFICA.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		AGEVAP1	AGEVAP2	AGDEB
Temperatura	(°C)	28,0	28,0	28,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	150000,00	160558,00	111981,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/h	150000,0	160558,0	111981,0
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-568,047	-608,030	-424,070

Tabela 46: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Entradas do bloco PURIFICA, continuação.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes								
		EXTRFILT	TORTA1	H2OPUR	IAASEP1	IAASEP2	VAPUR1	VAPDEB0	VAPUR2	AFFIN
Temperatura	(°C)	125,8	96,7	35,0	35,0	35,0	127,5	127,5	127,5	36,6
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,250	1,368	1,250	2,500	2,500	2,500	1,250
Fração de Vapor	#	0,007	0,192	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	25655,52	2222,95	647,50	581,55	429,98	4650,00	7044,93	4650,00	244,68
BIOM-1 (PHB)	kg/h	255,99	1,293	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	25274,94	1943,36	0,38	567,94	419,92	0,00	0,00	0,00	0,82
H2O	kg/h	124,58	136,90	647,1	13,607	10,1	4650,0	7044,9	4650,0	243,9
CA(OH)2	kg/h	3,28E-05	24,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	1,04E-02	10,357	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	7,73E-05	7,74E-03	6,64E-06	1,02E-04	9,15E-05	0,00	0,00	0,00	6,58E-05
AC.RED	kg/h	2,09E-05	0,002	2,52E-11	3,089E-12	1,54E-11	0,00	0,00	0,00	2,10E-09
AC.LÁTICO	kg/h	1,88E-04	1,88E-02	1,59E-05	3,42E-06	6,71E-06	0,00	0,00	0,00	2,94E-07
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	6,000	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-22,390	-2,189	-2,447	-0,585	-0,432	-14,7042	-22,2774	-14,7042	-0,9222

Tabela 47: Resultado dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente 3-metil-1-butanol-
Saídas do bloco PURIFICA

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		CLARDB	TORTADB	IAAFIN	CLF-PHB	PHBUMID	AGEVAP1A	AGEVAP2A	AGDEB1
Temperatura	(°C)	60,0	60,0	109,4	45,3	45,3	45,0	45,4	45,4
Pressão	(Bar)	1,216	1,216	1,013	1,013	3,040	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,007	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	3055,90	122,38	28635,00	9242,77	847,22	150000,00	160558,00	111981,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	1,293	0,00	0,00	257,26	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	78,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	0,035	1,180	28324,10	0,041	0,0026	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/h	3055,84	24,29	310,89	9242,73	589,962	150000,0	160558,0	111981,0
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	2,43E-03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	10,347	0,010	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	7,43E-04	1,91E-05	3,74E-03	5,94E-07	6,46E-10	0,00	0,00	0,00
AC.RED	kg/h	2,00E-03	5,12E-05	2,07E-05	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	1,80E-02	4,60E-04	1,99E-04	1,47E-05	1,60E-08	0,00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,453	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-11,510	-0,172	-26,132	-32,074	-2,224	-565,554	-605,300	-422,166

Tabela 48: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro tangencial FILTANG – “SPLIT” permeado IAA-FT.

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,0000
BIOM-2 (RES. CELULAR)	0,0000
IAA	0,7600
H2O	0,7600
CA(OH)2	0,7600
H3PO4	0,7600
CAHPO4	0,7600
FURFURAL	0,7600
AC.RED	0,7600
AC.LÁTICO	0,7600

Tabela 49: Resultados da simulação para o do filtro tangencial para extrato filtrado resfriado, FILTANG.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		EXTFILTC	EXT-CONC	IAA-FT
Temperatura	(°C)	40,0	40,0	40,0
Pressão	(Bar)	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	25808,64	6389,61	19419,03
BIOM-1 (PHB)	kg/h	257,28	257,28	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	25426,04	6102,25	19323,79
H2O	kg/h	125,324	30,078	95,246
CA(OH)2	kg/h	2,429E-03	5,829E-04	1,846E-03
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	4,32E-05	1,04E-05	3,28E-05
AC.RED	kg/h	2,07E-05	4,97E-06	1,57E-05
AC.LÁTICO	kg/h	1,86E-04	4,47E-05	1,41E-04
PARA	kg/h	0,000	0,000	0,000
AUXFIL	kg/h	0,00	0,000	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-24,274	-5,826	-18,448

Tabela 50: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Evaporadores de solvente EVAP1 e EVAP2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes									
		EVAP1					EVAP2				
		H2PURAQ	VAPUR-1	EXT-CON1	PHBPUR1	VAPIAP4	VAPUR-2	PHBPUR1B	H2OSEP4A	VAPIAA5	PHBPUR2
Temperatura	(°C)	98,0	127,5	40,0	54,0	54,04	127,54	54,40	35,0	60,0	60,0
Pressão	(Bar)	1,013	2,500	1,250	0,200	0,200	2,500	1,250	1,250	0,200	0,200
Fração de Vapor	#	0,00	1,000	0,00	0,000	1,000	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	4330,63	4650,00	6389,61	5451,47	9918,77	4650,00	5451,47	4646,67	4658,11	10090,02
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	257,28	257,28	0,00	0,00	257,28	0,00	0,00	257,28
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	2,56	0,00	6102,25	11,22	6093,59	0,00	11,220	2,748	13,925	0,044
H2O	kg/h	4328,1	4650,0	30,078	5182,96	3825,18	4650,00	5182,96	4643,918	4644,19	9832,7
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	5,829E-04	5,83E-04	4,09E-82	0,00	5,83E-04	0,00	2,04E-82	5,83E-04
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,97E-06
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,84E-06	0,00	2,71E-06	7,19E-07	1,18E-05	0,00E+00	7,19E-07	0,00	4,24E-06	1,54E-06
AC.RED	kg/h	2,52E-11	0,00	4,97E-06	4,97E-06	4,15E-16	0,00E+00	4,97E-06	0,00	5,70E-16	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	1,60E-05	0,00	6,06E-05	1,60E-05	3,15E-08	0,00E+00	1,60E-05	0,00	2,74E-08	6,06E-05
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-16,0862	-14,704	-5,826	-19,5050	-17,1115	-14,7042	-19,5031	-17,5572	-14,839	-36,9260
Calor Transferido	Gcal/h	0,000E+00						0,00E+00			

Tabela 51: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Separadores SEP3 e SEP4

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 3 (SEP3)			SEPARADOR 4 (SEP4)		
		CPUR1C	H2OSEP3	IAPSEP3A	CPUR2C	H2OSEP4	IAASEP4A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Vazão Mássica	kg/h	9918,71	3681,43	6237,27	4658,11	4646,67	11,44
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	6093,506	2,177	6091,329	13,924	2,748	11,176
H2O	kg/h	3825,20	3679,254	145,945	4644,19	4643,92	0,27
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	1,18E-05	3,72E-07	1,14E-05	6,70E-06	6,41E-06	2,85E-07
AC.RED	kg/h	3,15E-08	1,99E-08	1,16E-08	2,74E-08	2,74E-08	2,32E-11
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-20,2298	-13,910	-6,2722	-17,5682	-17,5573	-0,0115
Calor Transferido	Gcal/h	4,74E-02			-6,12E-04		

Tabela 52: Resultados dos fluxos de massa e energia para a extração e recuperação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Composição das fases dos separadores SEP3 e SEP4

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes					
		SEPARADOR 3 (SEP3)			SEPARADOR 4 (SEP4)		
		CPUR1C	H2OSEP3	IAPSEP3A	CPUR2C	H2OSEP4	IAASEP4A
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,00	35,00
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000
Fração mássica							
BIOM-1 (PHB)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA		0,614	5,91E-04	0,9766	0,0030	5,91E-04	0,9766
H2O		0,3857	0,9994	0,0234	0,9970	0,9994	0,0234
CA(OH)2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL		1,19E-09	1,01E-10	1,83E-09	1,44E-09	1,38E-09	2,49E-08
AC.RED		0,00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO		3,17E-12	5,40E-12	1,86E-12	5,88E-12	5,89E-12	2,03E-12
PARA		0,00	0,000	0,00	0,00	0,000	0,00

Tabela 53: Resultados dos fluxos de massa e energia para a purificação de P(3HB) utilizando como solvente o 3-metil-1-butanol (IAA)- Condensadores CEVAP-1 e CEVAP-2

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		Condensador Eaporador 1 - CEVAP1				Condensador do evaporador 2- CEVAP-2			
		VAPIAP4	AGEVAP1	CPUR1A	AGEVAP1A	VAPIAP5	AGEVAP2B	CPUR2A	AGEVAP2A
Temperatura	(°C)	54,0	28,0	35,0	45,0	60,0	28,0	45,4	35,0
Pressão	(Bar)	0,200	1,013	0,200	1,013	0,200	1,013	1,013	0,200
Fração de Vapor	#	0,794	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,00
Vazão Mássica	kg/h	9901,04	149431,95	9898,55	149434,45	4643,27	159949,97	159952,70	4640,54
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	6093,595	0,00	6093,595	0,00	13,924	0,000	0,000	13,92
H2O	kg/h	3825,18	150000,00	3825,18	150000,00	4644,19	160558,00	160558,00	4644,19
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	2,04E-82	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-82
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,13E-06	0,00	3,13E-06	0,00	6,70E-06	0,00E+00	0,00E+00	6,70E-06
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	5,70E-16	0,00E+00	0,00E+00	5,70E-16
AC.LÁTICO	kg/h	8,29E-09	0,00	8,29E-09	0,00	2,74E-08	0,00E+00	0,00E+00	2,74E-08
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MWkcal/h	-17,7365	-568,047	-20,2299	-565,5536	-14,839	-608,030	-605,300	-17,568
Calor Transferido	Gcal/h	0,276942				2,7295			
LMTD	°C	11,19				10,34			
ÁREA	m2	55,0				586,6			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C	450				450			

Tabela 54: Fluxos de massa e energia e principais características do evaporador de solvente da torta (EVAPDEB) e condensador CEVAPDB, para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		EVAP. SOLVENTE DA TORTA- EVAP-DEB				COND. EVAP. SOLVENTE DA TORTA- CEVAPDB			
		VAPDEB0	MIXDEB	VAPDEB1	DBDES	VAPDEB1	AGDB	CSTDB	AGDB2
Temperatura	(°C)	75,1	127,5	145,4	35	57,3	28	35,0	45,5
Pressão	(Bar)	1,250	2,500	3,500	1,01325	0,201	1,01325	0,201	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	1,000	0,000	0	1,000	0	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	2995,64	5043,98	4737,47	3302,14	4713,19	111981,00	4713,19	111981,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	1,293	0,00	1,293	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	100,266	0,00	100,26615	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	0,000	1916,22	1912,717	3,501299	1912,717	0,00	1912,717	0,000
H2O	kg/h	2971,35	3009,37	2800,46	3180,2551	2800,46	111981	2800,46	111981,00
CA(OH)2	kg/h	24,285	0,00	24,285	0	1,768E-77	0,000E+00	1,768E-77	0,000E+00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,000	10,347	0,000	10,347	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	4,62E-03	3,86E-03	7,62E-04	1,23E-03	3,86E-03	0,00E+00	3,86E-03	0,00
AC.RED	kg/h	0,00E+00	2,05E-03	3,11E-13	2,05E-03	3,11E-13	0,00E+00	3,11E-13	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00E+00	1,84E-02	1,35E-05	1,84E-02	1,35E-05	0,00E+00	1,35E-05	0,00
PARA	kg/h	0,000	0,453	0,000	0,453	0,000	0,000	0,000	0,000
AUXFIL	kg/h	0,000	6,000	0,000	6,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,8226	-2,037	-0,3115	-2,504455	-10,4752	-424,0698	-12,395	-422,150
Calor Transferido	Gcal/h	0,0000E+00				1,9199			
LMTD	°C					9,18			
ÁREA	m2					464,95			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C					450			

Tabela 55: Fluxos de massa para o SEPDB para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		SEPARADOR DEBRIS (SEPDB)		
		CSTDB	AFDEB	IADEB
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	4713,19	2756,30	1956,88
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	1912,718	1,630	1911,089
H2O	kg/h	2800,46	2754,669	45,789
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,86E-03	2,79E-04	3,58E-03
AC.RED	kg/h	0,00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	1,35E-05	1,09E-05	2,66E-06
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
AUXFILT	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-12,3950	-10,415	-1,9678
Calor Transferido	Gcal/h		1,25E-02	

Tabela 56: Fluxos de massa para o SEPDB para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		SEPARADOR DEBRIS (SEPDB)		
		CSTDB	AFDEB	IADEB
Temperatura	(°C)	35,0	35,0	35,0
Pressão	(Bar)	1,216	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000
Fração mássica				
BIOM-1 (PHB)		0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)		0,00	0,00	0,00
IAA		0,406	5,91E-04	0,9766
H2O		0,5942	0,9994	0,0234
CA(OH)2		0,00	0,00	0,00
H3PO4		0,00	0,00	0,00
CAHPO4		0,00	0,00	0,00
FURFURAL		8,19E-07	1,01E-07	1,83E-06
AC.RED		0,00	0,00E+00	0,00E+00
AC.LÁTICO		2,87E-09	3,94E-09	1,36E-09
PARA		0,00	0,000	0,00

Tabela 57: Fluxos de massa e energia e principais características do resfriador de extrato filtrado na alimentação do filtro tangencial (R-FLTG) e aquecedor da água da purificação (AQPUR-1A), para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes							
		RESFRIADOR EXTRATO (R-FLTG)				AQUECEDOR DE ÁGUA DA PURIFICAÇÃO (AQPUR-1A)			
		AR1	EXF1	AR2	EXF2	H2OPUR1B	VAPH2OPU	H2OPUR1C	COND1
Temperatura	(°C)	28,0	49,5	40,4	38,253596	35,0	127,540596	98,0	127,0
Pressão	(Bar)	1,350	1,013	1,350	1,01325	1,013	2,5	1,013	2,500
Fração de Vapor	#	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
Vazão Mássica	kg/h	16450,00	25808,30	16450,00	25808,30	4330,65	530,00	4330,65	530,00
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	257,283	0,00	257,283	0,00	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,000	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	0,000	25425,69	0,000	25425,687	2,561	0,00	2,561	0,000
H2O	kg/h	16450,00	125,32	16450,00	125,32201	4328,09	530	4328,09	530,00
CA(OH)2	kg/h	0,00E+00	2,43E-03	0,00E+00	2,43E-03	0,000	0,000	0,000	0,000
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CAHPO4	kg/h	0,000E+00	1,036E-02	0,000E+00	1,036E-02	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00E+00	4,32E-05	0,00E+00	4,32E-05	4,11E-06	0,00E+00	4,11E-06	0,00
AC.RED	kg/h	0,00E+00	2,07E-05	0,00E+00	2,07E-05	2,52E-11	0,00E+00	2,52E-11	0,00E+00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00E+00	1,86E-04	0,00E+00	1,86E-04	1,60E-05	0,00E+00	1,60E-05	0,00
PARA	kg/h	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
AUXFIL	kg/h	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ENTALPIA	MMkcal/h	-62,2956	-24,105	-62,0966	-24,30406	-16,3632	-1,6759608	-16,086	-1,953
Calor Transferido	Gcal/h	1,9900E-01				0,2769			
LMTD	°C	9,62				54,99			
ÁREA	m ²	45,9				11,19			
U médio (sujo)	kcal/h.m ² .°C	450				450			

Tabela 58: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente (TORTA-DB)- Processo IAA.

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	1,0000
BIOM-2 (RES. CELULAR)	1,0000
IAA	0,9980
H2O	0,0250
CA(OH)2	1,0000
H3PO4	1,0000
CAHPO4	1,0000
FURFURAL	0,0250
AC.RED	0,0250
AC.LÁTICO	0,0250
PARA	1,0000
AUXFIL	1,0000

Tabela 59: Resultados da simulação para o do filtro de torta após remoção de solvente, FILDB – Processo IAA.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		DBDES2	CLARDB	TORTA-DB
Temperatura	(°C)	60,0	60,0	60,0
Pressão	(Bar)	1,216	1,216	1,216
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	3325,13	3100,78	224,35
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	100,27	0,00	100,27
IAA	kg/h	3,50	0,01	3,49
H2O	kg/h	3180,26	3100,75	79,51
CA(OH)2	kg/h	24,285	0,000	24,285
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	10,35	0,00	10,35
FURFURAL	kg/h	7,62E-04	7,43E-04	1,90E-05
AC.RED	kg/h	2,05E-03	2,00E-03	5,12E-05
AC.LÁTICO	kg/h	1,84E-02	1,80E-02	4,60E-04
PARA	kg/h	0,453	0,000	0,453
AUXFIL	kg/h	6,00	0,000	6,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-11,986	-11,645	-0,342

Os dados de entrada considerados para a filtração de P(3HB) (FILTPHB) são apresentados na tabela 60 e os resultados de balanço de massa e energia na tabela 61.

4.9.2.4 Fluxograma da secagem de P(3HB) para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAA) como solvente.

Na figura 39 é apresentado um fluxograma da etapa final de secagem de P(3HB) purificado, para o processo que utiliza IAA como solvente. O P(3HB) úmido (PHBUMID) efluente do processo de purificação é submetido a um fluxo de ar quente (ARQUENTE) no interior do secador (SECADOR), resultando num fluxo de ar úmido (ARUMID) e um fluxo de P(3HB) seco (PHBSECO). As condições operacionais consideradas para a simulação são apresentadas na tabela 62 e os resultados obtidos na tabela 63.

4.9.2.5 Fluxograma da desidratação de 3-metil-1-butanol (IAA).

Na figura 43 é mostrado o fluxograma da desidratação de 3-metil-1-butanol. No processo em questão o álcool isoamílico recuperado do processo, IAAFIN é misturado ao solvente recuperado no separador de topo da coluna, SEP-RET, e a mistura alimenta na coluna de retificação RET-IAA. No topo da coluna é separada uma corrente de vapor rica em água, CIAA que após condensação em parte alimenta o separador SEP-RET e em parte retorna ao topo da coluna (refluxo).

Á água fraca recuperada é enviada a etapa de purificação. No fundo da coluna é recuperado o solvente retificado na forma de vapor desidratado, VIAA-RET, que é encaminhado para a seção de purificação para condensação e troca térmica regenerativa. As condições de entrada e saída do bloco de retificação de solvente, RET-IAA é apresentado na tabela 64. Os dados operacionais e principais características da coluna de retificação, refeedor e condensador são apresentados nas tabelas 65 e 66, 67 e 68, respectivamente.

Tabela 60: Condições operacionais consideradas na simulação para o do filtro de P(3HB) purificado (FILP(3HB))- Frações dos componentes no clarificado de P(3HB) (CLAR-P(3HB)) – Processo IAA.

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,0010
BIOM-2 (RES. CELULAR)	0,0000
IAP	0,9400
H2O	0,9400
CA(OH)2	0,9990
H3PO4	0,9990
CAHPO4	0,9990
FURFURAL	0,9990
AC.RED	0,9990
AC.LÁTICO	0,9990
PARA	0,9990
AUXFIL	1,0000

Tabela 61: Fluxo de massa e energia da filtração de P(3HB) purificado (FILPHB) – Processo IAA.

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		PHBPUR	CLAR-PHB	PHBUMID
Temperatura	(°C)	75,1	75,1	75,1
Pressão	(Bar)	3,000	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	10267,62	9666,74	600,88
BIOM-1 (PHB)	kg/h	257,28	257,03	0,26
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAP	kg/h	0,31	0,29	0,02
H2O	kg/h	10010,02	9409,42	600,60
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	9,16E-05	9,17E-08
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,01	6,72E-03	6,73E-06
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
AUXFIL	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-37,439	-35,193	-2,246

Tabela 62: Condições de entrada consideradas no processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza 3-metil-1butanol como solvente

Componente	FRAÇÃO SEPARADA (%)
BIOM-1 (PHB)	0,9990
IAP	0,0100
H2O	0,0100

Tabela 63: Resultados do balanço de massa e energia do processo de secagem de P(3HB) úmido para o processo que utiliza 3-metil-1-butanol como solvente

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes			
		ARQUENTE	PHBUMID1	AR	PHBSECO1
Temperatura	(°C)	140,00	48,9	43,9	43,9
Pressão	(Bar)	1,01	1,013	1,013	1,013
Fração de Vapor	#	1,00	0,00	0,99	0,00
Vazão Mássica	kg/h	12500,00	841,35	13077,55	263,79
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	255,73	0,128	255,606
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	0,00E+00	2,79E-03	2,76E-03	2,79E-05
H2O	kg/h	233,07	585,61	810,49	8,19
CA(OH)2	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	0,00	3,81E-10	0,00E+00	3,81E-10
AC.RED	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00
AC.LÁTICO	kg/h	0,00	1,01E-08	0,00E+00	1,01E-08
N2	kg/h	9410,18	0,00	9410,18	0,00
O2	kg/h	2856,75	0,00	2856,75	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-0,393	-2,206	-2,568	-0,031

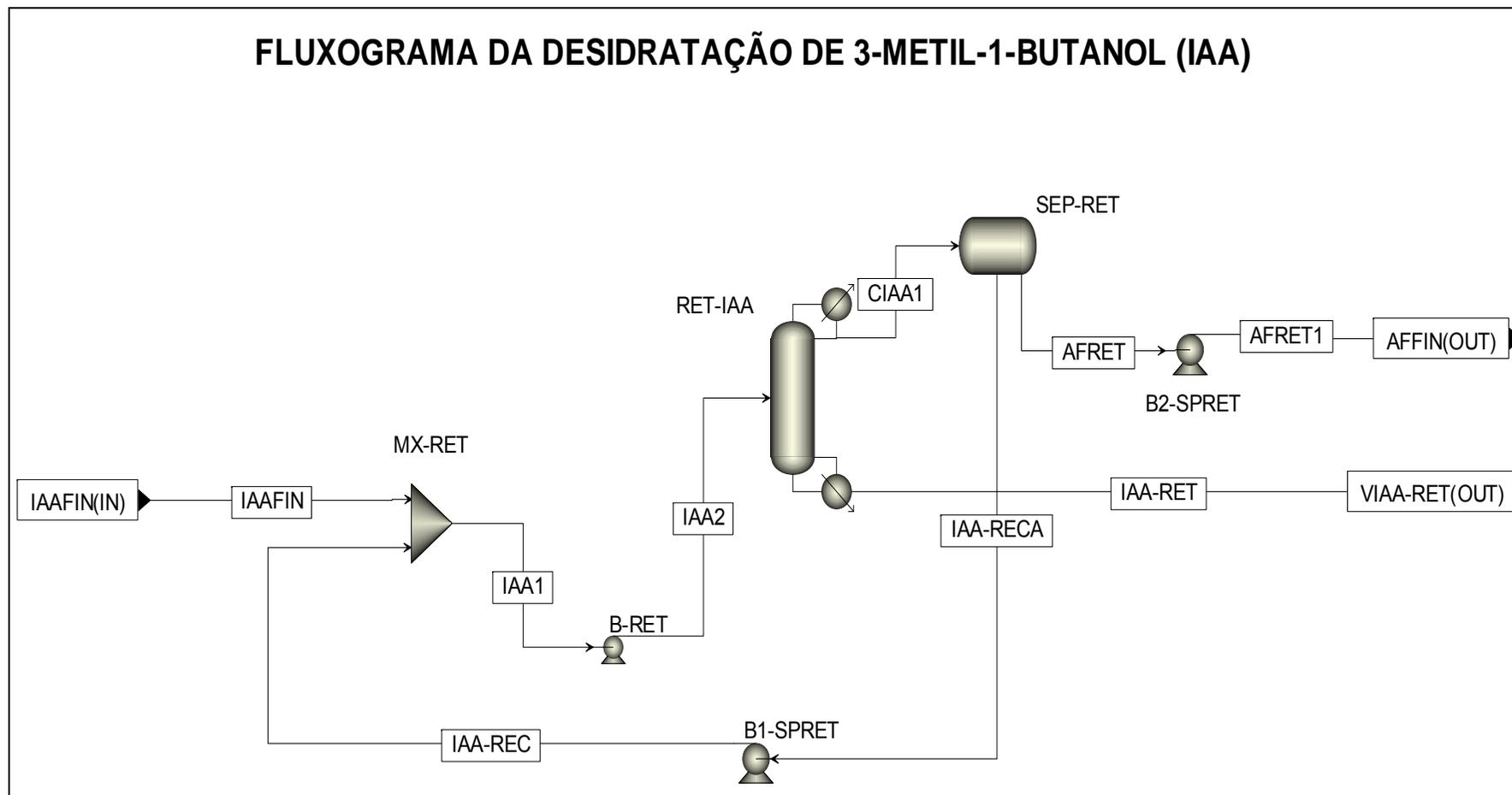


Figura 43: Fluxograma da seção de desidratação de 3-metil-1-butanol (IAA).

4.10 Comparação entre o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) e 3-metil- 1-butanol (IAA) como solvente.

A seguir são discutidos e comparados os resultados obtidos para os dois processos avaliados para extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB), processos IAP e IAA.

4.10.1 Comparação das operações unitárias envolvidas no processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente.

Na tabela 69 é comparado o tamanho relativo de cada operação unitária envolvida no processo para a alternativa IAA / IAP. Os valores são baseados nos balanços de massa e energia anteriormente apresentados para os dois casos comparados. Conforme pode-se verificar as seções de tratamento químico do fermentado inativado, concentração do lodo de biomassa e secagem de P(3HB) são os mesmos para os dois casos. As maiores diferenças em favor da alternativa IAP ocorrem para a seção de extração, purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta resultante da filtração de extrato bruto. A alternativa IAP dispensa a necessidade de resfriamento do extrato filtrado, filtração tangencial e também a retificação do solvente. No caso do IAA a vazão de solvente utilizado na extração é sensivelmente superior à alternativa que utiliza IAP devido à acentuada diferença de solubilidade de P(3HB) no solvente IAP em relação ao IAA (ver curvas de solubilidade representadas nas figuras 15 e 16 e tabela 8).

Tabela 64: Fluxos de massa e energia para a seção de retificação de 3-metil-1-butanol

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		IAAFIN	VIAA-RET	AFFIN
Temperatura	(°C)	110,3	157,7	36,5
Pressão	(Bar)	1,350	1,043	1,250
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	6338,6	3758,0	2580,6
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	28323,75	28322,92	0,83
H2O	kg/h	310,9	65,6	245,3
CA(OH)2	kg/h	1,85E-03	1,85E-03	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	1,04E-02	0,00	0,00
FURFURAL	kg/h	3,73E-03	3,67E-03	6,75E-05
AC.RED	kg/h	1,57E-05	1,57E-05	1,61E-09
AC.LÁTICO	kg/h	1,54E-04	1,54E-04	2,23E-07
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-2,61E+01	-2,40E+01	0,00E+00

Tabela 65: Fluxos de massa e energia coluna de retificação de 3-metil-1-butanol, RET-IAA

Parâmetros/Componentes	Unidade	Correntes		
		IAA2	CIAA1	IAA-RET
Temperatura	(°C)	99,2	35,0	157,7
Pressão	(Bar)	1,520	1,013	1,043
Fração de Vapor	#	0,00	0,00	0,00
Vazão Mássica	kg/h	6338,6	3758,0	2580,6
BIOM-1 (PHB)	kg/h	0,00	0,00	0,00
BIOM-2 (RES. CELULAR)	kg/h	0,00	0,00	0,00
IAA	kg/h	33564,10	5241,18	28322,92
H2O	kg/h	1056,0	990,4	65,6
CA(OH)2	kg/h	1,85E-03	8,48E-33	0,00
H3PO4	kg/h	0,00	0,00	0,00
CAHPO4	kg/h	1,04E-02	0,00E+00	1,04E-02
FURFURAL	kg/h	1,12E-02	6,89E-03	4,27E-03
AC.RED	kg/h	1,59E-05	1,97E-07	1,57E-05
AC.LÁTICO	kg/h	1,58E-04	3,71E-06	1,54E-04
PARA	kg/h	0,00	0,00	0,00
ENTALPIA	MMkcal/h	-3,38E+01	-8,63E+00	-2,40E+01

Tabela 66: Perfil de temperatura, pressão, fluxo de massa e calor na coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA)

PRATOS	Eficiência (%)	T (°C)	P (bar)	Calor Troc. Gcal/h	Fluxo (kg/h)	
					Líquido	Vapor
1	45	99,71	1,013	-3,5596	18.694,88	0,00
2	45	122,57	1,018	0,0000	20.396,85	18.694,88
3	45	144,62	1,023	0,0000	24.468,28	26.628,48
4	45	152,78	1,028	0,0000	27.199,25	30.699,91
5	45	150,77	1,033	0,0000	76.512,16	33.430,88
6	45	157,69	1,038	0,0000	78.950,95	48.123,64
7	45	157,69	1,043	5,7749	78.949,29	2,34

Tabela 67: Balanço de massa e energia e principais dimensões do refeedor da coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA)

Parâmetros	unidade	Refeedor
Temperatura	°C	157,69
Pressão	bar	1,22
Taxa transmissão calor	Gcal/h	5,77
Taxa vaporização ("Boilup rate")	kg/h	50.562,43
Taxa fundo ("Bottons rate")	kg/h	28.388,52
Razão de recirculação ("Boilup ratio")		1,78
Área	m ²	476,00
Vazão de vapor saturado (10 bar)	kg/h	11.982,15

Tabela 68: Balanço de massa e energia e principais dimensões do condensador da coluna de retificação de 3-metil-1-butanol (IAA)

Parâmetros	unidade	Condensador
Temperatura	°C	99,70
Pressão	bar	1,22
Taxa transmissão calor	Gcal/h	-3,56
Taxa destilação	kg/h	6.231,54
Taxa de refluxo	kg/h	12.463,07
Razão de refluxo		2,00
Área	m ²	75,00
Vazão de água resfriamento (28°C)	m ³ /h	156,00

Tabela 69: Comparação entre as dimensões das operações unitárias envolvidas no processo que utiliza 3-metil-1-butanol (IAA) e propionato de isoamila (IAP) como solvente

Operações Unitárias	Processo Utilizado	
	IAP	IAA
1. Tratamento Químico		
1.1. Diluição do fermentado (m ³ H ₂ O/m ³ Fermentado)	1,0	1,0
1.2. Dosagem de H ₃ PO ₄ (kg / kg fermentado)	1,0	1,0
1.3. Dosagem de Ca(OH) ₂ (kg / kg fermentado)	1,0	1,0
1.4. Dosagem de polieletrólito (kg / kg fermentado)	1,0	1,0
2. Decantação e Concentração do Lodo		
2.1. Volume relativo de Decantador (m ³)	1,0	1,0
2.2. Volume relativo Centrifuga do lodo de biomassa (m ³ de cesto)	1,0	1,0
3. Extração		
3.1. Volume circulante relativo de solvente (m ³ /h)	1,0	4,62
3.2. Volume relativo dos reator 1 e 2 (m ³)	1,0	4,62
3.3. Vazão relativa de vapor de Solvente (kg/h)	1,0	1,36
3.3. Área relativa de Fitração do extrato bruto (m ²)	1,0	1,0
3.6. Volume relativo dos separadores solvente/água (m ³)	1,0	0,36
3.7. Área relativa de aquecimento/condensação (m ²)	1,0	1,27
4. Purificação		
4.1. Área relativa para resfriamento do extrato filtrado (m ²)	0,0	1,0
4.2. Área relativa de Fitração do extrato filtrado resfriado (m ²)	0,0	1,0
4.3. Volume relativo dos Evaporadores 1 e 2 (m ³)	1,0	1,32
4.4. Volume relativo dos separadores 3 e 4 (m ³)	1,0	1,02
4.5. Volume relativo do evaporador de torta do filtro da extração (m ³)	1,0	2,15
4.6. Volume relativo dos separadores do evaporador de torta (m ³)	1,0	4,90
4.7. Área de aquecimento/condensação (m ²)	1,0	4,85
4.8. Área relativa de filtração de PHB purificado (m ²)	1,0	1,0
5. Secagem de PHB		
5.1. Área relativa do Aquecedor de ar (radiador) (m ²)	1,0	1,0
5.2. Vazão relativa do Soprador/exautor (Nm ³ /h)	1,0	1,0
5.3. Volume relativo do Ciclone filtro de Mangas (m ³)	1,0	1,0
5.4. Volume relativo do secador (m ³)	1,0	1,0
6. Retificação de Solvente		
6.1. Volume relativo da Coluna de retificação	0,0	1,0
6.2. Área relativa do refeedor (m ²)	0,0	1,0
6.3. Área relativa do condensador (m ²)	0,0	1,0
6.4. Volume relativo do separador de solvente (m ³)	0,0	1,0
7. Volume relativo de tancagem de solvente - inventário (m³)	1,0	4,62

Nota: (0): não utiliza a operação unitária, (1) valor fixado para a alternativa IAP, coluna IAA tamanho comparativo a alternativa IAP.

A alternativa IAA torna obrigatória a retificação do solvente devido a grande quantidade de 3-metil-1-butanol efluente do filtro tangencial, carregado de material colorido (ver tabelas 48 e 49). Outro fato é que a quantidade de água carregada nas correntes de IAA separadas no IAASEP1, IAASEP2, IAASEP3, IAASEP4 e IAASEPDB, torna obrigatória a desidratação dessas (ver solubilidade de água em IAA na tabela 8 e composição nas tabelas 41, 42, 51, 52, 55 e 56). A alternativa IAP dispensa esta operação por não possuir nem resfriamento do extrato filtrado e filtração tangencial do extrato resfriado contendo P(3HB) precipitado e também devido à baixa solubilidade de água no propionato de isoamila (IAP), conforme mostrado nas tabelas 8, 18, 19, 27, e 28.

No item a seguir (item 4.10.2) são apresentadas considerações relativas ao consumo específico de utilidades para as duas alternativas analisadas.

4.10.2 Comparação do consumo específico de utilidades entre o processo que utiliza como solvente o propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA)

Na tabela 70 são comparados os consumos de utilidades para as duas alternativas. Conforme pode-se verificar a alternativa IAA apresenta em relação a alternativa IAP, um consumo de vapor de baixa pressão (2,5 bar), 1,56 vezes maior, um consumo de vapor de alta pressão (10 bar) de 4,13 vezes maior, energia elétrica 3,15 vezes mais e água de resfriamento e processo de 14,8 e 36 vezes maior respectivamente. Também a área de troca térmica por tonelada de P(3HB) é 3,93 vezes maior para a alternativa IAA em relação à IAP. Estas desvantagens para a alternativa IAA devem-se, principalmente, a maior circulação de solvente no processo, a necessidade de retificação total de solvente, maior quantidade de trocadores regenerativos, maior número de operações unitárias, todas essas associadas a menor solubilidade de P(3HB) no solvente e também a maior solubilidade de água no

solvente (ver figuras 12 e 13, tabela 8). De acordo com esses resultados fica evidente a acentuada desvantagem da alternativa IAA em relação à IAP, de fato o consumo específico de utilidades é sensivelmente superior na alternativa que utiliza IAA. Verifica-se que, embora haja uma acentuada, redução no consumo de energia e utilidades no caso IAP o consumo total de energia estimado chega a 88,54 GJ/ t de P(3HB) produzido, o que representa um consumo 31% maior que o consumo para produção, por exemplo, de polietileno que situa-se na cifra de 67,5 GJ/kg de P(3HB).

4.10.3 Comparação dos investimentos para o processo propionato de isoamila (IAP) e 3-metil- 1-butanol (IAA) como solvente

Na análise do investimento foi considerada a capacidade máxima de processamento da planta piloto para o caso do propionato de isoamila (IAP), solvente que apresenta maior solubilidade de P(3HB) e uma planta equivalente para processar a mesma quantidade de P(3HB) utilizando-se IAA como solvente.

Os principais equipamentos constituintes da planta, para o caso IAP e IAA, foram cotados no Brasil e exterior, país de origem de alguns equipamentos, e os demais investimentos envolvidos foram determinados a partir de percentuais definidos conforme método descrito por PETERS TIMMERHAUS e WEST (2003). Na tabela 71 são apresentados os investimentos com os principais equipamentos constituintes da seção de tratamento químico do fermentado inativado e da concentração do lodo de biomassa, válido para ambas alternativas (IAP e IAA).

Nas tabelas 72, 73 e 74 são apresentados os investimentos para as seções de extração, purificação, secagem, retificação e estoque de solvente para a alternativa que utiliza o álcool isoamílico (IAA) como solvente.

Nas tabelas 75, 76 e 77 são apresentados os investimentos para as seções de extração, purificação, secagem, e estoque de solvente para a alternativa que utiliza o propionato de isoamila (IAP) como solvente.

Tabela 70: Tabela comparativa de consumo específico de utilidades, energia elétrica e área de troca térmica para as alternativas IAP e IAA

Parâmetros	Unidade	Processo		
		IAP	IAA	IAA/IAP
Produção de PHB	kg/h	256,90	256,90	1,00
Tempo de operação por ano	dias	330,00	330,00	1,00
Produção de anual de PHB	t/ano	2034,62	2.034,62	1,00
Área de troca térmica por tonelada de PHB por ano	m ² /t PHB	0,53	1,91	3,57
Consumo de vapor 2,5 Bar por tonelada de PHB	t vap / t PHB	31,97	49,83	1,56
Consumo de vapor 10 Bar por tonelada de PHB	t vap / t PHB	12,90	53,24	4,13
Total vapor consumido - base 10 bar, saturado	t vap / t PHB	43,88	107,20	2,44
Consumo de energia elétrica	kWh/t PHB	274,13	862,16	3,15
Consumo de água de processo	m ³ /t PHB	23,30	843,32	36,19
Consumo de água de resfriamento	m ³ /tPHB	217,64	3.063,69	14,08
Consumo de Energia Total	Gjoules/t PHB	89,54	219,08	2,45

Os custos relativos aos investimentos em equipamentos das duas alternativas são apresentados na tabela 78. Conforme pode-se verificar a alternativa que utiliza IAA como solvente apresenta um investimento em equipamentos de US\$ 7.463.000,30 contra um investimento US\$ 3.038.472,10, ou seja 2,42 vezes superior a alternativa que utiliza IAP. As diferenças se devem, principalmente, à seção de purificação, que concentra 59 % dos custos, e utiliza o filtro tangencial para concentração de pasta de P(3HB); e a seção de desidratação de solvente utilizada para alternativa IAA e não existente na alternativa IAP. Também o tamanho superior dos equipamentos para a alternativa IAA afetam os custos, uma vez que as dimensões dos equipamentos constituintes da seção de extração e purificação estão diretamente relacionadas ao volume de solvente manipulado, conforme já evidenciado na tabela 69. Os custos diretos e indiretos de capital, para as duas alternativas são apresentados na tabela 79. Conforme pode-se observar o custo de capital é de 6,52 vezes o custos dos equipamentos para ambas as alternativas. Para avaliação econômica das alternativas foram levados em conta, ainda, os custos de materiais, mão-de-obra e utilidades que são apresentados nas tabelas 80 e 81. Na tabela 82 é apresentado o custo da mão de obra válido para as duas alternativas e nas tabelas 83 e 84 são apresentados os custos de utilidades para as alternativas IAP e IAA, respectivamente.

Tabela 71: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP e IAA como solvente – Tratamento químico do fermentado inativado e concentração do lodo de biomassa

SEÇÃO	TAG	QDTDADE	ÁREA	Vazão	Vol.	Pot.	Material	VALOR (US\$)	
			m²	m³/h	m³	kW		UNITÁRIO	TOTAL
1. Tratamento Químico	TRATQUIM								
1.1. Bomba de Fermentado Inativado	B-FERM	1		2,04		0,030	AISI316	2.803,00	2.803,00
1.2. Bomba de água para diluição do fermentado	B-AGDFE	1		2,04		0,022	AISI316	2.804,00	2.804,00
1.3. Bomba de ácido fosfórico	B-FOS	1		0,01		0,000	AISI316	1.786,00	1.786,00
1.4. Bomba de leite de Cal	B-CAL	1		0,12		0,010	AISI316	1.960,00	1.960,00
1.5. Bomba de Flocculante	B-FLOC	1		0,10		0,001	AISI316	1.235,00	1.235,00
1.6. Bomba fermentado diluído	B-FERDIL	1		4,08		0,067	AISI316	3.509,00	3.509,00
1.7. Bomba de fermentado tratado 2	B-FETRAT2	1		4,29		0,328	AISI316	3.557,00	3.557,00
1.7. Agitador do tanque tratamento químico	AG-TRQUI	1				0,560	AISI316	3.162,96	3.162,96
1.8. Agitador do Tanque de Cal	AG-CAL	1				0,600	A36	2.866,07	2.866,07
1.9. Agitador tanque de polieletrólito	AG-FLOC	1				0,560	AISI-304	3.162,96	3.162,96
1.10. Tanque de Flocculante	TQ-FLOC	2			0,7		AISI304	11.339,00	22.678,00
1.11. Tanque de Leite de Cal	TQ-CAL	1			1,1		A36	10.155,00	10.155,00
1.12. Tanque de reação do tratamento químico	TQ-TRATQUI	1			1,0		AISI304	13.302,00	13.302,00
Subtotal		14				2,178			72.980,99
2. Concentração de Lodo	CONCLODO								
2.1. Decantador	DEC	1			15,0		AISI-304	41.735,00	41.735,00
2.2. Raspas do decantador/reductor	AG-DEC	1				1,500	A36	2.526,17	2.526,17
2.3. Motor	AG-DEC	1				1,500		2.585,00	2.585,00
2.4. Bomba de lodo decantado (lodo1)	B-LODO1	1		1,72		0,021	AISI316	4.230,00	4.230,00
2.5. Bomba de Clarificado (Clarificado 1)	B-CLAR1	1		2,57		0,420	AISI316	3.038,00	3.038,00
2.6. Bomba de lodo Concentrado (Lodo 2)	B-LODO2	1		0,52		0,006	AISI316	3.043,00	3.043,00
2.7. Bomba de clarificado 2	B-CLAR2	1		1,21			AISI316	3.770,00	3.770,00
2.4. Bomba de Clarificado da Decanter (Clarificado 3)	B-CLAR3	1		3,78		0,420	AISI316	5.501,00	5.501,00
2.10. Centrifuga Decanter	DECANTER	1		1,72			AISI316/A36	99.554,14	99.554,14
Subtotal		9				3,867			165.982,31

Tabela 72: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de Extração

Seção	TAG	Qtidade	Área m ²	Vazão m ³ /h	Vol. m ³	Pot. kW	Vapor		Água		Material	US\$	
							10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total
									m ³ /h	m ³ /h			
3.Extração	EXTRACAO												
3.1.Bomba de alimentação de álcool isoamílico	B-IAA0	1		32,10		0,029					AISI316	7.930,00	7.930,00
3.2. Bomba de extrato efluente Reator 1	B-EXTR1	1		38,36		0,332					AISI316	8.738,00	8.738,00
3.3. Bomba de extrato efluente do Reator 2	B-EXTR2	1		38,52		5,492					AISI316	8.738,00	8.738,00
3.4.Bomba de álcool isoamílico dos separadores 1 e 2	B-IAA SEP1 e 2	1		0,90		0,013					AISI316	2.164,00	2.164,00
3.5.Bomba de água fraca dos separadores 1 e 2	B2-SEP1 e 2	1		0,43		0,006					AISI316	1.862,00	1.862,00
3.6.Bomba do misturador de água fraca	B-H2OPUR	1		0,59		0,007					AISI316	1.950,00	1.950,00
3.7.Bomba do auxiliar de filtração	B-AUX	1		0,07		0,001					AISI316	1.786,00	1.786,00
3.8. Bomba de água para purificação	B-PUR1	1		0,59		0,093					AISI316	1.950,00	1.950,00
3.9. Reator de extração 1	REATOR-1	1		38,35	21,3	2,840	743,00				AISI304	125.750,21	125.750,21
3.10.Condensador regenerativo do reator 1	RGCDRE1	1	7,10								AISI304/A36	4.822,38	4.822,38
3.11. Condensador reator 1	RG1CDRE1	1	17,80	382,20					30,30		AISI304/A37	8.370,64	8.370,64
3.12.Aquecedor auxiliar 2 reator 1	RE2RE1A	1	141,80	33,34							AISI304/A37	29.047,71	29.047,71
3.13.Condensador regenerativo de álcool isoamílico retificado	CVIAA	1	49,43						29,29		AISI304/A36	14.128,00	14.128,00
3.14.Aquecedor do extrato efluente do reator1 - alim reator 2	AQRE-2	1	41,33								AISI304/A36	12.961,79	12.961,79
3.15. Bomba de água de resfriamento do RG1CDRE1	B-AGRES	1		30,30		0,585					AÇO FORJADO	3.611,00	3.611,00
3.16. Reator de extração 2	REATOR-2	1		38,35	21,3	2,840	227,17				AISI304	125.750,21	125.750,21
3.17. Tanque, serp. e agitador aquecimento de aux. de filtração	TAQ-AUX	1		0,07	0,9	0,670	7,05				AISI304	12.106,00	12.106,00
3.18. Separador de álcool isoamílico SP 1 e 2	SPIAA-1/2	1		1,30	0,8						AISI304	2.857,50	2.857,50
3.19. Filtro de Pratos Horizontais - Schenk e acessórios	FILEXTR	2	42,5			44,750			2,50			625.698,31	1.251.396,62
3.20. Condensador do Reator 2	CRE-2	1	14								AISI304/A36	7.247,42	7.247,42
3.21. Bomba de água de resfriamento do condensador RE-2	B-CRE2	1		11,35		0,221				11,46	A36	4.386,05	4.386,05
Subtotal		22	313,96			57,879	977,22	0,00	2,50	71,05			1.637.553,53

Tabela 73: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de purificação de P(3HB) e desodorização de torta do filtro da extração

Seção	TAG	Qtzade	Área	Vazão	Vol.	Pot.	Vapor		Água		Material	US\$		
							10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total	
									m³/h	m³/h				
4.0. Purificação														
PURIFICA														
4.1. Filtro Tangencial (97 L/h.m², 8 h operação. + 2 h em CIP)	FILTAN	1,25	893,65	24,38					2,00		TUBULAR	2.680.962,20	3.351.202,75	
4.2. Bomba de circulação do filtro tangencial	B-CIRTAN	2		121,90		89,490					AISI304	19.805,00	39.610,00	
4.3. Tanques agitados para CIP filtro tangencial c/ aquecimento	CIPFILTAN	2			25,0	7,450			2,00		A36EPOXI	31.926,00	63.852,00	
4.4. Bomba para CIP tangencial	B-CIP TANG	1		24,45		0,332					AISI316	7.039,00	7.039,00	
4.5. Bomba de clarificação do tangencial	B-CLFTG	1		24,45		0,332					AISI316	7.039,00	7.039,00	
4.6. Resfriador de extrato filtrado alimentação do Fil. Tangencial	R-FLTG	1	45,946	32,50						16,62	AISI304/A36	14.512,00	14.512,00	
4.7. Bomba de pasta concentrada do filtro tangencial	B-PHBT	1		7,72		0,092					AISI316	7.695,00	7.695,00	
4.8. Evaporador 1 de extrato filtrado com agitador	EVAP1	1		5,35	10,7	4,743		4.650,0			AISI304	109.725,77	109.725,77	
4.9. Condensador do Evaporador 1	CEVAP-1	1	698,39							151,50	AISI304	120.221,61	120.221,61	
4.10. Bomba de vácuo do evaporador 1 e 2	B-VACEV1,2	1		234,16		1,561					AISI316	22.829,00	22.829,00	
4.11. Bomba de água de resfriamento do condensador 1	B-ACEVAP1	1		150,00		2,925				150,00	A36	13.414,00	13.414,00	
4.12. Evaporador 2 com sistema de agitação	EVAP2	1		10,18	20,4	9,104		4.650,0			AISI304	161.367,85	161.367,85	
4.13. Condensador do Evaporador 2	CEVAP2	1	588,04								AISI304	108.434,36	108.434,36	
4.14. Bomba de água de resfriamento do condensador evaporador	B-ACEVAP2	1		162,20		3,130					A36	8.052,00	8.052,00	
4.15. Bomba Recalque do efluente do evaporador 1	B-EVAP1	1		5,31		0,073					AISI316	3.703,00	3.703,00	
4.16. Bomba Recalque do efluente do evaporador 2	B-EVAP2	1		10,33		1,042					AISI317	4.855,00	4.855,00	
4.17. Tanque de estoque de PHB purificado com sistema de ag	TQ-PHPUR	1		10,00	11,8	5,966					AISI304	53.427,00	53.427,00	
4.18. Filtro de PHB completo com sistema de descarga automatiz	FILPHB	1	50	10,33		2,237						66.594,46	66.594,46	
4.19. Compressor de ar do filtro de PHB	CP-FILPHB	1		42,50	0,3	3,728					A36	2.686,25	2.686,25	
4.20. Bomba de Clarificação do Filtro de PHB	B-CLPHB	1		9,50		0,229					AISI316	4.914,00	4.914,00	
4.21. Bomba de água de clarificação PHB para debrís	B-CLPHB1	1		1,06		0,014					AISI316	2.265,00	2.265,00	
4.22. Sistema de armazenagem e transporte para PHB úmido, c/ acionamento e suporte para bags	TRANS-PHB	1		0,60		1,491					borracha	20.488,00	20.488,00	
4.23. Aquecedor de água da purificação 1	AQPUR1A	1	11	4,32				530,00			AISI304/A36	5.857,89	5.857,89	
4.24. Bomba de condensado para SEP3	B-PUR1	1		11,20		0,093					AISI316	6.312,16	6.312,16	
4.25. Bomba de condensado para SEP4	B-PUR2	1		4,74		0,049					AISI316	3.564,00	3.564,00	
4.26. Bomba de Água fraca separador 3	B1-SEP3	1		3,74		0,055					AISI316	3.428,00	3.428,00	
4.27. Bomba de álcool isoamílico separador 3	B2-SEP3	1		7,72		0,092					AISI316	4.283,00	4.283,00	
4.28. Bomba de Água fraca separador 3	B1-SEP3 e 4	1		4,72		0,056					AISI316	3.428,00	3.428,00	
4.29. Bomba de álcool isoamílico separador 4	B2-SEP4	1		4,73		0,056					AISI316	3.428,00	3.428,00	
4.30. Bomba de álcool isoamílico final final	B-JAAFIM	1		35,42		0,692					AISI316	8.347,00	8.347,00	
4.31. Aquecedor regenerativo de álcool isoamílico final	RPUR1A	1	266,64	35419,00							AISI304/A36	69.319,47	69.319,47	
4.32. Evaporador de debrís	EVAP-DEB	1		7,32	12,9	1,491		2971,35			A36	70.339,00	70.339,00	
4.33. Bomba do evaporador de debrís	B-EVDB	1		3,39		0,026					A36	1.905,71	1.905,71	
4.34. Condensador do evaporador de debrís A PLACAS	CEV-DEB	1	465,71								AISI304	7.859,81	7.859,81	
4.35. Bomba de água de resfriamento do condensador debrís	B-AGDEB	1		113,10		2,184				113,10	A36	5.568,17	5.568,17	
4.36. Bomba de condensado do evaporador de debrís	B-STDB	1		5,15		0,038					A36	7.261,09	7.261,09	
4.37. Bomba de água fraca do separador de debrís	B1-SEPDB	1		5,59		0,076					A36	3.872,00	3.872,00	
4.38. Bomba de álcool isoamílico do separador de debrís	B2-SEPDB	1		2,42		0,004					AISI316	1.786,00	1.786,00	
4.39. Centrifuga decantar debrís, 0,25 x 1,2	FILDB	1				4,470					AISI304/A36	36.425,00	36.425,00	
4.40. Separador de álcool isoamílico EVAP-1	SEP-3	1			10,0						AISI304	9.710,00	9.710,00	
4.41. Separador de álcool isoamílico EVAP-2	SEP-4	1			4,7						AISI304	6.172,74	6.172,74	
4.43. Separador de álcool isoamílico do evaporador de debrís E	SEP-DEB	1			8,0						AISI304	8.461,35	8.461,35	
4.44. Bomba de água para resfriamento do extrato filtrado p/ tang	B-AR1	1		16,61		0,321				16,61	A36	5.922,00	5.922,00	
Subtotal		45,25	3019,37			143,641	0,00	12801,35		447,83			4.467.177,44	

Tabela 74: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAA como solvente – Seção de secagem de P(3HB), desidratação e estoque de solvente

Seção	TAG	Qtidade	Área	Vazão	Vol.	Pot.	Vapor		Água		Material	US\$		
			m ²	m ³ /h	m ³	kW	10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total	
									m ³ /h	m ³ /h				
5.Secagem													SECAGEM	
5.1. Secador de PHB turbo dryer completo instalado	SECADOR	1				7,5							106.660,00	106.660,00
5.2. Radiador de ar	RADIADOR	1		10898,00				716,89			AISI304		33.223,00	33.223,00
5.3. Coletor de pó primário	COLETOR 1	1											15.410,00	15.410,00
5.4. Coletor de pó secundário- MANGAS	COLETOR 2	1											20.410,00	20.410,00
5.5. Correia transportadora COM ACIONAMENTO- 0,40 X 10 M	TRANS-PHB	1				1,5							23.820,00	23.820,00
Subtotal		5	0			9,0		716,89	0,00					199.523,00
6.Retificação de álcool isoamílico													RETIFICA	
6.1. Coluna de retificação de álcool isoamílico-Peso: 8380 kg - 3.600 X 10 X 450	RET-IAA	1		45,85							AISI304		279.813,75	279.813,75
6.2. Reboiler coluna retificação	REB-RETIAA	1	476	370,00				11982,15			AISI304/A36		231.745,27	231.745,27
6.3. Condensador da coluna de retificação	CD-RETIAA	1	75	156,00						268,17	AISI304/A36		59.704,12	59.704,12
6.4. Separador de álcool isoamílico da coluna RET-IAA	SEP-RET	1		7,30	4,3						AISI304/A36		16.385,07	16.385,07
6.5. Bomba de recalque de água para condensador	B-AGRET	1		249,28		4,921					A36		17.178,00	17.178,00
Subtotal		5	551			4,92		11982,15	0,00				268,17	604.826,21
7. Estoque de solvente														
6.1. Tanque de estoque de solvente desidratado		1			240						AISI 304		143.327,39	143.327,39
6.2. Tanque de solvente a desidratar		1			120						AISI 304		94.560,81	94.560,81
6.3. Bombas de Recalque de solvente		2		50,00		4,16					AISI316		8.347,00	16.694,00
6.4. Sistema CIP		1											60.482,62	60.482,62
Subtotal		5		50		4,16		0,0	0,0			0,00		315.064,82

Tabela 75: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de extração

Seção	TAG	Qtidade	Área	Vazão	Vol.	Pot.	Vapor		Água		Material	Valor(US\$)	
							10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total
			m ²	m ³ /h	m ³	kW	m ³ /h	m ³ /h					
3.Extração	EXTRACAO												
3.1. Bomba de alimentação de propionato de isoamila,IAP3	B-IAP3	1		1,8840		0,008036					AISI316	2.727,00	2.727,00
3.2. Bomba de alimentação de propionato de isoamila, IAP0	B-IAP0	1		6,1800		0,075700					AISI316	5.561,98	5.561,98
3.3. Bomba do Reator 1	B-EXTR1	1		5,36		0,066151					AISI316	3.729,00	3.729,00
3.4. Bomba Reator 2	B-EXTR2	1		5,315		0,64414					AISI316	5.960,00	5.960,00
3.5. Bomba de propionato de isoamila do separador 1 e 2	B1-SEP1/2	1		2,17		0,04903					AISI316	2.863,00	2.863,00
3.6. Bomba de água fraca do separador 1 e 2	B2-SEP1	1		0,49		0,0118					AISI316	1.862,00	1.862,00
3.7. Bomba do misturador de água fraca	B-MIXPUR	1		2,513		0,028996					AISI316	3.013,00	3.013,00
3.8. Bomba do auxiliar de filtração	B-AUX	1		0,066		0,00099					AISI316	1.786,00	1.786,00
3.9. Bomba de água para purificação	B-AGPUR1	1		2,024		0,02485					AISI316	2.795,00	2.795,00
3.10. Reator de extração 1	RE-1	1		5,35	2,9722	1,12	788,54				AISI304	54.890,00	54.890,00
3.11. Aquecedor auxiliar reator 1	AQRE1A	1	33,31				1228,14				AISI304/A36	12.191,98	12.191,98
3.12. Aquecedor de propionato de isoamila do reator 1	AQRE-1	1	20,42				446,76				AISI304/A36	9.089,98	9.089,98
3.13. Condensador do reator 1	RGRE-1	1	58,90								AISI304/A36	17.163,21	17.163,21
3.14. Trocador regenerativo reator 1	RGRE	1	23,08								AISI304/A36	96.028,12	96.028,12
3.15. Bomba de água de resfriamento do RGRE-1	B-AGRESF	1		35,5		0,461				35,5	A-36 FORJADO	4.523,07	4.523,07
3.16. Reator de extração 2	RE-2	1		5,35	2,9722	1,12	0,85				AISI304	54.890,00	54.890,00
3.17. Aquecedor do extrato 1, entrada RE-2	AQRE-2	1	6,32	6,32			125,1				AISI304/A36	4.497,38	4.497,38
3.18. Condensador Reator 2	COND-RE2	1	1,6								AISI304/A36	19.361,05	19.361,05
3.19. Bomba de água de resfriamento COND-RE2	B-AGRES1	1		1,57		0,030339				1,57	A36 FORJ.	3.006,00	3.006,00
3.20. Tq. , agitador e serpentina p/ aquec. de aux. de filtração	TAQ-AUX	1		0,066	0,88		7,05				AISI304	12.106,00	12.106,00
3.21. Separador de propionato de isoamila SP 1 e 2	SEP1 e SEP2	1			1,5412						AISI305	8.860,03	8.860,03
3.22. Filtro de Pratos Horizontais - Schenk E ACESSÓRIOS	FILEXTR	2	42,5									625.698,31	1.251.396,62
Subtotal		23	186,13			3,6	2596,44	0,00					1.578.300,44

Tabela 76: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta do filtro da extração

Seção	TAG	Qtidade	Área	Vazão	Vol.	Pot.	Vapor		Água		Material	Valor(US\$)		
							10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total	
														m²
4.0. Purificação													PURIFICA	
4.1. Evaporador de extrato filtrado com agitador	EVAP1	1		6,252	12,504	8,95		3244,8			AISI304	132.984,65	132.984,65	
4.2. Bomba de efluente do EVAP1	B-EVAP1	1		6,252		0,281					A36	3.801,00	3.801,00	
4.3. Bomba água resfriamento condensador CEVAP 1	B-AEVAP1	1		139,09		1,888				139,09	A36	16.009,00	16.009,00	
4.4. Condensador do Evaporador 1	CEVAP1	1	544,56								AISI304	103.550,28	103.550,28	
4.5. Bomba de condensado do CEVAP1	B-PUR1	1		7,876		0,0651					AISI316	6.918,00	6.918,00	
4.6. Bomba de vácuo do evaporador 1 e 2	B-VACEV1	1		34,345		2,083451					AISI316	14.882,00	14.882,00	
4.7. Evaporador 2 com sistema de agitação	EVAP2	1		10,445	13,927	10,89		4013,7			AISI304	119.243,00	119.243,00	
4.8. Condensador do Evaporador 2	CEVAP2	1	57,10								AISI304	26.761,20	26.761,20	
4.9. Bomba água resfriamento condensador CEVAP2	B-AEVAP2	1		16,355						16,35	A36	4.431,77	4.431,77	
4.10. Bomba Recalque do efluente do evaporador 2	B-EVAP2	1		10,445		0,751					AISI316	4.920,70	4.920,70	
4.11. Bomba de condensado do CEVAP2	B-PUR2	1		0,481		0,00465					AISI316	1.292,66	1.292,66	
4.12. Tanque de estoque de PHB purificado com sistema de agitação	TQ-PHBPUR	1		10,445	12,288	5,965599					AISI304	53.427,00	53.427,00	
4.13. Filtro de PHB completo com sistema de descarga automatizado, 50 m²	FILPHB	1		10,445							AISI305	66.594,46	66.594,46	
4.14. Sistema de armazenagem e transporte para PHB umido, com acionamento e sup bags	TRANS-PHB	1		0,601		1,491					borracha	20.488,00	20.488,00	
4.15. Compressor de ar do filtro de PHB	CP-FILPHB	1		0,566	0,25	4,41					A36	2.686,25	2.686,25	
4.16. Bomba de Clarificado do Filtro de PHB	B-CLPHB	1		9,176		0,11245					AISI316	4.914,00	4.914,00	
4.17. Bomba de clarificado de PHB 1	B-CLPHB1	1		1,86		0,005932					AISI316	2.715,00	2.715,00	
4.18. Bomba de água de clarificado PHB para debrís	B-H2ODEB	1		0,802		0,008112					AISI316	1.756,72	1.756,72	
4.19. Aquecedor de água da purificação 1	AQPUR	1	38,8					312,4			AISI304/A36	131.146,28	131.146,28	
4.20. Bomba de Água fraca separador 3e4	B1-SEP3 e 4	1		3,49		0,047832					AISI316	3.357,00	3.357,00	
4.21. Bomba de propionato de isoamila separador 3 e 4	B2-SEP3 e 4	1		4,385		0,06315					AISI316	3.579,00	3.579,00	
4.22. Bomba de propionato de isoamila final final	B-IAPFIN	1		8,133		0,8439					AISI316	2.613,27	2.613,27	
4.23. Evaporador de debrís	EVAP-DEB	1		7,32	5,2941	1,491		643,3			A36	30.616,83	30.616,83	
4.24. Bomba do evaporador de debrís	B-EVAPDB	1		1,5		0,0115					A36	2.993,00	2.993,00	
4.25. Condensador do evaporador de debrís A PLACAS	CEVAPDEB	1	261								AISI304	66.605,20	66.605,20	
4.26. Bomba de água de resfriamento do condensador	B-AGRDB	1		25,127		3,7				25,13	A36	15.536,00	15.536,00	
4.27. Bomba de condensado do evaporador de debrís	B-STDB	1		1,024		0,00818					A36	2.034,12	2.034,12	
4.28. Bomba de água fraca do separador de debrís	B1-SEPDB	1		0,674		0,00915					A36	2.010,00	2.010,00	
4.29. Bomba de propionato de isoamila do separador de debrís	B2-SEPDB	1		0,33		0,0045					AISI316	1.786,00	1.786,00	
4.30. Centrifuga decanter debrís 0,25 x 2800	FILDB	1				4,5					AISI304/A36	36.425,00	36.425,00	
Subtotal		29	901,46			47,57635	0,00	8214,15					884.784,73	

Tabela 77: Investimentos com os principais equipamentos constituintes na planta e utilidades empregadas para a alternativa que utiliza IAP como solvente – Seção de secagem de P(3HB) e estoque de solvente

Seção	TAG	Qtidade	Área	Vazão	Vol.	Pot.	Vapor		Água		Material	Valor(US\$)		
							10 bar	2,5 bar	Processo	Resfriamento		Unitário	Total	
			m ²	m ³ /h			m ³	kW	m ³ /h	m ³ /h				
5. Secagem													SECAGEM	
5.1. Secador de PHB turbo dryer completo instalado	SECADOR	1				7,5							106.660,00	106.660,00
5.2. Radiador de ar	RADIADOR	1		10.898,0				716,89			AISI304		33.223,00	33.223,00
5.3. Coletor de pó primário	COLETOR 1	1											15.410,00	15.410,00
5.4. Coletor de pó secundário- MANGAS	COLETOR 2	1											20.410,00	20.410,00
5.5. Correia transportadora COM ACIONAMENTO- 0,40 X 20 MTS	TRANS-PHB	1				1,5							23.820,00	23.820,00
Subtotal		5				9		716,9	0,0					199.523,00
6. Estoque de solvente														
6.1. Tanque de estoque de solvente desidratado		1	120								AISI 304		103.724,00	103.724,00
6.2. Bombas de Recalque de solvente		2		35,00		4,16					AISI316		8.347,00	16.694,00
6.3. Sistema CIP		1											60.482,62	60.482,62
Subtotal		4		35		4,16		0,0	0,0					180.900,62

Tabela 78: Comparativo do investimento em capital fixo por seção para as alternativas IAA e IAP

Seção	IAP		IAA	
	US\$	%	US\$	%
1. Tratamento Químico	72.980,99	2,37	72.980,99	0,98
2. Concentração de Lodo	165.982,31	5,38	165.982,31	2,22
3. Extração	1.578.300,44	51,20	1.637.553,53	21,94
4. Purificação	884.784,73	28,70	4.467.177,44	59,86
5. Secagem	199.523,00	6,47	199.523,00	2,67
6. Retificação de álcool isoamílico	0,01	0,00	604.826,21	8,10
7. Estoque de solvente	180.900,62	5,87	315.064,82	4,22
Total	3.082.472,10	100	7.463.108,30	100,00

Tabela 79: Custos diretos e indiretos constituintes do investimento em capital fixo por seção para as alternativas IAA e IAP

CUSTOS DIRETOS			
Item	Fração	US\$	
		IAP	IAA
Aquisição Equipamentos		3.082.472,10	7.463.108,30
Transporte (fração equipamento)	0,10	308.247,21	746.310,83
Subtotal		3.390.719,31	8.209.419,13
Instalação de Equipamentos	0,47	1.593.638,07	3.858.426,99
Instrumentação e Controle (instalados)	0,36	1.220.658,95	2.955.390,89
Tubulação (instalada)	0,68	2.305.689,13	5.582.405,01
Instalações Elétricas	0,11	372.979,12	903.036,10
Construções (inclusive serviços)	0,18	610.329,48	1.477.695,44
Melhoramentos	0,10	339.071,93	820.941,91
Serviços e Facilidades	0,70	2.373.503,52	5.746.593,39
Total Custos Diretos	2,6	12.206.589,51	29.553.908,87
CUSTOS INDIRETOS			
Engenharia e Supervisão	0,33	1.118.937,37	2.709.108,31
Despesas Construção	0,41	1.390.194,92	3.365.861,84
Despesas Legais	0,04	135.628,77	328.376,77
Honorários Empreiteiro	0,22	745.958,25	1.806.072,21
Contingência	0,44	1.491.916,50	3.612.144,42
Total Custos Indiretos	1,44	4.882.635,80	11.821.563,55
Capital fixo Investido (FCI)		17.089.225,31	41.375.472,42
Capital de Giro (dispendido t=0)	0,89	3.017.740,18	7.306.383,03
Capital Total investido (TCI)		20.106.965,49	48.681.855,44

Nota: Conforme metodologia PETER, TIMMERHAUS E WEST (2003)

Conforme se pode observar pela análise das tabelas 80 e 81 os custos operacionais envolvendo matérias-primas e insumos são bastante parecidos para as duas alternativas, uma vez que a maioria dos insumos são consumidos nas operações de tratamento do fermentado inativado, concentração do lodo de biomassa, filtração do extrato, operações comuns as duas alternativas e, também, pelo fato de os solventes utilizados possuírem preços muito próximos. A pequena diferença 1,7% decorre da maior necessidade de reposição de solvente para o caso IAA. Deve-se salientar, entretanto, que a necessidade de reposição, no caso da alternativa IAA, provavelmente será superior aos valores aqui considerados uma vez que não foram computados os valores relativos a purga na coluna de retificação. Também para os dois casos em que não se considerou outras perdas de solventes decorrentes da não idealidade dos equipamentos constituintes da planta piloto, se computada estas perdas os valores aqui apresentados podem ser sensivelmente aumentados, porém de pouca relevância para os propósitos desse trabalho, uma vez que se trata de uma análise comparativa. Comparando-se os resultados apresentados nas tabelas 83 e 84, verifica-se que os gastos com utilidade para a alternativa IAA é 1,35 vezes maior que o obtido para a alternativa IAP. Essa diferença se deve principalmente ao maior consumo específico de vapor (base 10 bar) para a alternativa IAA 107,2 t/ t P(3HB) contra 43,88 t/ t de P(3HB) para IAP, ou seja, 2,44 vezes superior (ver tabela 70). Também o item eletricidade tem influência nessa diferença, uma vez que o consumo dessa utilidade para a alternativa IAA é de 862,16 kWh/ t de P(3HB) e para a IAP 274,13 kWh/ t P(3HB), portanto 3,15 vezes superior, conforme apresentado na tabela 70.

A partir das informações de custos relacionadas nas tabelas 71 a 84 foi possível estimar o preço mínimo da resina de P(3HB) produzido em cada alternativa, numa primeira análise sem considerar o efeito da depreciação do capital fixo. Nas tabelas 85 e 86 são apresentados os resultados dessa análise, considerando uma TIR de 15% e uma taxa de inflação anual de 4,5 %, imposto de renda 30%, para as alternativas IAA e IAP, respectivamente. Os resultados indicam um preço por quilo de P(3HB) produzido de US\$ 4,52 para a alternativa IAP e de US\$ 7,59 para a alternativa IAA, o que representa uma

relação de custo IAA/IAP de 1,66 vezes maior. Como nessa análise não é levado em conta à depreciação do capital investido essa diferença se deve, principalmente, ao efeito das utilidades. Fato que fica evidente analisando-se os resultados apresentados nas tabelas 83 e 84. Conforme pode-se notar a relação de custo de utilidade IAA/IAP é de 1,32. Evidentemente, levando-se em consideração o efeito da depreciação do investimento essa diferença deverá ser sensivelmente ampliada, conforme será analisado a seguir.

Tabela 80: Custo anual de materiais e insumos consumidos na planta piloto para a alternativa IAA.

Material	Preço US\$/kg	Quantidade ton/ano	Custo Anual US\$
Fermentado Inativado	0,0757	16.546,30	1.252.058,52
Álcool Isoamílico (reposição)	1,8800	25,50	47.940,00
Ácido fosfórico	1,2500	70,00	87.500,00
Polieletrólito	5,0000	3,60	18.000,00
Auxiliar de Filtração	1,3340	47,50	63.365,00
Soda (CIP e pré Trat. Efluente)	0,6800	5,00	3.400,00
Óxido de Cálcio (Cal anidra)	0,1200	692,50	83.100,00
Ácido Sulfúrico (CIP e pré Trat. Efluente)	5,3300	5,00	26.650,00
TOTAL			1.582.013,52

Tabela 81: Custo anual de materiais e insumos consumidos na planta piloto para a alternativa IAP

Material	Preço US\$/kg	Quantidade ton/ano	Custo Anual US\$
Fermentado Inativado	0,0757	16.546,30	1.252.058,52
Propionato de Isoamila (reposição)	1,8400	11,56	21.271,30
Ácido fosfórico	1,2500	70,00	87.500,00
Polieletrólito	5,0000	3,60	18.000,00
Auxiliar de Filtração	1,3340	47,50	63.365,00
Soda (CIP e pré Trat. Efluente)	0,6800	5,00	3.400,00
Óxido de Cálcio (Cal anidra)	0,1200	692,50	83.100,00
Ácido Sulfúrico (CIP e pré Trat. Efluente)	5,3300	5,00	26.650,00
TOTAL			1.555.344,82

Tabela 82: Custo anual de mão-de-obra na planta piloto válida para as alternativas IAP e IAA

Nº Operadores por turno	Turnos por dia	US\$/h	US\$ / ano
4	3	5	1.752.000,00

Tabela 83: Custo anual de utilidades para a alternativa IAP

Utilidade	Unidade de Custo	Custo Unitário	Quantidade de utilidade requerida por ano	Custo anual US\$/ano
Ar comprimido Instrumentação	US\$/100 m ³	0,0090	4316	38,85
Eletricidade cogeração	\$/kWh	0,0060	507.044	3.042,26
Vapor saturado 2,5 bar	\$/ton	1,88	65056	122.487,07
Vapor saturado 10 bar	\$/ton	7,55	23856	180.112,62
Disposição de efluentes	US\$/ m ³	0,53	3145900	1.667.327,25
Tratamento Esgoto	US\$/ m ³	0,53	3145900	1.667.327,25
Disposição Resíduo Sólido Classe 2	\$/ton	12,50	834	10.422,50
Água de resfriamento	\$/ m ³	6,00E-05	2726518	163,46
Água de processo	\$/m ³	0,27	51719	13.705,55
Total				3.664.626,81

Tabela 84: Custo anual de utilidades para a alternativa IAA

Utilidade	Unidade de Custo	Custo Unitário	Quantidade de utilidade requerida por ano	Custo anual US\$/ano
Ar comprimido Instrumentação	US\$/100 m ³	0,0090	4.316	38,85
Eletricidade cogeração	\$/kWh	0,0060	1.754.162	10.524,97
Vapor saturado 2,5 bar	\$/ton	1,88	101.387	190.890,11
Vapor saturado 10 bar	\$/ton	7,55	108.316	817.786,25
Disposição de efluentes	US\$/ m ³	0,53	3.145.900	1.667.327,25
Tratamento Esgoto	US\$/ m ³	0,53	3.145.900	1.667.327,25
Disposição Resíduo Sólido Classe 2	\$/ton	12,50	834	10.422,50
Água de resfriamento	\$/ m ³	6,00E-05	6.233.452	373,71
Água de processo	\$/m ³	0,27	1.715.829	454.694,77
Total				4.819.385,67

Na tabela 87 são comparados os preços de produção de P(3HB) para a alternativa IAA e IAP. Os resultados indicam que a relação de custo de produção de P(3HB) comparando a alternativa IAA com a alternativa IAP varia de 1,66 para o caso em que não se levou em conta a depreciação até 1,93 para o caso onde se levou em consideração a depreciação, o valor do dinheiro no tempo e fluxo de caixa considerado no final do ano. Na figura 44 é ilustrada a tendência das curvas para a alternativa IAA e IAP. Verifica-se que a mudança do processo IAA para IAP leva a uma acentuada redução no preço de produção evidenciando o potencial desse novo processo. Deve-se salientar, entretanto, que os valores absolutos do preço da produção de P(3HB) podem não representar uma referência para o mercado, uma vez que se trata de valores gerados a partir de uma planta piloto com pequena capacidade de produção. É de se esperar que a ampliação de escala afete de forma acentuada os custos de produção, reduzindo a valores que podem ser bem menores dos aqui apresentados. As análises de sensibilidade mostradas mais a frente podem melhor elucidar esse fato.

Na tabela 88 e figura 45 é apresentada uma análise de sensibilidade avaliando-se a influência do aumento de escala no preço de produção de P(3HB), considerando apenas o setor de extração, recuperação, purificação e secagem (ERPS) de P(3HB). Conforme pode se observar até uma escala de 50.000 t de P(3HB) /ano, o efeito do aumento de escala é bastante acentuado indicando que esse seria um bom número como referência para implementação de uma unidade industrial.

Na tabela 89 é apresentado o efeito do aumento de escala de produção no investimento específico das seções ERPS em US\$/ t de P(3HB). O efeito do aumento de escala no investimento total é apresentado na tabela 90 e figura 46. O investimento total foi estimado considerando que as ERPS tem um peso de 59,5 % (dado da PHBI-SA) e uma relação de custo e escala conforme a equação apresentada por TIMERHAUSS et al. (ver item 3.7.4.2).

Tabela 85: Custo anual do produto sem o efeito da depreciação, considerando a planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, para a alternativa IAA

Planta IAA				
Capacidade produção PHB	2,03	10 ⁶ kg por ano		
Capital fixo Investido (FCI)	43,931	milhões US\$		
Item	Fator	Base	Base de Custo milhões US\$/y	Custo, milhões US\$/y
Matérias-primas				1,582
Mão-de-obra de operação				0,175
Supervisão da operação	0,15	mão-de-obra operação	0,175	0,026
Utilidades				5,278
Manutenção e reparos	0,06	do FCI	43,93	2,636
Suprimentos para operação	0,15	da manutenção e reparos	2,636	0,395
Custos laboratório	0,15	da mão-de-obra de operação	0,175	0,026
Royalties	0,01	de c _o	15,23	0,152
Custo variável =				10,27
Taxas (propriedade)	0,02	do FCI	43,93	0,879
Financiamentos	0	do FCI	43,93	0,000
Insegurança	0,01	do FCI	43,93	0,439
Arrendamentos	0	do FCI	43,93	0,000
Depreciação	Calculado separadamente			
Encargos fixos =				1,318
"Overhead" da planta em geral	0,6	da mão de obra, supervisão e manutenção	2,84	1,702
Overhead da Planta =				1,702
Custo de Manutenção =				13,291
Administração	0,2	da mão-de-obra, supervisão e manutenção	2,84	0,567
Distribuição e vendas	0,05	de c _o	15,23	0,761
Pesquisa e desenvolvimento	0,04	de c _o	15,23	0,609
Despesa Geral =				1,938
CUSTO TOTAL DO PRODUTO SEM A <u>DEPRECIÇÃO</u> = c _o =				15,23
CUSTO DO PRODUTO POR kg PHB PRODUZIDO SEM A <u>DEPRECIÇÃO</u> = c _o / kg PHB em US\$/kg PHB				7,49

Nota: Considerando uma taxa de inflação de 4,5% ao ano. PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)

Tabela 86: Custo anual do produto sem o efeito da depreciação, considerando a planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, para a alternativa IAP

Planta IAP				
Capacidade produção PHB	2,03	10 ⁶ kg por ano		
Capital fixo Investido (FCI)	18,145	milhões US\$		
Item	Fator	Base	Base de Custo milhões US\$/y	Custo, milhões US\$/y
Matérias-primas				1,556
Mão-de-obra de operação				0,175
Supervisão da operação	0,15	mão-de-obra operação	0,175	0,026
Utilidades				3,668
Manutenção e reparos	0,06	do FCI	43,93	1,089
Suprimentos para operação	0,15	da manutenção e reparos	1,089	0,163
Custos laboratório	0,15	da mão-de-obra de operação	0,175	0,026
Royalties	0,01	de c _o	9,20	0,092
Custo variável =				6,796
Taxas (propriedade)	0,02	do FCI	43,93	0,363
Financiamentos	0	do FCI	43,93	0,000
Insegurança	0,01	do FCI	43,93	0,181
Arrendamentos	0	do FCI	43,93	0,000
Depreciação	Calculado separadamente			0,000
Encargos fixos =				0,544
"Overhead" da planta em geral	0,6	da mão de obra, supervisão e manutenção	1,29	0,774
Overhead da Planta =				0,774
Custo de Manutenção =				8,114
Administração	0,2	da mão-de-obra, supervisão e manutenção	1,29	0,258
Distribuição e vendas	0,05	de c _o	9,20	0,460
Pesquisa e desenvolvimento	0,04	de c _o	9,20	0,368
Despesa Geral =				1,086
CUSTO TOTAL DO PRODUTO SEMA <u>DEPRECIÇÃO</u> = c _o =				9,20
CUSTO DO PRODUTO POR kg PHB PRODUZIDO SEMA <u>DEPRECIÇÃO</u> = c _o /kg PHB em US\$/kg PHB				4,52

Nota: Considerando uma taxa de inflação de 4,5% ao ano. PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003)

Tabela 87: Comparação do preço de produção de P(3HB) para as alternativas IAA e IAP. Planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, e considerando uma inflação de 4,5 % a.a. (BCB1, 2011), TIR de 15% e IR de 30%

CASO	CUSTO FINAL DO PRODUTO	US\$/kg PHB		Relação Custo
		IAA	IAP	IAA / IAP
1	Sem considerar depreciação e valor do dinheiro no tempo	7,49	4,52	1,66
2	Com depreciação, mas sem considerar valor do dinheiro no tempo	9,80	5,32	1,84
3	Considerando Depreciação, Valor do dinheiro no tempo e com fluxo de caixa considerado no final de ano	13,70	7,11	1,93

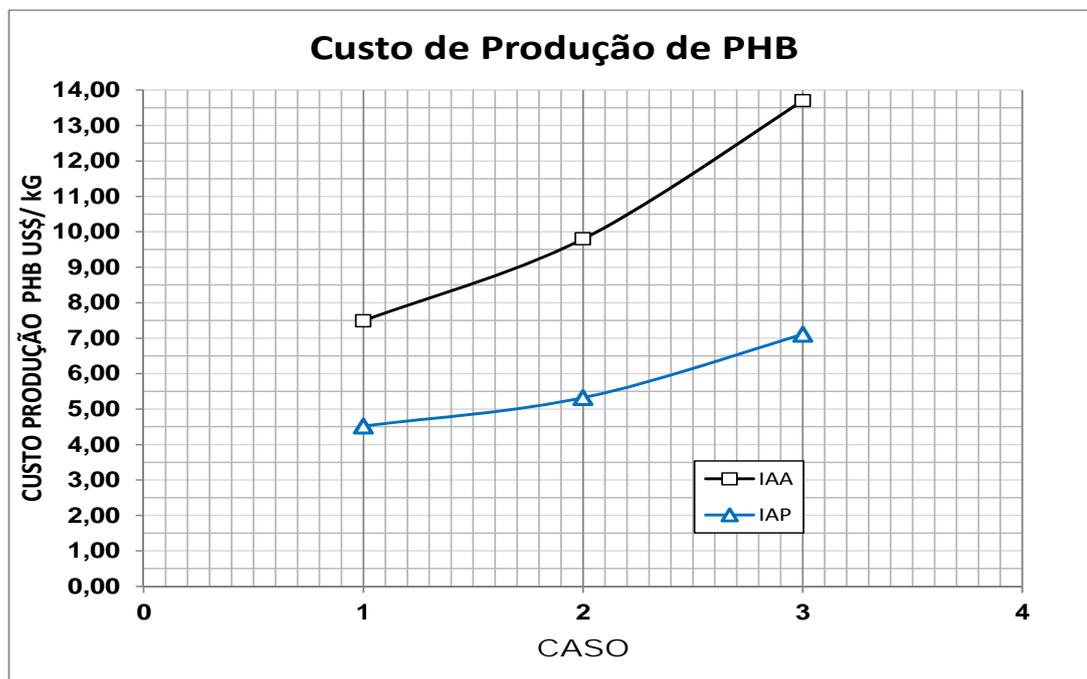


Figura 44: Comparação do preço de produção de P(3HB) para as alternativas IAA e IAP. Planta operando com 100% da capacidade, 330 dias por ano, e considerando uma inflação de 4,5% a.a. e IR de 30%. Casos conforme descritos na tabela 87

Para uma planta de 50.000 t de P(3HB)/ano se chegou a um investimento de US\$ 4.170/ t de P(3HB), valor esse muito parecido a aquele divulgado pela Metabolix para uma planta de igual capacidade.

Na figura 46 é mostrada uma análise de sensibilidade avaliando a influência do aumento de escala de produção de P(3HB) no investimento relativo (US\$/ t de P(3HB)) considerando a contribuição do setor de extração, recuperação, purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) e no investimento total (planta completa). Conforme pode se observar até uma produção de 50.000 t de P(3HB)/ano o efeito do aumento de escala é bastante acentuado indicando que esse seria um bom número para implementação de uma unidade industrial.

Tabela 88: Variação do preço de produção de P(3HB), para alternativa IAP, em função do aumento de escala de produção – Considerando somente investimento na seção extração, recuperação, purificação e secagem de P(3HB)- TIR 15%, inflação 4,5% e IR de 30%

Capacidade t PHB / ano	US\$/kg PHB		
	caso 1	caso 2	caso 3
2.000	4,52	5,32	6,62
10.000	3,85	4,28	4,97
20.000	3,66	3,99	4,52
30.000	3,57	3,86	4,31
40.000	3,52	3,77	4,18
50.000	3,43	3,64	3,97
100000	3,38	3,5	3,73

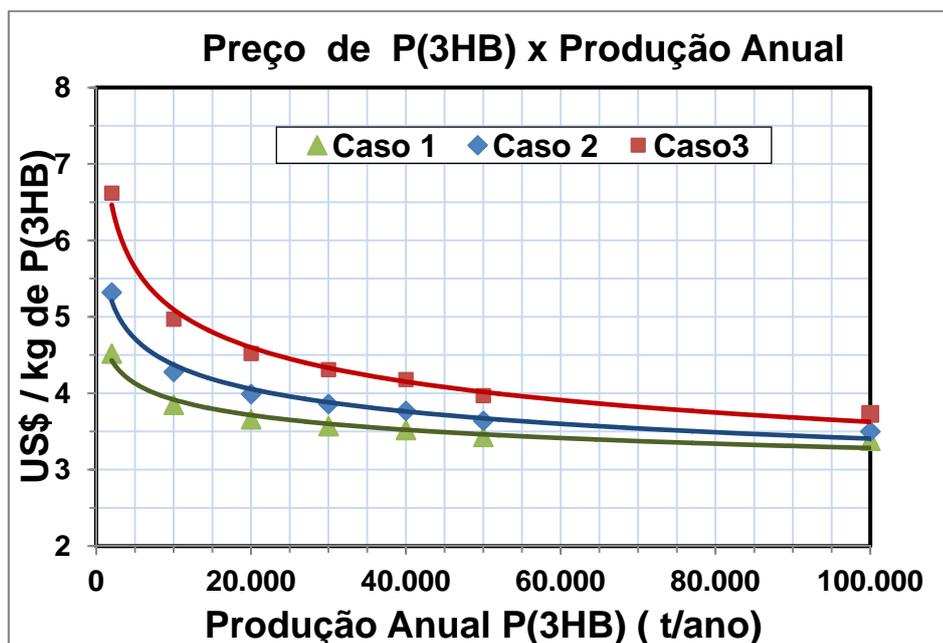


Figura 45: Variação do preço de produção de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem de P(3HB)- TIR 15% e inflação 4,5% - Alternativa IAP

Tabela 89: Variação do Investimento na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala – considerando somente investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB)- TIR 15% e inflação 4,5%, IR de 30%.- Alternativa IAP

Capacidade t PHB / ano	Investimento x 1.000	
	US\$	US\$/t PHB
2.000	18.144,70	9,07
10.000	47.234,15	4,72
20.000	71.596,42	3,58
30.000	91.312,37	3,04
40.000	108.515,99	2,71
50.000	124.062,28	2,48
100.000	188.043,26	1,88

Tabela 90: Variação do Investimento total na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala, calculado considerando que investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) corresponde a 59,5% do investimento (PHBISA) – item 2.2.4)- Considerando TIR 15%, inflação 4,5%, imposto de renda de 30%, e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) – Alternativa IAP

Capacidade t PHB / ano	Investimento x 1.000	
	US\$	US\$/t PHB
2.000	30.495,29	15,25
10.000	79.385,12	7,94
20.000	120.330,12	6,02
30.000	153.466,16	5,12
40.000	182.379,82	4,56
50.000	208.508,04	4,17
100.000	316.039,08	3,16

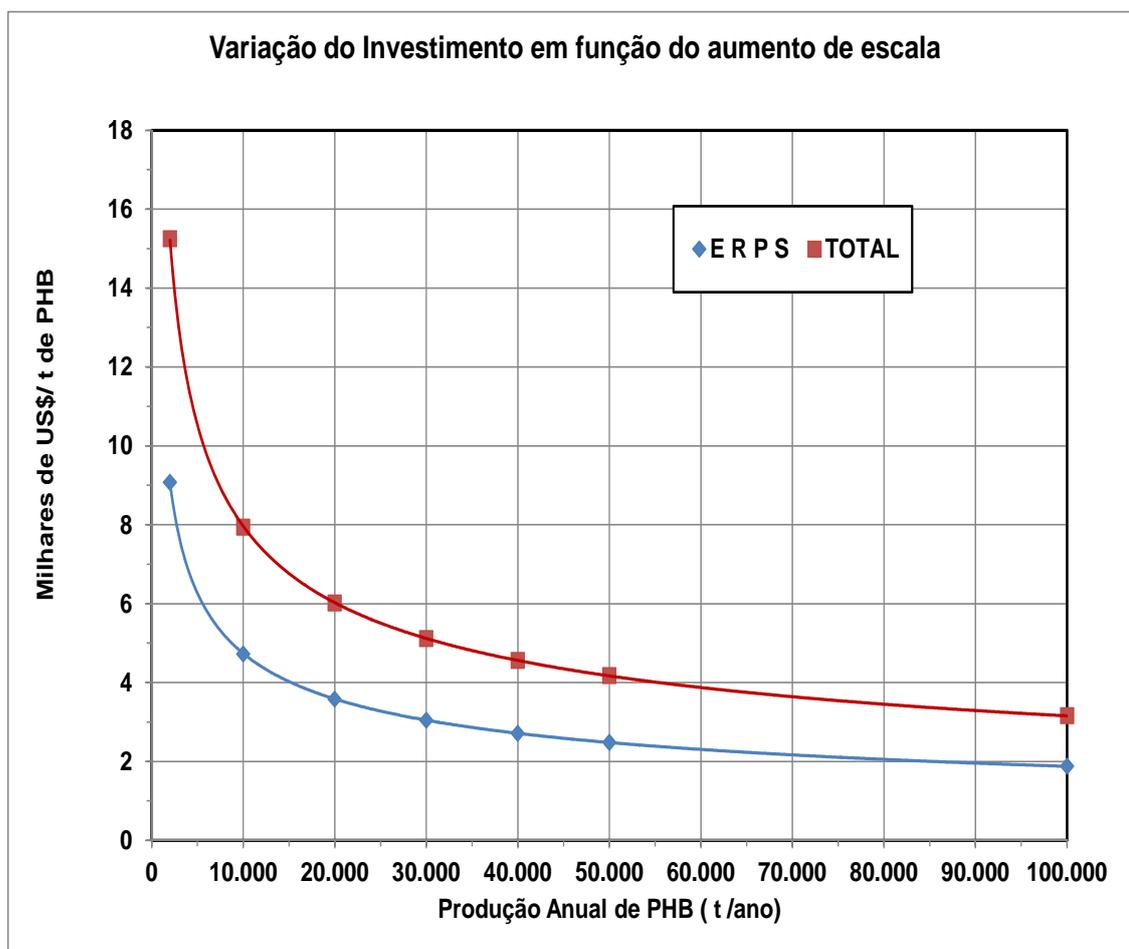


Figura 46: Variação do Investimento total na Planta de P(3HB) em função do aumento de escala, calculado considerando que investimento na seção extração, recuperação purificação e secagem (ERPS) de P(3HB) corresponde a 59,5% do investimento (PHBISA) – item 2.2.4)- Considerando TIR 15%, inflação 4,5% e investimento na ERPS equivalente a 59,5% (PHBISA) - Alternativa IAP

4.10.4 Comparação do produto final, P(3HB) produzido pelo processo que utiliza propionato de isoamila (IAP) e 3-metil- 1-butanol (IAA) como solvente.

Nas tabelas 91a e 91b são apresentadas as principais propriedades do produto final, P(3HB), obtido pelo processo de 2ª geração, utilizando o álcool isoamílico (IAA) como solvente. Nas tabelas 92a e 92b são apresentadas as principais propriedades do produto final, P(3HB), obtido pelo processo de 3ª geração, utilizando o propionato de isoamila (IAP) como solvente. Nas tabelas 93a e 93b são comparadas as propriedades do P(3HB) obtidos pelos dois processos. As metas apresentadas nas tabelas são valores fixados pelo laboratório de desenvolvimento do produto PHBISA-UFSCar (Universidade Federal de São Carlos). Conforme pode se verificar pelos resultados, ambos os processos atingem elevados níveis de pureza do produto, sendo que na média o processo IAP se apresentou ligeiramente superior, 99,5% e o processo IAA, 99,03%. Verifica-se, ainda, que de uma maneira geral para o processo IAP em relação IAA houve um aumento do peso molecular médio, 1,232, uma redução no teor de cinzas, 0,41, uma redução no índice de fluidez, 0,48, um aumento no alongamento em ruptura, 2,25, um aumento na resistência ao impacto Izod, 1,39, diminuição na cristalinidade, 0,79. Embora essa melhora significativa no conjunto de propriedades beneficie a qualidade do produto no que se refere à processabilidade e aplicação deve-se ressaltar que há necessidade de promover uma melhora na remoção de solvente do processo IAP. Conforme pode se observar pelos dados da tabela 93a a quantidade de solvente residual é em média bastante superior aos níveis atingidos no processo IAA, 25,66 mais, o que sugere uma concentração de estudos do processo de remoção final de solvente (“stripping”).

Tabela 91a: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 2ª Geração – Álcool Isoamílico - IAA – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A

Produto	Unidade	Peso molecular médio (Da)	Polidispersão	Percentagem mássica (%)								
	Fermentação			Solvente e água residual	Umidade (água)	Conteúdo de água e solvente	PHB	PHB-V	Cinzas	Nitrogênio	Pureza (base úmida)	Pureza (base seca)
	Lote / Metas			600.000		0,5 MÁX				0,1 MÁX	0,1 MÁX	99,00
PHB	FE-105	603.810	1,720	<0,0025	-		99,33	0,36	0,0800	0,03	99,11	99,72
PHB	FE-106	142.545	1,940	0,0050	0,39		89,75		0,0600	0,03	99,74	99,74
PHB	FE-107	382.581	1,684	0,0062	0,34		99,32	0,92	0,1400	0,13	98,99	98,99
PHB	FE-108	413.623	1,710	0,0010	0,02		93,79	0,61	0,1300	0,05	99,53	99,54
PHB	FE-121	534.915	1,774	0,0029	0,29	0,29	99,79	0,40	1,0200	0,08	98,15	98,44
PHB	FE-122	543.372	2,430	0,0011	0,33	0,33	102,50	0,44	1,1000	0,11	97,83	98,16
PHB	FE126	373.417	2,330	0,0040	0,30	0,30	103,08	0,72	0,4500	0,02	99,12	99,42
PHB	FE-127	426.303	2,320	0,0099	0,42	0,43	101,08	0,38	0,9500	0,02	98,49	98,92
PHB	FE-128	584.404	2,480	0,0089	0,36	0,37	104,43	0,42	0,2319	0,04	99,13	99,50
PHB	FE-129	414.406	2,402	0,0017	0,32	0,32	103,91	0,27	0,4173	0,26	97,52	97,84
Médias		441.938	2,079	0,005	0,31	0,34	102,47	4,52	0,46	0,08	98,76	99,03

Tabela 91b: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 2ª Geração – Álcool Isoamílico - IAA – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A – Continuação da tabela 91a

Produto	Unidade	g/cm ³	g/10 minutos		%	Mpa	%	Gpa	J/m	%	°C
	Fermentação	Densidade	Índice de fluidez (PHB em pó)	Índice de fluidez (Pellet)	Aumento de fluidez na extrusão	Resistência a tração na ruptura	Alongamento na ruptura em tração	Módulo de elasticidade em tração	Resistência ao Impacto Izod c/entalhe	Cristalinidade	Temp. de fusão
	Lote / Metas	1,18-1,22 INTRINS	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	máx. 36%	> 20 BOM > 30 ÓTIMO	> 5% BOM > 10% ÓTIMO	2,0 ÓTIMO 2,1 A 3,0 BOM	30 BOM 40 ÓTIMO	40 - 60 INTRINS	170-175 INTRINS
PHB	FE-105	1,23	18,00	19,00	5,26	27,20	2,00	3,40	21,3	59,00	172,70
PHB	FE-106	1,23	>60	>60	-	25,90	2,70	2,08	18	30,20	167,80
PHB	FE-107	1,23	>60	>60	-	37,00	1,90	3,52	21	57,50	174,60
PHB	FE-108	1,23	11,00	12,00	8,33	37,20	3,10	3,14	26,8	63,20	177,20
PHB	FE-121	1,22	9,00	11,00	18,18	32,00	3,60	2,94	27	58,00	175,00
PHB	FE-122	1,22	12,00	17,00	29,41	37,10	2,30	3,51	21,5	68,00	175,00
PHB	FE126	1,22	29,00	39,00	25,64	38,00	2,20	3,50	17	65,80	174,50
PHB	FE-127	1,22	47,00	>60	-	34,00	1,60	3,40	20	67,00	173,00
PHB	FE-128	1,22	25,00	55,00	54,55	35,00	2,00	3,40	20	65,00	175,00
PHB	FE-129	1,22	>60	>60	-	37,00	1,00	3,50	11	57,70	179,00
Médias		1,22	33,40	39,60	23,56	34,04	2,24	3,24	20,36	59,14	174,38

Tabela 92a: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 3ª Geração – Propionato de isoamila - IAP – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A.

Produto	Unidade	Peso molecular médio (Da)	Polidispersão	Percentagem mássica (%)								
	Fermentação			Solvente e água residual	Umidade (água)	Conteúdo de água e solvente	PHB	PHB-V	Cinzas	Nitrogênio	Pureza (base úmida)	Pureza (base seca)
	Lote / Metas			600.000			0,5 MÁX				0,1 MÁX	0,1 MÁX
PHB	FE-145	539.096	3,100	0,0400	0,37	0,41	95,54	4,46	0,3800		99,21	99,62
PHB	FE-146	461.369	2,190	0,0200	0,41	0,43	95,18	4,82	0,2200	0,29	97,41	97,84
PHB	FE-147	498.397	2,600	0,1400	0,28	0,42	95,08	4,92	-	0,10	98,92	99,34
PHB	FE-148	551.098	2,200	0,0800	0,37	0,45	97,76	2,24	0,1600		99,39	99,84
PHB	FE-149	697.573	2,180	0,6300	0,41	1,04	95,62	4,38	0,1400		99,39	99,86
PHB	FE-150	528.265	1,910	0,0200	0,38	0,40	97,04	2,96	0,2000	0,03	99,17	99,57
PHB	FE-151	573.242	2,000	0,0070	0,42	0,43	97,65	2,35	0,1700	0,03	99,19	99,62
PHB	FE-152	596.186	2,180	0,1090	0,20	0,31	99,46	0,54	0,2100	0,01	99,40	99,71
PHB	FE-153	505.369	2,500	0,0020	0,25	0,25	95,82	4,18	0,1200		99,63	99,88
PHB	FE-154	494.366	2,400	0,1120	0,15	0,26	97,79	2,21	0,1000		99,64	99,90
Médias		544.496	2,326	0,116	0,32	0,44	96,69	3,31	0,19	0,09	99,14	99,52

Tabela 92b: Propriedades do P(3HB) produzido pelo processo de 3ª Geração – Propionato de isoamila - IAP – Dados fornecidos pela P(3HB) Industrial S/A – Continuação da tabela 92a.

Produto	Unidade	g/cm ³	g/10 minutos		%	Mpa	%	Gpa	J/m	%	°C
	Fermentação	Densidade	Índice de fluidez (PHB em pó)	Índice de fluidez (Pellet)	Aumento de fluidez na extrusão	Resistência a tração na ruptura	Alongamento na ruptura em tração	Módulo de elasticidade em tração	Resistência ao Impacto Izod c/entalhe	Cristalinidade	Temp. de fusão
	Lote / Metas	1,18-1,22 INTRINS	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	máx. 36%	> 20 BOM > 30 ÓTIMO	> 5% BOM > 10% ÓTIMO	2,0 ÓTIMO 2,1 A 3,0 BOM	30 BOM 40 ÓTIMO	40 - 60 INTRINS	170-175 INTRINS
PHB	FE-145	1,20	19,00	21,00	9,52	31,00	3,5	2,9	27		165,00
PHB	FE-146	1,17	6,30	8,30	24,10	33,70	3,3	2,83	30,5	47,00	166,00
PHB	FE-147	1,13	19,70	45,30	56,51	30,70	1,9	2,99	17,3	58,00	168,30
PHB	FE-148	1,09	28,60	40,50	29,38	31,80	2,4	2,56	14,1	49,00	170,70
PHB	FE-149	1,08	9,60	22,40	57,14	31,20	3,6	2,13	18,9	48,00	169,36
PHB	FE-150	1,23	10,80	10,90	0,92	36,30	4,09	2,34	28,8	48,00	168,66
PHB	FE-151	1,22	10,70	10,70	11,57	32,40	5,03	2,12	27,8	48,00	171,01
PHB	FE-152	1,22	16,00	16,00	25,23	33,40	5,05	2,56	28,3	47,00	169,88
PHB	FE-153	1,22	10,20	10,20	7,27	30,30	8,31	2,43	29,7	47,00	168,99
PHB	FE-154	1,23	7,80	7,80	6,02	34,10	3,23	2,98	24,1	46,00	168,67
Médias		1,18	13,87	19,31	22,77	32,49	4,04	2,58	24,65	48,67	168,66

Tabela 93a: Comparação das propriedades do P(3HB) produzido pelo processo 2^aG (IAA) e 3^aG (IAP)

Processo	Valores	Peso molecular médio (Da)	Polidispersão	Percentagem mássica (%)								
				Solvente e água residual	Umidade (água)	Conteúdo de água e solvente	PHB	PHB-V	Cinzas	Nitrogênio	Pureza (base úmida)	Pureza (base seca)
					0,5 MÁX				0,1 MÁX	0,1 MÁX	99,00	99,00
IAA	Mínimo	142.545	1,68	0,001	0,020	0,290	89,75	0,27	0,060	0,02	97,52	97,84
	Máximo	603.810	2,48	0,010	0,420	0,430	99,79	0,92	1,10	0,26	99,74	99,74
	Max./Min	4,24	1,47	9,90	21,00	1,48	1,11	3,44	18,33	13,00	1,02	1,02
	Média	441.938	2,08	0,005	0,307	0,340	99,59	4,52	0,46	0,08	98,76	99,03
IAP	Mínimo	461.369	1,91	0,002	0,15	0,25	95,08	0,54	0,10	0,01	97,41	97,84
	Máximo	697.573	2,48	0,010	0,420	0,430	99,79	4,52	1,10	0,26	99,53	99,54
	Max./Min	1,51	1,30	4,95	2,80	1,71	1,05	8,38	11,00	26,00	1,02	1,02
	Média	544.496	2,326	0,116	0,324	0,440	96,69	3,31	0,189	0,092	99,14	99,52
Comparação das médias IAP/IAA		1,232	1,12	25,66	1,06	1,29	0,97	0,73	0,41	1,19	1,00	1,00

Tabela 93b: Comparação das propriedades do P(3HB) produzido pelo processo 2ªG (IAA) e 3ªG (IAP) - Continuação da tabela 93a.

Processo	Valores	g/cm ³	g/10 minutos		%	Mpa	%	Gpa	J/m	%	°C
		Densidade	Índice de fluidez (PHB em pó)	Índice de fluidez (Pellet)	Aumento de fluidez na extrusão	Resistência a tração na ruptura	Alongamento na ruptura em tração	Módulo de elasticidade em tração	Resistência ao Impacto Izod c/entalhe	Cristalinidade	Temperatura de fusão
		1,18-1,22 INTRINS	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	< 20 BOM < 5 ÓTIMO	máx. 36%	> 20 BOM > 30 ÓTIMO	> 5%BOM > 10%ÓTIMO	2,0 ÓTIMO 2,1 A 3,0 BOM	30 BOM 40 ÓTIMO	40 - 60 INTRINS	170-175 INTRINS
IAA	Mínimo	1,22	9,0	11,0	5,26	25,90	1,00	2,08	11,000	30,20	167,80
	Máximo	1,23	60,0	60,0	54,55	38,00	3,60	3,52	27,00	68,00	179,00
	Max./Min	1,01	6,7	5,5	10,36	1,47	3,60	1,69	2,45	2,25	1,07
	Média	1	33,4	39,6	23,56	34,04	2,24	3,24	20,36	59,14	174,38
IAP	Mínimo	1	6,30	8,300	0,92	30,70	1,90	2,12	14,10	47,00	165,00
	Máximo	1	1,23	28,60	45,30	36,300	8,310	2,990	30,500	58,000	171,010
	Max./Min	1,14	0,20	3,45	49,24	1,18	4,37	1,41	2,16	1,23	1,04
	Média	1	16,000	16,000	25,230	33,400	5,05	2,56	28,300	47,000	169,88
Comparação das médias IAP/IAA		0,997	0,48	0,40	1,07	0,98	2,25	0,79	1,39	0,79	0,97

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos, nos a ensaios de laboratório e piloto, com as simulações efetuadas no software ASPEN PLUS v.7.1 e, de acordo com as análises econômicas e de sensibilidade realizadas para o processo que utiliza o propionato de isoamila (IAP) e 3-metil-1-butanol (IAA) como solvente pode-se concluir que:

- 1) As características físico-químicas do propionato de isoamila (IAP) como baixíssima solubilidade em água, densidade inferior a da água, baixa pressão de vapor, grande diferença entre o ponto de ebulição água e IAP, formação de azeótropo heterogêneo (água-IAP), associados à alta solubilidade do P(3HB) em IAP, a baixa agressividade e alta eficiência na extração e recuperação do biopolímero conduzem a redução das operações unitárias, no consumo de utilidades e energia elétrica em relação ao processo que utiliza IAA como solvente.
- 2) Através dos balanços de massa e energia efetuados no simulador Aspen Plus foi possível identificar, enumerar os gargalos e limitações existentes nos processos, identificar as possibilidades de troca regenerativa e otimização do consumo de utilidades e energia bem como efetuar análises de sensibilidade, úteis a otimização dos processos. Como exemplo, pode-se citar a identificação da melhor pressão de operação dos evaporadores da purificação de P(3HB) e a melhor dosagem de vapor. A simulação também permitiu efetuar um pré-dimensionamento de equipamentos de troca térmica e coluna de destilação, importantes para os estudos de análise econômica efetuados;

- 3) As simulações efetuadas apontam que com a adoção do processo que utiliza IAP em substituição ao que utiliza IAA haverá uma significativa redução no consumo de vapor (2,5 bar) de 1,56 vezes, para vapor de 10 bar de 4,13 vezes, e de energia elétrica de 3,15 vezes. Do ponto de vista de redução do consumo de vapor e energia, fica evidente a significativa vantagem da tecnologia IAP em relação à IAA.
- 4) Embora haja uma acentuada redução no consumo específico de vapor com a adoção da nova tecnologia (IAP), tomando-se como base vapor (10 bar), de 107,2 t vapor / t de P(3HB) (IAA) para 43,88 t vapor/t P(3HB) (IAP), como foi evidenciado no item 3, o consumo específico ainda é relativamente alto quando comparado a outros processos similares ou competitivos.
- 5) Foi identificado que a área que concentra o maior consumo de vapor é a purificação de P(3HB) e remoção de solvente da torta, sugerindo-se que os estudos futuros se concentrem nessas seções.
- 6) Em função da baixa solubilidade de P(3HB) em IAA, há necessidade de circulação de grandes volumes de solvente no processo o que leva a um acentuado aumento nas dimensões dos equipamentos, principalmente, na extração e purificação.
- 7) A operação de retificação da maior parte do solvente recuperado no processo que utiliza IAA conduz ao emprego de área adicional de troca térmica para aquecimento, condensação e regeneração de calor. Desse modo enquanto a área de troca térmica para a alternativa IAP é de 0,53 m²/ t P(3HB) para a alternativa IAA esse número salta para 2,10 m²/ t P(3HB), ou seja, 3,96 vezes mais.

- 8) A maior quantidade de operações unitárias e o maior tamanho dos equipamentos utilizados no processo IAA, conforme relacionado no item 6 e 7, leva a um impacto direto no investimento em capital fixo, atingindo uma relação de custo IAA/IAP igual a 2,42. O maior impacto está associado à seção de purificação que na alternativa IAA concentra 59% do investimento. Nessa seção o item individual de maior impacto é a filtração tangencial que representa 75% dos custos diretos com equipamento na seção purificação.
- 9) Embora haja uma significativa redução no consumo de vapor (2,44 vezes) e energia elétrica (3,15 vezes) para a alternativa IAP, conforme relatado no item 3 e 4, a relação de custos relativos a utilidades IAA/IAP é de 1,35.
- 10) Embora haja uma acentuada redução no consumo de energia e utilidades com a adoção da alternativa IAP, o consumo somente nas operações de extração, recuperação, purificação e secagem de foi estimado em 88,54 GJ/ t de P(3HB) produzido. É cerca de 31% maior que o consumo na produção polietileno, por exemplo, que é de cerca de 67,5 GJ/t de polietileno, onde estão incluídos a energia gasta com a matéria-prima. (WORRELL, 2000).
- 11) A relação entre capital fixo investido (FCI) de IAA/IAP é de 2,33, indicando uma acentuada redução no investimento a favor da alternativa IAP.
- 12) A relação entre o preço final do produto IAA/IAP é de 1,66 para o caso em que não se levou em conta a depreciação e o valor do dinheiro no tempo, de 1,84 considerando-se depreciação e não se considerando o valor do dinheiro no tempo, atingindo 1,93 no caso em se ambos os fatores foram admitidos e o fluxo de caixa considerado no final do ano.

- 13) De acordo com o exposto nos itens 1 a 11 fica evidente a vantagem da adoção da alternativa IAP em relação a IAA;
- 14) Para uma planta de 50.000 t de P(3HB)/ano, para a alternativa IAP, se chegou a um investimento de US\$ 4.170/ t de P(3HB), valor esse muito parecido á aquele divulgado pela Metabolix para uma planta de igual capacidade.
- 15) A análise de sensibilidade apresentada na figura 46 e tabela 90, para a alternativa IAP, demonstra uma sensível influência do aumento de escala de produção na redução do investimento relativo (US\$/ t de P(3HB)) até uma escala de 50.000 t de P(3HB)/ano, indicando ser esse do ponto de vista de investimento um bom referencial para implementação de uma planta industrial;
- 16) No caso em questão considerou uma planta de produção de P(3HB) integrada a usina de açúcar, etanol e energia, onde os custos das utilidades são significativamente menores que em uma planta autônoma. Portanto as conclusões desse estudo se restringem a esse caso.
- 17) As simulações efetuadas no Aspen Plus podem ser de grande utilidade para o estudo de uma planta industrial e para tomada de decisão, devendo-se, entretanto, observar as possibilidades de otimização do processo, como, por exemplo, a adoção de evaporadores múltiplos efeito na purificação de P(3HB), parte da planta onde se concentra o maior consumo de vapor. Adotando-se essa prática poderá haver uma redução de consumo de vapor nessa seção que pode ser de 3 a 5 vezes, a exemplo do que se observa em outros processos.

- 18) Deve-se salientar, que os valores absolutos do preço de produção de P(3HB) podem não representar uma boa referência para o mercado, uma vez que se trata de valores gerados a partir de uma planta piloto com pequena capacidade de produção.
- 19) É de se esperar que a ampliação de escala afete de forma acentuada os custos de produção, reduzindo a valores que podem ser bem menores dos aqui apresentados.
- 20) De uma maneira geral, ambos os processos atingem alto padrão de qualidade do produto, sendo que há uma significativa vantagem do processo IAP em relação ao IAA , evidenciado no aumento do peso molecular médio, 1,232, uma redução no teor de cinzas, 0,41, uma redução no índice de fluidez, 0,48, um aumento no alongamento em ruptura, 2,25, um aumento na resistência ao impacto Izod, 1,39, e diminuição na cristalinidade, 0,79.
- 21) Embora o produto final obtido P(3HB) pelo processo 3^aG (IAP) tenha apresentado sensíveis melhoras na qualidade e propriedades termomecânicas o que lhe assegura melhor processabilidade e aplicabilidade na indústria, torna-se clara a necessidade de melhoramento do processo no que tange a teor de solvente residual presente no produto final, sugerindo uma concentração de estudos principalmente na seção de esgotamento de solvente (“stripping”).
- 22) Um estudo direcionado a aumentar a pureza do lodo de biomassa, por exemplo, alterando-se o tratamento químico onde há adição de ácidos e bases que acabam reduzindo a pureza em termos de P(3HB) e portanto aumentando a área de filtração na extração pode repercutir em sensível redução nos investimentos na área de extração, principal item de custo para a planta IAP.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D.S. and PRAUSNITZ, J.M. "Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," AIChE J., Vol. 21, p. 116, 1975

ACKERMANN, J.; BABEL, W. Approaches to Increase the Economy of P(3HB) Production. Polym Deg Stab, 59: 183-186, 1998.

AMPE, F. Métabolism du benzoate chez *Acaligenes eutrophus* quels mécanismes physiologique régulent la biodégradation des composés aromatiques. These (Doctorat spécialité: Biotechnologie) – L' Institut National des Sciences appliqués de Toulouse, Toulouse, 1995.

ANDERSON, A.J., DAWES, E.A. Occurrence, metabolism role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. Microbiol Rev 54: 450-472, 1990.

ANDRADE RODRIGUES, M.F.; VALENTIN, H.E.; BERGER, P.A.; TRAN, M.; ASRAR, J.; GRUYS, K.J.; STEINBÜCHEL, A. Polyhydroxyalkanoate accumulation in *Burkholderia sp.*: a molecular approach to elucidate the genes involved in the formation of two homopolymers consisting of short-chain-length 3-hydroxyalkanoic acids. Appl. Microbiol. Biotechnol. V.53, p.453-460, 2000.

ASENJO, J.A.; SCHMIDT, A.S.; ANDERSON, P.R.; ANDREWS, B.A. Effect of single nutrient limitation on polyhydroxybutyrate molecular weight distribution in *Alcaligenes eutrophus*. Biotechnol and Bioeng., v.46, p. 497-502, 1995.

BASF, Press Conference during the Nowea K'98 journalists' trip on March 17, 1998, in Ludwigshafen – ECOFLEX – Biodegradable plastic from BASF, 1998.

BCB. Conversão de moedas do Banco Central Brasileiro. Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/pec/conversao/Resultado.asp?idpai=convmoeda>
Acesso em: 10/09/2011.

BCB1. Histórico de metas de inflação no Brasil. Disponível em: www.bcb.gov.br/Pec/metas/TabelaMetasResultados.pdf, outubro 2011.

BERGER, E., RAMSAY, B.A., RAMSAY, J.A, CHAVARIE, C. e BRAUNEGG, G. P(3HB) recovery by Hypochlorite Digestion of non-P(3HB) Biomass, *Biotechnol Tech*, v.3, no. 4, p. 237-232, 1989.

BERTRAND, J.L. Development d'un procédé de fertation économique pour la production de poly-3-hydroxialcanoates. Phd Thesis, Departement de Génie Chimique, Université de Montreal, Canadá, 1992.

BETANCOURT, A.O., Analyse, Extraction et Récupération de poly-3-hydroxybutyrate present dans la biomasse – Mémoire présenté comme exigence partielle de la Maîtrise en Chemie, Departement de Génie Chimique, Université de Quebec, Canadá, 2008.

BIOMASS R & D, Technical Advisory Committee; Vision for Bioenergy and Biobased Products in the United State, Washington D.C, 2002. IN B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.03-41, 2006, ISBN 3-527-31027-4.

BONDI, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases, New York: Wiley, 1960.

BRAUNNEGG, G.; GROSS, R.A.; LENZ, R.W.; FULLER, R.C. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, v.65, p. 127-161, 1998.

BUENO NETO, C.L., CRAVEIRO, A.M. PRADELLA, J.G.C., OLIVEIRA, M.S., MAIORANO, A.E., PINTO, A.G., SAITO, R.M. Processo para produzir polihidroxialcanoatos a partir de açúcares extraídos da cana-de-açúcar. Patente Brasileira PI 9103116-8, 1993.

BYOCICLE – P(3HB) Industrial S/A – Disponível em < www.biocycle.com.br > acessado em junho e julho de 2011.

BYRON, D. Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. *TIBTECH*, v.5, p.246-250, 1987.

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

CHEN, Y.; CHEN, J.; YU, C.; DU, G.; LUN, S., Recovery of poly-3-hydroxybutirate from *Alcaligenes eutrophus* by surfactant-chelate aqueous system. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 153-157, 1999.

COPERSUCAR, Apostila do curso de Engenharia Açucareira – Processo de Fabricação de Açúcar - Parte I, Centro de Tecnologia Copersucar - CTC, Copersucar, Piracicaba-SP, 1987.

COPERSUCAR, Métodos de Análise em Açúcar, Álcool e Processos – Versão 03/2004, Centro de Tecnologia Copersucar – Copersucar, Piracicaba –SP, 2004.

COST EVALUTION SPREAD SHEET – SITE McGraw-Hill, Cost Evaluation Spreadsheet., PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E. Acessado em agosto, setembro e outubro de 2011.

DALCANTON, F., Produção, extração e caracterização de Poli(3-hidroxi-butirato) por *Raulstonia eutropha* em diferentes substratos. Dissertação de Mestrado do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

DAWES, E.A.; SENIOR, P.J. The role and regulation of energy reserve polymers in microorganisms. *Adv. Microbiol Physiol.*, v.10,p135-266, 1973.

DE WILDE, B.; BOELEN, J. Prerequisites for biodegradable plastic materials for acceptance in real life composting plants and technical aspects. *Polym Deg Stab*, 59: 7-12, 1998.

DERENZO, S., Cristalização do ácido adípico em diferentes solventes, São Carlos, Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, 2003. 180p.

DERENZO, S., GARÓFALO, G.M.C., RIBEIRO, A.M.M.BUENO NETO, C.L., MANTELATTO, P.E., ROSSELL, C.E.V. Processo de extração de biopolímeros. Patente Brasileira PI 9302312-0, 1993.

DOI, Y. *Microbial Polyesters*. VCH Publisher, New York, 1990.

DOI, Y.; MUKAI, K.; KASUYA, K. e YAMADA, K., Biodegradation of Biosynthetic and Chemosynthetic Polyhydroxyalkanoates, Biodegradable in Plastics and Polymers, Elsevier Science, Proceedings of the International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Osaka, Japan, November 9-11, 1993, p. 39-51, 1994.

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

FAVA, A.L.B. Clonagem e expressão de regulon-scr em *Alcaligenes eutrophus* visando a produção de polihidroxitirato a partir de sacarose. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Universidade Federal de Santa Catarina.

G.Q-CHEN, *Plastics from Bacteria: Natural Function and Applications*, Microbiology Monographs, Vol. 14, DOI 10.1007/978-3-642-03287_5_6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

GALEGO, N., ROZSA, C., SÁNCHEZ, R., FUNG, J., VÁSQUEZ, A., TOMÁS, J.S. Characterization and application of poly(β -3-hydroxyalkanoate) Family as composite biomaterials. *Polymer Testing*. V.19, p.485-492, 2000.

GERNGROSS, T.U. Can biotechnology move us toward a sustainable society? *Nat Biotechnol*, 17: 541-544, 1999.

GERNGROSS, T.U.; SLATER, S.C. How green are green plastics. *Sci Armer*, august, 2000.

GHATNEKAR, M.S., PAI, J.S; GANESH, M. Production and recovering of poly(3-hydroxybutirate from *Methyl bacterium* sp. V49. *J. Chem Technol Biothechnol*, v.77, p. 444-448, 2001.

GODSHALL, M.A. Future Direction for the Sugar Industry. Sugar Processing Research Institute, Inc. New Orleans, Louisiana,USA, 2002.

GOMEZ, J.G.C.; FONTOLAN, V.; ALLI, R.C.P.; RODRIGUES, M.F.A.; BUENO NETO, C. L.; SILVA, L.F.; SIMÕES, D.A. Production of P(3HB-co-3HV) by soil isolated bacteria able to use sucrose. Ver. Microbiol., v.28, p. 43-48, 1997.

GOMEZ, J.G.C.; RODRIGUES, M.F.A., ALLI, R.C.P., SILVA, L.F.; OLIVEIRA, M.S., BUENO NETO, C. L., Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, Brasil, 1993.

GOMEZ, J.G.C., BUENO NETO, C. L. Produção de plásticos biodegradáveis por bactérias, Revista Brasileira de Engenharia Química, v.17, p. 24-29, 1997.

GROTHER, E., MOO-YOUNG, M., CHISTI, Y. Fermentation optimization for the production of poly(3-hydroxybutyric acid) microbial thermoplastic. Enzyme Microb Technol, 25:132-141, 1999.

HAHN, S.K.; YONG, K.; CHANG, H.N.; SANG, Y.L. Recovery and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate) Recovery from *Alcaligenes eutrophus* and Recombinant *Escherichia coli*., Korean Journal of Chemical Engineering, v. 15, no. 1, p. 51-55, 1995.

HAHN, S.K., KIM, B.S., CHANG, H.N. Optimization of microbial poly(3-hydroxybutyrate) recovery using dispersion of sodium hypochlorite solution and chloroform. Biotechnol Bioeng, 44:256-261, 1994.

HEYDE, M. Ecological consideration on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers. Polym Deg Stab, 59:3-6, 1998.

HOLME, P.A., LIM, G.B. Separation process of polyhydroxybutyrate. US Patent 4, 910,145, 1990.

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

HOLMES, P.A. , LIM, G.B., European Patent Application, EP 145233, 1985 IN: *Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products*, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.219, 2005, ISBN 3-527-31027-4.

HOLMES, P.A., European Patent Application, EP 46 335, 1985 IN: *Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products*, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.219, 2005, ISBN 3-527-31027-4.

HONNIG, P., *Principal of sugar Technology*, Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, Elsevier Publishing Company, New York, 1963.

HUANG, S.J.; HO, L.H.; HUANG, M.T.; KOENIG, M.F. e CAMERON J.A., Similarities and differences between biodegradation and non-enzymatic degradation, Elsevier Science, *Proceedings of the International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers*, Osaka, Japan, November 9-11, 1993, p. 3-10, 1994.

JOHN, M.E., KELLER,G. Metabolic pathways engineering in cotton – biosynthesis of polyhydroxybutyrate in fiber cells. *Proc Natl Acad Sci USA*, 93:12768-12773, 1996.

KAMM, B., KAMM, M., GRUBER, P.R., KROMUS S., *Biorefinery System – An Overview* IN: *Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products*, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.03-41, 2006, ISBN 3-527-31027-4.

- KESSLER, B.; WEUSTHUIS, R.; WITHOLT, B.; EGGNIK, G., Production of microbial polyester: Fermentation and downstream process. *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*, v.86, p.97-104, 2001.
- KHANNA, S.; SRIVASTRAVA, A.K. (a) Recants advances in microbial polyhydroxyalkanoate. *Process Biochemistry*, v.40, p.607-619, 2005a.
- KHANNA, S.; SRIVASTRAVA, A.K. (b) Statistical media optimization studies for growth and P(3HB) production by *Raulstonia eutropha*. *Process Biochemistry*, v.40, p.2173-2182, 2005.
- KIM, B.S. Production of poly(3-hydroxybutyrate) from inexpensive substrates. *Enzymes Microb Technol*, 27:774-777, 2000.
- LEE, S.Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bioengineering*, v.49, p. 1-14, 1996a.
- LEE, S.Y. Plastic Bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoates production in bacteria. *Tibtech*, v.14, p. 431- 438, 1996b.
- LEE, S.Y.; CHOI, J.; WONG, H.H. Recent advances in polyhydroxybutyrate production by bacterial fermentation: mini-review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.25, p. 31- 36, 1999.
- LEE, S.Y.; KIM, M.K.; CHANG, H. N.; PARK, Y. H. Regulation of Poly(b-3-hydroxybutyrate) biosynthesis by nicotinamide nucleotide in *Alcaligenes eutrophus*, *FEMS Microbiol. Lett.*, v.131, p. 35- 39, 1995.

- LEE,S.Y., CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutirate) production by *Alcaligenes latus*. Polym deg Stab, 59:387-393, 1998.
- LEE, S.Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates, Biotechnology and Bioengineering, v.49, p.1-14, 1996a.
- LUCAS, E. F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Editora: e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- LUZIER, W.D. Materials derived from biomass biodegradable materials. Proc Natl. Acad. Sci. USA. v.89, p. 839-842, 1992.
- MACEDO, I.C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil. Biomass and Bioenergy, 14:77-81,1996.
- MACEDO, I.C., NOGUEIRA, L.A.H. Balanço de energia na produção de açúcar e álcool nas usinas cooperadas. Boletim Técnico Copersucar, 31: 22-27.
- MACEDO, I.C., KOLLER, H.W. Balanço de energia na produção de açúcar e álcool nas usinas cooperadas. Relatório Técnico Copersucar, 001/97, 1996.
- MADISON, L.L.,HUISMAN, G.W. Metabolic engineering of poly (3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. Microbiology and Molecular Biology Reviews, v.63, n.1, p.21-53, 1999.
- MANTELATTO, P.E., A Usina de Açúcar e Álcool do Futuro- Agregando valor à commodities do setor sucroalcooleiro: O caso brasileiro da produção integrada de plástico biodegradável, açúcar e álcool. Monografia de Conclusão do Curso de Pós Graduação em Gestão de Negócios apresentada ao Instituto Nacional de Pós-Graduação – INPG – Rio Claro – SP, 2003. 79p.

MANTELATTO, P.E., DUZZI, A.M., SATO, T., DURÃO, N.A.S., NONATO, R.V., ROCCHICCIOLI, C., KESSERLINGH, S.M. Process for recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, European Patent – EP 1687436, 2009, US 2007/0161096, 2004.

MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D. Process for extracting and recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, US 2008/0193987 A1, PI0501844-7, 2008.

MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D. Process for extracting and recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, WO/2006/092033, PCT/BR2006/000039, 2006.

MERRICK, J.M., DOURDOROFF, M., J. Bacteriol., v.88 (1), p. 60-71, 1964, IN: Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.219, 2005, ISBN 3-527-31027-4.

METABOLIX – Site consulta de investimentos da Metabolix. Disponível em < www.metabolix.com >, acessado em outubro de 2011.

MONTORO, S.R, DE SORDI, M.L.T., SANTOS, A.M., RÉ, M.I. Estudo Cinético da Redução da Massa Molar do Poli-(3-Hidroxibutirato-co-3-Hidroxivalerato) (P(3HB) HV), Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, nº 1, p. 19-24, 2010.

NARAYAN,R., PETTIGREW, C.A. ASTM standards help and grow a new biodegradable plastics industry. ASTM standardization News, December, 1999.

NARAYAN, R.; PETTIGREW, C.A. ASTM standards help and grow a new biodegradable plastics industry. ASTM standardization News, December, 1999.

NAYLOR, L.A., WOOD, J.C. Process for the microbiological production of PHA polymers. US Patent 5, 871,980, 1999.

NONATO, R., MANTELATTO, P.E. , ROSSELL, C.E.V., Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol, Applied Microbiology and Biotechnology, v 57, n.1-2, p.1-5, 2001.

NUTI, M.P., Can. J. Microbiol., v.18, p. 1257, 1972, IN: Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.219, 2005, ISBN 3-527-31027-4.

NÝVLT, J., HOSTOMSKÝ, J. and GIULIETTI, M. Cristalização, Editora UFSCar, 2001.

OEDING, V.; SCHLEGEL, H.G. b-ketothiose from *Hydrogenmonas eutropha*, H16 and its significance in the regulation of poly-b-hydroxybutyrate metabolism. Biochem. J., v.134, p.239-248, 1973.

OHURA, T.; AOYAGI, Y.; TAKAGI, K.; YOSHIDA, Y. KASUYA, K.; DOI, Y. biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoic acids) fiber and isolation of poly(3-hydroxybutyric acid) degrading microorganism under aquatic environments. Polym Deg stab, 63:23-29, 1998.

PARK, S.J.; CHOI,J.; LEE, S.Y. Engineering of *Escherichia coli* fatty acid metabolism for production of polyhydroxyalkanoates. Enzyme Microbiology and Technology, v.36, p.579-588.

PÉREZ, E.R., CARDOSO, R.D., FRANCO, D.W. Análises de Álcoois, Ésteres e Compostos Carbonílicos em amostras de óleo fúsel, Química Nova, Vol. 24, No. 1, 10-12, 2001.

PETERS, M., TIMMERHAUS, K., WEST, E. Estimativa de custo de equipamentos - site Mc Graw Hill , Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5/e Max S. Peters, University of Colorado, Klaus Timmerhaus, University of Colorado, Boulder Ronald E. West, University of Colorado,Mc Grau Hill. Disponível em < http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072392665/student_view0/cost_estimator.html>. Acessado em agosto, setembro e outubro de 2011.

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

PHBISA- PHB INDUSTRIAL S/A. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br>>. Acessado em junho e julho de 2011.

PLASTICS NEWS. Disponível em <<http://plasticsnews.com/fyi-charts/materials.html?id=1199483786>>. Acessado em outubro 2011.

POIRIER, Y. NAWRATH,C.; SOMMERVILLE,C. Production of polyhydroxybutyrates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants. Biotechnology, 13: 142-150,1995.

PRADELLA, J.G.C., Biopolímeros e intermediários químicos, Relatório Técnico do Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI/CTPP), São Paulo, 2006.

RAMSAY, B.A. Physiological factor affecting PHA production. Physiology, kinetics, production and use of biopolymers (Proceedings), p. 9-17, Áustria, 1994.

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

RAMSAY, J.A., Biotechnol. Technol., v.4, p. 221, 1989, IN: Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.219, 2005, ISBN 3-527-31027-4.

RAMSAY, J.A.; BERGER, E., RAMSAY, B.A., CHAVARIE, C. Recovery of poly-3-hydroxybutyrate acid granules by surfactant-hypochlorite . Biotechnol. Lett , v.4, p. 221-226, 1990.

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

REDDY, C.S.K., GHAI, R.; RASHMI, T.; KALIA, V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. Bioresource Technology, v.87, p.137-146, 2003.

- RENNER, G., SCHELLAUF, F., BRAUNNEGG, G. Selective enrichment of bacteria accumulation polyhydroxyalkanoates in multistage continuous culture. *Food Technol Biothechnol*, 36:203-207, 1998.
- RENON, H. e PRAUSNITZ Local Compositions in Thermodynamics Excess Function for Liquids Mixtures, *AIChE J.*, Vol. 14, No 1, p. 135-144, 1968.
- ROSSELL, C.E.V., MANTELATTO, P.E., AGNELLI, J.A.M., NASCIMENTO, J., Sugar-based Biorefinery – Technology for an integrated production of poly(3-hydroxybutyrate), sugar and ethanol, IN: *Biorefineries-Biobased Industrial Process and Products*, B. Kamm; P.R. Gruber; M. Kamm (eds.) Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, p.209-225, 2005, ISBN 3-527-31027-4.
- ROSSELL, C.E.V., MANTELATTO, P.E., NONATTO, R., Production of biodegradable plastic P(3HB), sugar and ethanol in a sugar mill, *International Sugar Journal*, v.103, n.1243, p.321-323, 2002.
- SAITO Y., NAKAMURA, S., HIMATSU, M., DOI, Y., Microbial Synthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-polyhydroxybutyrate), *Polym Int* 39:169-174, 1996.
- SANTOS, A.F.; RIBEIRO C.A.; POLESE, S.; ERNANDES, J.R. KESSERLING, S.M. e NONATO, R.V. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostra de processo de produção de polímero biodegradável, *Ecl. Química*, São Paulo, 31(1): 13-20, 2006.
- SAVENKOVA, L., GERBERGA, Z., BIBERS, I., KALNIN, M. Effect of 3-hydroxyvalerate content on some physical and mechanical properties of

polyhydroxyalkanoates produced by *Azobacter chroococcum*. *Process Biochemistry*, v.36, p.445-450, 2000.

SILVA, L.F., GOMES, J.C.C. Cepa mutante de *Bhurkolderia sp* e método de obtenção da cepa. Patente Brasileira PI 980657-2, 1998.

SILVA, L.F., GOMEZ, J.G.C., OLIVEIRA, M.S., TORRES, B.B. Propionic acid metabolism and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate (P3HB-co-3HV) production by *Burkholderia sp.*, *Journal of Biotechnology*, v.76, p.165-174, 2000.

SILVA, L.F; GOMEZ, J.G.C., Produção Biotecnológica de Polihidroxicanoatos para Geração de Polímeros Biodegradáveis no Brasil. *Química Nova*, v. 30, No. 7, p.1732-1743, 2007.

SIMONETTY, J., YEE, D. and TASSIOS, D. Prediction and Correlation of LLE, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 21, p. 174,1982.

SPIER, V. C. caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis, 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina.

SQUIO, C. R. Estratégias de alimentação e utilização de suplementos nutricionais na produção de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por *Ralstonia eutropha*. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina.

STEINBÜCHEL, A. Perspectives for Biotechnological Production and Utilization of Biopolymers: Metabolic Engineering of Polyhydroxyalkanoate Biosynthesis Pathways as a Successful Example, *Macromolecular Bioscience*, Vol 1, Issue 1, pages 1–24, January 2001.

STEINBÜCHEL, A. *Polyhydroxyalkanoic acids*, Byron, D. ed.; Macmillan Publisher: Basingstoke, 1991.

STEINBÜCHEL, A., LUTKE-EVERSLOH, T. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. *Biogeochemical Engineering Journal*, v.16, p.81-96, 2003.

STEINBÜCHEL, A., Valentin, H.E., *FEMS Microbiol. Lett.* 128, 219, 1995.

SUDESH, K., ABE, H. DOI, Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyester. *Prog Polym Sci* 25:1503-1555, 2000.

SUDESH, K., DOI, Y., Molecular design and biosynthesis of biodegradable polyester. *Polym Adv Technol* 11:865-872, 2000.

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

- TIM, A.; STEINBUCHHELL, A. Formation of polyester consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acids from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other fluorescent *Pseudomonas*. *Applied and Environ. Microbiol.* v.56, n.11, p3360-3367, 1990.
- VALENTIN, H.E., DENNIS, D., Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in recombinant *Escherichia coli* grown in glucose. *J. Biotechnol* 58:33-38, 1997.
- VICENTE,E.J. Cepa transgênica de *Alcaligenes eutrophus* e seu método de obtenção, Patente Brasileira PI 9806581-5,1998 a.
- VICENTE,E.J. Cepa transgênica de *Alcaligenes eutrophus* e seu método de obtenção, Patente Brasileira PI 9805116-4,1998 b.
- WILLIAMS, S.F., MARTIN, D.P. Application of PHAs in medicine and pharmacy. In: DOI, Y., STEINBUCHHEL, A. (eds) *Biopolymers: polyesters III*, vol 4. Wiley VCH, Weinhein, p.91, 2002.
- WILLIAMSON, D.H., WILKINSON, J.F. The isolation and estimation of the polyhydroxybutyrate inclusion of *Bacillus* species, *J. Gen. Microbiol.* 19: 198-209, 1958.
- WORRELL, E., PHYLIPSEN, D., EISTEN, D., MARTIN, N. Energy use and energy intensity the U.S. Chemical Industry, Berkley National Laboratory, 42p, 2000.

ANEXO I: Materiais e principais métodos analíticos utilizados na Planta de P(3HB) (PHBISA) para levantamento de dados e monitoramento de Processo.

AI Concentração de sólidos totais

As metodologias para análise de matéria seca e sólidos totais das diferentes correntes do processo são descritas a seguir.

AI.1 Fermentado Inativado

Os valores de concentração de biomassa das amostras de fermentado inativado (FI) foram obtidos por gravimetria. A concentração celular foi obtida a partir de um volume conhecido de amostra de (FI), 10 mL cada, que foram centrifugados em tubos Eppendorf, previamente pesados e secos, a 14.000 rpm, e o precipitado foi ressuspensionado em água destilada e centrifugado duas vezes para lavagem, seguindo para secagem em estufa a 105 °C até peso constante. As amostras após resfriamento em dessecador foram pesadas. Todas as amostras foram feitas em duplicata.

AI.2 Clarificado e lodo de biomassa do decantador, clarificado e lodo da decanter, torta residual da extração, P(3HB) da primeira remoção de solvente, P(3HB) purificado (stripping), P(3HB) seco.

Os valores de matéria seca foram obtidos por gravimetria, a partir de uma massa de amostra, previamente pesada, contendo aproximadamente 10g, submetida à secagem em estufa a 105 °C até peso constante. As amostras após resfriamento em dessecador foram pesadas. Todas as amostras foram feitas em duplicata.

AI.3 Teor de P(3HB) extraível: fermentado, fermentado inativado, lodo decantado, lodo centrifugado, clarificados do decantador e centrífuga decanter e torta lavada do filtro da extração.

A quantidade de P(3HB) extraível é obtida a partir de uma amostra, previamente pesada, contendo aproximadamente 10 g de amostra, e submetida à extração em 2500 g de 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) a 125 °C por uma hora, em um balão com reciclo total de condensado. O aquecimento é promovido por manta de aquecimento adequada ao balão de destilação. Transcorrido o tempo de extração a amostra é filtrada em papel filtro em funil de Buchner a vácuo. O material filtrado é resfriado para precipitação do P(3HB) e novamente filtrado em papel filtro previamente pesado, e submetido a secagem em estufa a 125°C até peso constante. A torta contendo o resíduo celular da primeira extração é submetida à nova extração e o procedimento é repetido. Finalmente, a torta separada é submetida a um novo processo de extração e o procedimento repetido. O P(3HB) total extraível é o correspondente a soma da quantidade de material filtrado e seco. Os valores compilados correspondem à média das amostras analisadas em duplicata.

AI.4 Quantidade de P(3HB) no extrato filtrado do filtro da extração (filtro Schenk).

A quantidade de P(3HB)/P(3HB)V contida no extrato filtrado (efluente do filtro Schenk) foi determinada por gravimetria, a partir de uma massa de amostra, previamente resfriada, e contendo o biopolímero precipitado, pesada e contendo aproximadamente 10g, submetida a filtração em papel de filtro qualitativo, previamente pesado, em funil de Buchner, seguido de secagem em estufa a 105 °C até peso constante. As amostras, após resfriamento em dessecador, foram pesadas, sendo que todas as amostras foram feitas em duplicata.

AI.5. Açúcares redutores no fermentado inativado e lodo de biomassa

A determinação de açúcares residuais foi obtida por HPLC, tomando-se amostras do clarificado da centrifugação do fermentado inativado que foram filtradas em membrana 0,45 µm (Millipore) e posteriormente injetadas no aparelho de HPLC.

AI.6. Determinação de 5-HMF e açúcares residuais no material fermentado Inativado

As análises de HMF foram realizadas na UNESP–Araraquara de acordo com metodologia descrita em SANTOS et al., 2006.

AI.6.1 Equipamentos e métodos

AI.6.1.1 HPLC - RI

Cromatógrafo líquido equipado com duas bombas modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 7125 (Rheodyne) com loop de 20 µl, detector de índice de refração modelo R401 (Waters) e integrador modelo Chromatopac C-R6A (Shimadzu). Coluna analítica de aço inox KS-801 (300 mm x 8 mm d.i.; Shodex) e pré-coluna de aço inox KS-G (Shodex) foram empregadas para determinação de sacarose, glicose e frutose. Condições de operação: temperatura da coluna, 22±2°C; polaridade, positiva; atenuação, 8; velocidade do papel, 2,5 mm/min; fase móvel, solução de hidróxido de sódio (5,0 . 10⁻⁴ mol L⁻¹) com vazão de 0,4 ml/min.

AI.6.1.2 HPLC - UV

AI.6.1.3 Reagentes, solventes e materiais.

Acetonitrila (J.T.Baker) e grau HPLC. Sacarose (Labsynth), glicose (Reagen), frutose (Sigma) e hidróxido de sódio (Mallinckrodt Baker) foram de

grau analítico. Padrão de 5-HMF (99%) foi obtido da Sigma-Aldrich. Soluções estoque foram preparadas a partir dos padrões de carboidratos ou 5-HMF em água para obtenção de concentração de 7g kg⁻¹ (sacarose), 15g kg⁻¹ (glicose), 24g kg⁻¹ (frutose) e 300mg kg⁻¹ (5-HMF). As soluções de trabalho foram preparadas mediante diluição das soluções estoque. Solução de hidróxido de sódio (5,0. 10⁻⁴ mol L⁻¹) e acetonitrila : água (5:95, v/v) usadas como fase móvel, amostras, soluções de carboidratos e 5-HMF foram preparadas com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore) e filtradas em membranas com porosidade de 0,45 µm (Millipore).

AI.7 Fração de P(3HB) e P(3HV)

O teor de P(3HB) e P(3HV) foi obtido por cromatografia gasosa dos lotes de amostras preparados em acordo descrição a seguir, conforme método de metanólise proposto em BRAUNEGG (1998). Estas análises foram realizadas no laboratório de química da UNESP-Araraquara.

AI.7.1 Preparo das amostras

As diferentes amostras do processo a serem submetidas à análise de massa molar por GPC foram preparadas conforme descrição a seguir.

AI.7.1.1 Fermentado inativado

As amostra de material fermentado inativado, foram centrifugadas a 14.000 rpm por 3 minutos. O precipitado foi lavado por duas vezes com água destilada e submetido à liofilização para posterior análise conforme método descrito por BRAUNEGG (1998).

AI.8 Determinação da massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC).

AI.8.1 Preparo das amostras

As diferentes amostras do processo a serem submetidas à análise de massa molar por GPC foram preparadas conforme descrição a seguir.

AI.8.1.1 Fermentado inativado

A amostra de fermentado inativado liofilizada, previamente pesada, e contendo aproximadamente, 0,1 g de lodo, foi submetida à extração de P(3HB)V contido em clorofórmio na proporção 1 para 20 em peso, a temperatura ambiente e sob agitação em shaker. Terminado o processo de extração a frio a amostra encaminhada para diluição, filtração em membrana (Millipore), e posteriormente injetada no aparelho de HPLC, conforme procedimento descrito a seguir.

AI.8.1.2 Lodo de biomassa concentrado na centrífuga decanter

A amostra de lodo de biomassa foi filtrada seca em estufa a 50 °C, e submetida a extração de P(3HB)V em clorofórmio na proporção 1:20 em peso, a temperatura de 50 °C, por 10 minutos, filtrada em papel filtro qualitativo. O extrato obtido, após ser resfriado foi encaminhado para diluição, filtração em membrana (Millipore), e posteriormente injetado no aparelho de HPLC, conforme procedimento descrito a seguir.

AI.8.1.3 Extrato de P(3HB) filtrado

A amostra de extrato filtrado resfriada a temperatura ambiente e contendo P(3HB) precipitado, foi submetida à filtração em papel qualitativo em funil de Buchner a vácuo, para remoção de solvente do material precipitado. A

torta obtida contendo o P(3HB) foi submetida a sucessivas lavagens com água destilada sendo em seguida encaminhadas para secagem em estufa a 50°C. As amostras secas foram dissolvidas em clorofórmio na proporção 1:20 e encaminhadas para diluição, filtração em membrana (Millipore) e posteriormente injetado no aparelho de HPLC, conforme procedimento descrito a seguir.

AI.8.1.4 P(3HB) parcialmente purificado e purificado (efluente do “stripping”)

A amostra de P(3HB) parcialmente purificado, foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada em papel de filtro qualitativo em funil de Buchner à vácuo, para remoção de solvente residual do material parcialmente purificado. A torta obtida foi em seguida encaminhada para secagem em estufa a 50°C. A amostra seca foi dissolvida em clorofórmio na proporção 1:20 em peso e encaminhadas para diluição, filtração em membrana (Millipore) e posteriormente injetada no aparelho de HPLC, conforme procedimento descrito a seguir.

AI.8.1.5 P(3HB) granulado e seco

A amostra de P(3HB) granulado e seco foi dissolvida em clorofórmio na proporção 1:20 em peso e encaminhadas para diluição, filtração em membrana (Millipore) e posteriormente injetada no aparelho de HPLC, conforme procedimento descrito a seguir.

AI.8.2 Análise massa molar por GPC

A determinação da massa molar de P(3HB) foi obtida de acordo com metodologia descrita em MONTORO et al.(2010).

As massas molares médias e as distribuições das massas molares dos polímeros foram determinadas por GPC/SEC, em um equipamento Waters

Breeze System, incluindo uma bomba isocrática, Waters 1515, injetor automático, Waters .717 Plus, e detector de índice de refração, Waters 2414. Foram utilizadas três colunas Styragel HR com faixa de exclusão de 500-30.000 (HR3), 5.000-600.000 (HR4), e 50.000-4.000.000 (HR5). As amostras de P(3HB)HV foram diluídas na razão de 15 mg-1ml de clorofórmio grau espectroscópico (J. T. Baker) e depois mantidas em repouso durante 20 horas para garantir a total dissolução do polímero. Posteriormente, as soluções foram filtradas com filtro de PTFE, com diâmetro de poro 0,45 µm (Millex LCR). O volume de injeção foi de 100 µl, sob fluxo constante de 1,0 mL/min do efluente na temperatura de 30 °C. Os padrões usados no método de calibração universal foram os de poliestireno (PS).

AI.9 Teor de sólidos no efluente da purificação parcial e esgotamento de solvente do P(3HB) (“stripping”).

Coletar uma amostra de suspensão de P(3HB) de aproximadamente 200 mL, mantendo-se a agitação do reator ligada, efetuar sua pesagem e em seguida filtrar em papel filtro qualitativo, colocar o material retido no papel em estufa mantida a 105 °C até peso constante, resfriar em dessecador e em seguida pesar. A massa de sólidos secos dividida pelo peso da amostra integral representa a fração de sólidos contida na amostra.

AI.10 Análise do teor de P(3HB), de solvente residual e teor de sólidos na torta do filtro da extração.

AI.10.1 Análise do teor de P(3HB) na torta do filtro.

Para uma amostra de aproximadamente 10g de torta efluente do filtro da extração, previamente homogeneizada, é misturada a aproximadamente 2000 g de 3-metil-1-butanol e submetida à extração, por uma hora em um balão de extração mantido na temperatura entre 120 e 127 °C. Após a extração, com a suspensão ainda quente, o material é filtrado sob vácuo em

papel de filtro qualitativo, O material precipitado no extrato, após resfriamento em banho de água a temperatura ambiente, é filtrado e submetido à secagem em estufa mantida a 110 °C até peso constante. O material é pesado . A massa retida no papel é novamente submetida à extração respeitando-se as mesmas condições descritas anteriormente. O procedimento é repetido por mais uma vez, e as massas obtidas nos três estágios de extração somadas representam o teor de P(3HB) contido na amostra.

Outra amostra de torta de aproximadamente 10g é submetida à secagem em estufa para se determinar o teor de umidade da amostra. O teor de P(3HB) dividido pela massa seca da torta representa a fração de P(3HB) remanescente, em base seca.

AI.10.2 Análise do teor solvente na torta.

Em uma amostra de aproximadamente 10 g de torta de filtro, previamente homogeneizada é misturado 1000 mL de água destilada, e a mistura submetida a extração no conjunto balão ,condensador e manta aquecedora. A suspensão é mantida em ebulição até que se obtenha cerca de 200 mL de material destilado. A amostra coletada é enviada para determinação do teor de 3-metil-1-butanol por cromatografia gasosa (PÉRES, E.R. et al, 2001) no Departamento de Química da UNESP-Araraquara.

ANEXO II: Pacotes termodinâmicos utilizados na modelagem no ASPEN PLUS v-7.1

As diretrizes utilizadas para a escolha do método de cálculo do coeficiente de atividade são as sugeridas pelo tutorial do Aspen v.7.1 conforme apresentadas nas figuras 47a e 47b a seguir.

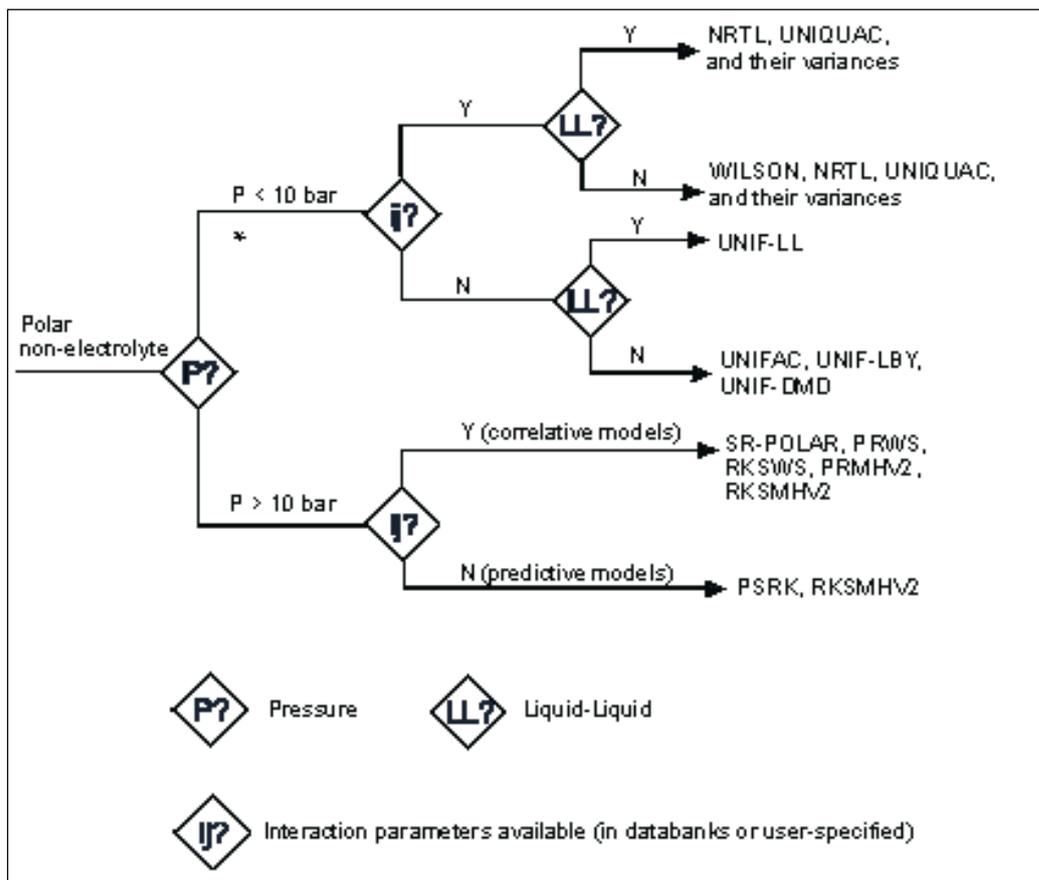


Figura 47a: Diretrizes para escolha de um método para cálculo do coeficiente de atividade. De acordo com tutorial do simulador Aspen Plus v.7.1

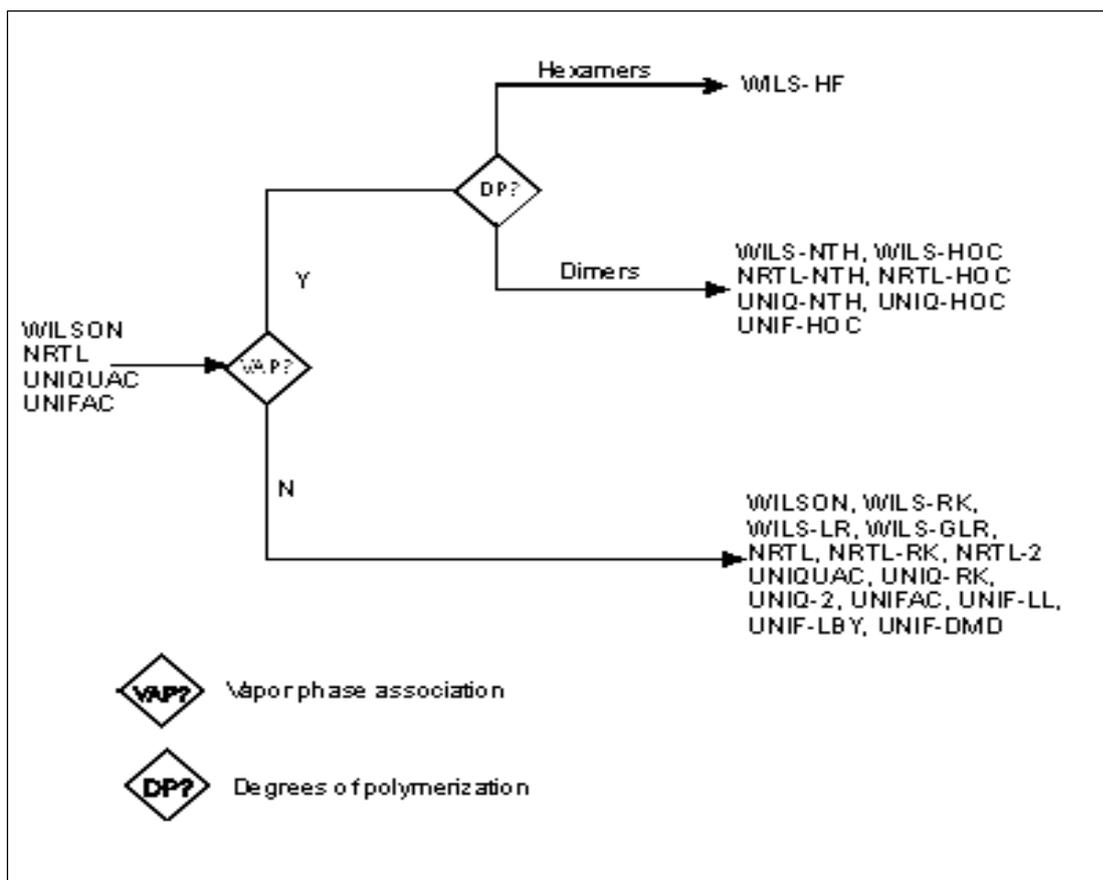


Figura 47b: Diretrizes para escolha de um método para cálculo do coeficiente de atividade. De acordo com tutorial do simulador Aspen Plus v.7.1

All.1 NRTL (Non-Random Two-Liquid) (RENON e PRAUS NITZ, 1968)

O modelo NRTL calcula os coeficientes de atividade de líquido pelos métodos NRTL, NRTL-2, NRTL-HOC, NRTL-NTH, e NRTL-RK. É recomendado para sistemas químicos altamente não-ideais, e pode ser usado para aplicações VLE (equilíbrio líquido-vapor) e LLE (equilíbrio líquido-líquido). O modelo também pode ser usado para equação de estado e regras de mistura, como Wong-Sandler e MHV2. A equação para o modelo NRTL é dada por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

Onde:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \\ \tau_{ij} &= \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \\ \alpha_{ij} &= c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \\ \tau_{ii} &= 0 \\ G_{ii} &= 1 \end{aligned}$$

Sendo a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} , e f_{ij} assimétricos, isto é $a_{ij} \neq a_{ji}$, $b_{ij} \neq b_{ji}$ e etc.

Os valores c_{ij} recomendados para diferentes tipos de mistura são:

- 0,30:** Substâncias apolares, polar associado com líquido polar não associado; pequenos desvios da idealidade;
- 0,20:** Hidrocarbonetos saturados com líquido polar não associado e sistema que exibem líquido-líquido imiscibilidade;
- 0,47:** Substâncias fortemente auto associadas com substâncias apolares.

Os binários a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} e f_{ij} podem ser determinados por regressão linear para VLE e LLE. Os parâmetros do binário são obtidos por regressão linear, considerando os dados de equilíbrio VLE e LLE do banco de dados Dortmund. Os parâmetros dos binários para as aplicações em VLE, são calculados por regressão linear utilizando as equações de estado para gás ideal de Redlich-Kwong e Hayden O'Connell.

AII.2 Modelo UNIQUAC (ABRAMS, D.S. and PRAUSNITZ, J.M., 1975; BONDI, 1960 e SIMONETTY et al., 1982)

ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) propuseram o modelo UNIQUAC (Universal Quasichemical) para cálculo do coeficiente de atividade de misturas que se afastam muito da idealidade. Esse modelo é baseado na teoria da mecânica estatística para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. É aplicável a misturas compostas de moléculas que diferem significativamente em sua forma e tamanho. A expressão escrita em termos de energia livre de Gibbs de excesso é dada por:

$$G^{ex} = G^{ex}_{(combinatorial)} + G^{ex}_{(residual)}$$

O termo combinatorial descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes e depende da composição, tamanho e forma das moléculas. O segundo termo, residual, expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura e depende das forças intermoleculares.

Para uma mistura multicomponente, os termos são dados por:

$$\frac{G^{exc}}{RT} \text{ (combinatorial)} = \sum_i^n x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^n x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (1)$$

$$\frac{G^{exc}}{RT} \text{ (residual)} = \sum_i^n q_i \cdot x_i \ln \sum_i^n \theta_i \tau_{ji} \quad (2)$$

Onde:

r_i = parâmetro de volume por espécie i

q_i = parâmetro de área superficial por espécie i

θ_i = fração de área da espécie i = $x_i q_i / \sum_j x_j q_j$

Φ_i = segmento ou fração de volume da espécie i = $x_i r_i / \sum_j x_j r_j$

e

$$\ln \tau_{ij} = - (u_{ij} - u_{ji}) / R T \quad (3)$$

com u_{ij} sendo a energia de interação média para interação da espécie i – espécie j e z sendo o número médio de coordenação, normalmente assumido como sendo igual a 10.

Como $G^{\text{exc}} = RT \ln \gamma_i$ e combinando as equações (1), (2) e (3) tem-se que:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i (\text{residual}) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (5)$$

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \tau_{ij} \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k} \frac{1}{\tau_{jk}} \right] \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \tau_{ij} \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k} \frac{1}{\tau_{jk}} \right] \quad (7)$$

com $l_i = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1)$. Os parâmetros ajustáveis são τ_{12} e τ_{21}

No simulador Aspen o modelo UNIQUAC pode ser utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade de misturas líquidas que se afastam da idealidade pelos métodos UNIQUAC, UNIQ-2, UNIQ-HOC, UNIQ-NTH, e UNIQ-RK. É recomendado para sistemas químicos altamente não ideais, e pode ser usado para aplicações VLE e LLE. Esse modelo, também, pode ser usado nas equações de estado avançada e regras de mistura, como Wong-Sandler e MHV2.

All.3 Electrolyte NRTL (Electrolyte Non-Random Two-Liquid) (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

All.3.1 Coeficiente de atividade

O modelo Electrolyte Non-Random Two Liquid (NRTL) é um modelo versátil para o cálculo dos coeficientes de atividade para misturas aquosas contendo eletrólitos. Usando os parâmetros binários e um par, pode representar sistemas de eletrólitos aquosos, bem como sistemas mistos de eletrólitos e solventes sobre toda a gama de concentrações em termos dos eletrólitos. Esse modelo pode calcular os coeficientes de atividade das espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos bem como em sistemas mistos de eletrólitos e solventes. O modelo se reduz ao modelo NRTL quando as concentrações de eletrólitos tendem a zero (RENON E PRAUSNITZ, 1968). Esse modelo usa como estado de referência uma solução aquosa à diluição infinita em termos de íons. Adota a equação de Born para tratar da transformação do estado de referência a partir da diluição infinita em termos de íons para uma solução mista contendo solvente. A água deve estar presente no sistema eletrolítico, a fim de calcular a transformação do estado de referência de íons. Assim, é necessário introduzir uma pequena quantidade de água para usar o modelo para sistemas de eletrólito não aquoso.

Esse pacote é aplicável a soluções eletrolíticas. Através do pacote termodinâmico Electrolyte NRTL. Através desse, podem ser estimados os coeficientes de atividade, entalpia e energia livre de Gibbs para o estado de referência, para uma dada temperatura, pressão e composição.

Os parâmetros ajustáveis para o modelo Electrolyte NRTL incluem:

- Constante dielétrica do componente puro para o coeficiente do solvente não aquoso;
- Raio de ligação de espécies iônicas;
- Parâmetros NRTL para molécula-molécula, molécula-eletrólito e pares eletrólito-eletrólito.

O coeficiente da constante dielétrica do componente puro e do solvente não aquoso e o raio de ligação das espécies iônicas somente são requeridos no caso envolvendo misturas de eletrólitos e solventes. A dependência da constante dielétrica para um dado solvente B é dada por:

$$\varepsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right)$$

Cada tipo de parâmetro do pacote e Electrolyte NRTL consistem do fator não randômico, α , e um parâmetro τ de energia. A dependência da temperatura é dada por:

- Parâmetro binário para interação molécula-molécula

$$\tau_{BB} = A_{BB} + \frac{B_{BB}}{T} + F_{BB} \ln(T) + G_{BB} T$$

- Parâmetro para o par Eletrólito-Molécula

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{\text{ref}} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{\text{ref}}} \right) \right]$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{\text{ref}} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{\text{ref}}} \right) \right]$$

- Parâmetro para o par eletrólito-eletrólito

$$\tau_{c'a,c'h} = C_{c'a,c'h} + \frac{D_{c'a,c'h}}{T} + E_{c'a,c'h} \left[\frac{(T^{\text{ref}} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{\text{ref}}} \right) \right]$$

$$\tau_{ca'ca''} = C_{ca'ca''} + \frac{D_{ca'ca''}}{T} + E_{ca'ca''} \left[\frac{(T^{\text{ref}} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{\text{ref}}} \right) \right]$$

Onde

$$T^{\text{ref}} = 298,15 \text{ K,}$$

Os valores para as constantes assumidos pelo Aspen são dados nas tabelas a seguir:

Parameter Name	Symbol	No. of Elements	Default	MDS	Units
Dielectric Constant Unary Parameters					
CPDIEC	A_B	1	—	—	—
	B_B	1	0	—	—
	C_B	1	298.15	—	TEMPERATURE [†]
Ionic Born Radius Unary Parameters					
RADIUS	r_i	1	3×10^{-10}	—	LENGTH
Molecule-Molecule Binary Parameters					
NRTL/1	$A_{BB'}$	—	0	x	—
	$A_{B'B}$	—	0	x	—
NRTL/2	$B_{BB'}$	—	0	x	TEMPERATURE [†]
	$B_{B'B}$	—	0	x	TEMPERATURE [†]
NRTL/3	$\alpha_{BB'} = \alpha_{B'B}$	—	.3	x	—
NRTL/4	—	—	0	x	TEMPERATURE
NRTL/5	$F_{BB'}$	—	0	x	TEMPERATURE
	$F_{B'B}$	—	0	x	TEMPERATURE
NRTL/6	$G_{BB'}$	—	0	x	TEMPERATURE
	$G_{B'B}$	—	0	x	TEMPERATURE

Electrolyte-Molecule Pair Parameters					
GMELCC	$C_{ca,B}$	1	0	x	—
	$C_{B,ca}$	1	0	x	—
GMELCD	$D_{ca,B}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
	$D_{B,ca}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
GMELCE	$E_{ca,B}$	1	0	x	—
	$E_{B,ca}$	1	0	x	—
GMELCN	$\alpha_{ca,B} = \alpha_{B,ca}$	1	.2	x	—

Electrolyte-Electrolyte Pair Parameters					
GMELCC	$C_{ca',ca''}$	1	0	x	—
	$C_{ca'',ca'}$	1	0	x	—
	$C_{c'a,c''a}$	1	0	x	—
	$C_{c''a,c'a}$	1	0	x	—
GMELCD	$D_{ca',ca''}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
	$D_{ca'',ca'}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
	$D_{c'a,c''a}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
	$D_{c''a,c'a}$	1	0	x	TEMPERATURE [†]
GMELCE	$E_{ca',ca''}$	1	0	x	—
	$E_{ca'',ca'}$	1	0	x	—
	$E_{c'a,c''a}$	1	0	x	—
	$E_{c''a,c'a}$	1	0	x	—
GMELCN	$\alpha_{ca',ca''} =$ $\alpha_{ca'',ca'}$	1	.2	x	—
	$\alpha_{c'a,c''a} =$ $\alpha_{c''a,c'a}$	1	.2	x	—

All.3.2 Cálculo da Entalpia

A equação da entalpia para o modelo Electrolyte NRTL é:

$$H_m^* = x_w H_w^* + \sum_s x_s H_s^{*,l} + \sum_k x_k H_k^\infty + H_m^{*E}$$

H_m^* , entalpia molar, e de H_m^{*E} , entalpia molar de excesso, são definidas com estado de referência assimétrico: o solvente puro água e diluição infinita do soluto e íons. (aqui * se refere ao estado de referência assimétrico). H_w^* é entalpia molar da água pura, calculada pelo modelo de gás ideal e tabela de vapor ASME (aqui * se refere ao componente puro).

$$H_w^* = \Delta H_f^{*,lg}(T = 298.15) + \int_{298.15}^T C_{p,k}^{ig} dT + (H_w(T, p) - H_w^{ig}(T, p))$$

$H_s^{*,l}$ é contribuição de entalpia do solvente orgânico. É calculado pelo modelo de coeficiente de atividade.

$$H_S^{*,l}(T) = H_S^{*,ig} + DHV_S(T,p) - \Delta H_{S,vap}(T).$$

O termo $DHV_S(T, p) = H_S^{*,v} - H_S^{*,ig}$ é a contribuição da entalpia do vapor na entalpia líquida. A propriedade H_k^∞ calculada pelo modelo de capacidade calorífica da fase aquosa à diluição infinita. Quando o modelo polinomial não está disponível ela é calculada pelo modelo Criss-Coble para íons e lei de Henry para a molécula de soluto. O subscrito k pode se referir à molécula de soluto definida como componente de Henry (i), ou cátion (c) ou ânion (a).

$$H_k^\infty = \Delta_f H_k^{\infty,aq} + \int_{298.15}^T C_{p,k}^{\infty,aq} dT$$

H_m^{*E} : é a entalpia em excesso calculada pelo modelo do coeficiente de atividade Electrolyte NRTL.

ANEXO III: Carta patente e pedido de patente do autor relacionada a esse trabalho

- MANTELATTO, P.E., DUZZI, A.M., SATO, T., DURÃO, N.A.S., NONATO, R.V., ROCCHICCIOLI, C., KESSERLINGH, S.M. Process for recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, European Patent – EP 1687436, 2009.

(19) 	
	(11) EP 1 687 436 B1
(12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION	
(45) Date of publication and mention of the grant of the patent: 07.01.2009 Bulletin 2009/02	(51) Int Cl: C12P 7/62 ^(2006.01) C08G 63/89 ^(2006.01) C08G 63/90 ^(2006.01)
(21) Application number: 04797154.4	(86) International application number: PCT/BR2004/000237
(22) Date of filing: 25.11.2004	(87) International publication number: WO 2005/052175 (09.06.2005 Gazette 2005/23)
(54) PROCESS FOR RECOVERING POLYHYDROXYALKANOATES ("PHAS") FROM CELLULAR BIOMASS	
VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON POLYHYDROXYALKANOLATEN (PHAS) AUS ZELLBIOMASSE	
PROCEDE DE RECUPERATION DE POLYHYDROXYALKANOATES ("PHAS") DANS UNE BIOMASSE CELLULAIRE	
(84) Designated Contracting States: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR	(74) Representative: Geyer, Werner Geyer, Fehners & Partner (GbR) Patentanwälte Perhamerstrasse 31 D-80687 München (DE)
(30) Priority: 28.11.2003 BR 0306230 19.11.2004 BR 0405622	(56) References cited: WO-A-01/68890 WO-A-95/33065 WO-A-97/07229 WO-A-97/07230 WO-A-98/07879 WO-A-98/46782 WO-A-98/46783 US-A- 5 110 980
(43) Date of publication of application: 09.08.2006 Bulletin 2006/32	<ul style="list-style-type: none"> • NONATO R V ET AL: "Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol." APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, vol. 57, no. 1-2, October 2001 (2001-10), pages 1-5, XP002326949 • ROSSELL C E V ET AL: "Production of biodegradable plastic (PHB), sugar and ethanol in a sugar mill" INTERNATIONAL SUGAR JOURNAL, vol. 104, no. 1243, 2002, pages 321-323, XP008046491 • DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1995, DERENZO S ET AL: "Extraction of biopolymers from cellular materials." XP002326951 retrieved from STN Database accession no. 123:81739 -& BR 9 302 312 A (COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA, ACUCAR E ALCOOL DO ESTADO DE SAO PA) 7 February 1995 (1995-02-07)
(73) Proprietor: PHB Industrial S.A. 14150-000 Serrana - SP (BR)	
(72) Inventors: • MANTELATTO, Paulo Eduardo 13486-890 Piracicaba - SP (BR) • DUZZI, Alvaro Minto 14150-000 Serrana - SP (BR) • SATO, Tetuhiko 05657-230 Sao Paulo - SP (BR) • DURAO, Nazareno Antônio Sertóri 14340-000 Brodowski - SP (BR) • NONATO, Roberto Vianna 05047-000 Sao Paulo - SP (BR) • ROCCHICCIOLI, Carlo 01410-001 Sao Paulo - SP (BR) • KESSERLINGH, Sônia Maria 14171-115 Sertãozinho - SP (BR)	
Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).	
EP 1 687 436 B1	Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR) (Cont. next page)

- MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D., Process for extracting and recovering of polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, **US 2008/0193987 A1**, PI0501844-7, 2008

http://ip.com/patapp/US20080193987



US 20080193987A1

(19) **United States**
 (12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.:** US 2008/0193987 A1
 Mantelatto et al. (43) **Pub. Date:** Aug. 14, 2008

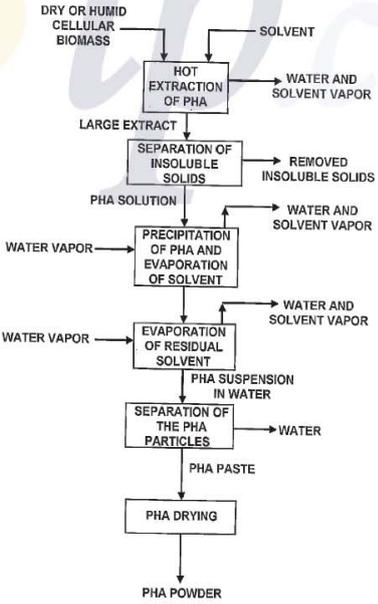
(54) **PROCESS FOR EXTRACTING AND RECOVERING POLYHYDROXYALKANOATES (PHAS) FROM CELLULAR BIOMASS** (30) **Foreign Application Priority Data**
 Mar. 4, 2005 (BR) PI0501844-7

(75) **Inventors:** Paulo Eduardo Mantelatto, Piracicaba - Sp (BR); Nazareno Antonio Sertori Duraõ, Brodowski - SP (BR) (51) **Int. Cl. C12P 7/62** (2006.01)
 (52) **U.S. Cl. 435/135**

Correspondence Address: **DARBY & DARBY P.C.**
 P.O. BOX 770, Church Street Station
 New York, NY 10008-0770

(73) **Assignee:** PHB INDUSTRIAL S.A., Serrana - SP (BR)
 (21) **Appl. No.:** 11/817,771
 (22) **PCT Filed:** Mar. 6, 2006
 (86) **PCT No.:** PCT/BR06/00039
 § 371 (c)(1), (2), (4) **Date:** Oct. 17, 2007

(57) **ABSTRACT**
 A process for extracting and recovering polyhydroxyalkanoates (PHAs) from cellular biomass comprising the steps of: extracting the polyhydroxyalkanoate with at least one non-halogenated solvent which is non-aggressive to the environment; heating the cellular biomass, in order to form a suspension comprising PHA solvent with the dissolved PHA and insoluble residues; recovering the solvent enriched with PHA; injecting the PHA-enriched solvent in a vapor flow in order to rapidly promote the complete precipitation of PHA in water, while processing the solvent evaporation; depleting the residual solvent; separating the purified PHA particles from the suspension and drying them.



```

graph TD
    A[DRY OR HUMID CELLULAR BIOMASS] --> B[HOT EXTRACTION OF PHA]
    C[SOLVENT] --> B
    B --> D[WATER AND SOLVENT VAPOR]
    B --> E[LARGE EXTRACT]
    E --> F[SEPARATION OF INSOLUBLE SOLIDS]
    F --> G[REMOVED INSOLUBLE SOLIDS]
    F --> H[PHA SOLUTION]
    H --> I[PRECIPITATION OF PHA AND EVAPORATION OF SOLVENT]
    J[WATER VAPOR] --> I
    I --> K[WATER AND SOLVENT VAPOR]
    I --> L[EVAPORATION OF RESIDUAL SOLVENT]
    M[WATER VAPOR] --> L
    L --> N[WATER AND SOLVENT VAPOR]
    L --> O[PHA SUSPENSION IN WATER]
    O --> P[SEPARATION OF THE PHA PARTICLES]
    P --> Q[WATER]
    P --> R[PHA PASTE]
    R --> S[PHA DRYING]
    S --> T[PHA POWDER]
  
```

- MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D., Process for recovering polyhydroxyalkanoates (PHA's) from cellular biomass, **WO/2006/092033**, PCT/BR2006/000039, 2006



US 20070161096A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2007/0161096 A1****Mantelatto et al.**(43) **Pub. Date: Jul. 12, 2007**(54) **PROCESS FOR RECOVERING POLYHYDROXIALKANOATES ("PHAS") FROM CELLULAR BIOMASS**(30) **Foreign Application Priority Data**

Nov. 28, 2003 (BR)..... PI 03036230-9

Nov. 19, 2004 (BR)..... PI 0405622-1

(75) Inventors: **Paulo Eduardo Mantelatto**, Piracicaba-Sp (BR); **Alvaro Minto Duzzi**, Serrana-Sp (BR); **Tetuhiko Sato**, Sao Paulo-Sp (BR); **Nazareno Antonio Sertori Durao**, Brodowski-SP (BR); **Roberto Vianna Nonato**, Sao Paulo-SP (BR); **Carlo Rocchiccioli**, Sao Paulo-SP (BR); **Sonia Maria Kesserlingh**, Sertaozinho-SP (BR)**Publication Classification**(51) **Int. Cl.**
C12P 7/62 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **435/135; 528/495**(57) **ABSTRACT**Correspondence Address:
DARBY & DARBY P.C.
P. O. BOX 5257
NEW YORK, NY 10150-5257 (US)(73) Assignee: **PHB INDUSTRIAL S.A., SERRANA-SP (BR)**(21) Appl. No.: **10/596,077**(22) PCT Filed: **Nov. 25, 2004**(86) PCT No.: **PCT/BR04/00237**§ 371(c)(1),
(2), (4) Date: **Aug. 4, 2006**

A process for recovering polyhydroxyalkanoates (PHAs) from cellular biomass of bacteria, said biomass being obtained by fermentation and in the form of a cellular biomass slurry in aqueous suspension, comprising the steps of: submitting the slurry to operations of injection of PHA solvent, agitation and heating, in order to form a suspension comprising PHA solvent with the dissolved PHA, water and insoluble residues; recuperating the solvent enriched with PHA; rapidly cooling the solution of PHA solvent to precipitate the dissolved PHA; micro-filtrating the suspension of PHA precipitated in the solvent, in order to separate a paste concentrated with precipitated PHA; washing with water, heating and agitating the concentrated PHA paste, to promote evaporation of the solvent and to obtain a suspension containing PHA granules; agitating and shearing the PHA granules and depleting the residual solvent; and separating the purified PHA particles from the suspension.

ANEXO IV : Foto da planta piloto para produção de P(3HB)- Usina da Pedra – Serrana - São Paulo



ANEXO V: Planilhas “cost evaluation” – PETERS TIMERHAUSS E WEST (2003)”.

AV.1 Capital investment

ESTIMATION OF CAPITAL INVESTMENT BY PERCENTAGE OF DELIVERED EQUIPMENT METHOD						
(See Table 6-9)						
The fractions in the cells below are approximations applicable to typical chemical processing plants. These values may differ depending on many factors such as location, process type, etc.						
Required user input	Default			Subtotal	Result	
Required, from a linked sheet or entered manually				Notes & comments		
Project Identifier: Illustration 101	Fraction of delivered equipment			User: copy from values at left or insert	Calculated values, million \$	
	Solid-processing plant	Solid-fluid processing plant	Fluid processing plant			
Direct Costs						
Purchased equipment, E'					3,0825	
Delivery, fraction of E'	0,10	0,10	0,10	0,10	0,3082	
Subtotal: delivered equipment					3,3907	
Purchased equipment installation	0,45	0,39	0,47	0,47	1,5936	
Instrumentation&Controls(installed)	0,18	0,26	0,36	0,36	1,2207	
Piping (installed)	0,16	0,31	0,68	0,68	2,3057	
Electrical systems (installed)	0,10	0,10	0,11	0,11	0,3730	
Buildings (including services)	0,25	0,29	0,18	0,18	0,6103	
Yard improvements	0,15	0,12	0,10	0,10	0,3391	
Service facilities (installed)	0,40	0,55	0,70	0,70	2,3735	
Total direct costs	1,69	2,02	2,60	2,60	12,2066	
Indirect Costs						
Engineering and supervision	0,33	0,32	0,33	0,33	1,1189	
Construction expenses	0,39	0,34	0,41	0,41	1,3902	
Legal expenses	0,04	0,04	0,04	0,04	0,1356	
Contractor's fee	0,17	0,19	0,22	0,22	0,7460	
Contingency	0,35	0,37	0,44	0,44	1,4919	
Total indirect costs	1,28	1,26	1,44	1,44	4,8826	
Fixed capital investment (FCI)					17,0892	Sent to 'Evaluation' and 'Year-0 \$', there adjusted as described below
Working capital (WC)	0,70	0,75	0,89	0,89	3,0177	
Total capital investment (TCI)					20,1070	
The investments are made over a period of time. This is represented on the basis that startup (time 0) will be three years after the date of the estimate, that 15% of the fixed capital investment is spent in the year beginning at the time of the estimate (year ending at time -2), 35% in the second year (ending at -1), and 50% in the third year (ending at time 0). These values may be changed. The amounts are inflated at the beginning of each year after the estimate, by the default construction inflation rate. These changes are all made in the sheets 'Evaluation' and 'Year-0 \$'. It is assumed that all working capital is spent at time 0.						

AV.2 Material & labor

Process Identifier: Illustration 101				Process Identifier: Illustration 101			
Required user input		Notes & comments		Required user input		Notes & comments	
Default, may be changed				Default, may be changed			
RESULT				RESULT			
Products, Coproducts and Byproducts				Operating Labor			
Name of Material	Price, \$/kg	Annual Amount, million kg/y	Annual value of product, million \$/y	Number of operators per shift*	Shifts per day**	Operator rate, \$/h #	Annual operating labor cost,
PHB	9,02	2,035	18,3501	4	3	5	0,175
			0,0000				
			0,0000				
			0,0000				
			0,0000				
			0,0000				
			0,0000				
Total annual value of products =			18,3501	Sent to 'Evaluation' and 'Year-0 \$'			
Raw Materials							
Name of Material	Price, \$/kg	Annual Amount, million kg/y	Annual raw materials cost, million \$/y				
fermentado	0,0757	16,546	1,25				
IAP	1,88	0,012	0,02				
ácido fosfórico	1,25	0,070	0,09				
polieletrólito	5,00	0,004	0,02				
aux. filtração	1,33	0,048	0,06				
soda	0,68	0,005	0,00				
cal	0,12	0,693	0,08	Sent to sheet 'Annual TPC'			
ac. Sulfurico	5,33	0,005	0,03				
Total annual cost of raw materials =			1,56				

*See Tables 6-13 and Fig. 6-9.
 **Default = 3 for continuous process.
 Enter appropriate value for batch operation.
 #To obtain current, local value, enter (latest local ENR skilled labor index)/6067 = 1

AV.3 Cost utilities

UTILITY COSTS					
See Table 6-14 and Table B-1 for ranges of utility unit costs and sources of information. Default values are rough averages and may be changed. Utility costs can differ widely with location.					
Process Identifier: Illustration 101		Required user input		Notes & comments	
		Result		Default, may be changed	
TOTAL UTILITY COST =		3,668		million \$/y	
		Sent to sheet 'Annual TPC'			
Utility	Default unit cost	Default cost units	Annual utility requirement, in appropriate units	Default units of utility requirement	Annual utility cost, million \$/y
Air, compressed					
Process air	0,45	\$/100m ³ #		100 m ³ /y	
Instrument air	0,90	\$/100m ³ #	4316	100 m ³ /y	0,00388
Electricity					
Purchased, U.S. average	0,045	\$/kWh		kWh/y	
Self-generated	0,00600	\$/kWh	507044	kWh/y	0,003
Fuel					
Coal	1,66	\$/GJ		GJ/y	
Fuel oil	3,30	\$/GJ		GJ/y	
Natural gas	3,00	\$/GJ		GJ/y	
Manufactured gas	12,00	\$/GJ		GJ/y	
Refrigeration, to temperature					
15 °C	4,00	\$/GJ		GJ/y	
5 °C	5,00	\$/GJ		GJ/y	
-20 °C	8,00	\$/GJ		GJ/y	
-50 °C	14,00	\$/GJ		GJ/y	
Steam, saturated					
10000 kPa	7,55	\$/1000 kg	23856	1000 kg/y	0,180
250 kPa	4,39	\$/1000 kg		1000 kg/y	
Exhaust (150 kPa)	1,88	\$/1000 kg	65056	1000 kg/y	0,122
Waste water					
Disposal	0,53	\$/m ³	3145900	m ³ /y	1,667
Treatment	0,53	\$/m ³	3145900	m ³ /y	1,667
Waste disposal					
Hazardous	145,00	\$/1000 kg		1000 kg/y	
Non-hazardous	12,50	\$/1000 kg	834	1000 kg/y	0,010
Water					
Cooling	6,00E-05	\$/ m ³	2726518	m ³ /y	0,000
Process					
General	0,27	\$/m ³	51719	m ³ /y	0,014
Distilled	0,90	\$/m ³		m ³ /y	

measured at 101.3 kPa and 15°C.

AV.4 Annual total product cost

ANNUAL TOTAL PRODUCT COST AT 100% CAPACITY				
See Figure 6-7 and 6-8				
Default, may be changed		Subtotal	Notes & comments	
User input		RESULT		
Required, may be calculated here, in linked worksheet, or entered manually.				
Project identifier: Illustration 101				
Capacity	2,03	10 ⁶ kg per year		
Fixed Capital Investment, FCI	18,145	million \$		
Item	Default factor, user may change	Basis	Basis cost, million \$/y	Cost, million \$/y
Raw materials				1,556
Operating labor				0,175
Operating supervision	0,15	of operating labor	0,175	0,026
Utilities				3,668
Maintenance and repairs	0,06	of FCI	18,145	1,089
Operating supplies	0,15	of maintenance &	1,089	0,163
Laboratory charges	0,15	of operating labor	0,175	0,026
Royalties (if not on lump-sum basis)	0,01	of c_o	9,200	0,092
Catalysts and solvents	0	--		0,000
Variable cost =				6,796
Taxes (property)	0,02	of FCI	18,145	0,363
Financing (interest)	0	of FCI	18,145	0,000
Insurance	0,01	of FCI	18,145	0,181
Rent	0	of FCI	18,145	0,000
Depreciation	Calculated separately			
Fixed Charges =				0,544
Plant overhead, general	0,6	of labor, supervisi	1,290	0,774
Plant Overhead =				0,774
Manufacturing cost =				8,114
Administration	0,2	of labor, supervisi	1,290	0,258
Distribution & selling	0,05	of c_o	9,200	0,460
Research & Development	0,04	of c_o	9,200	0,368
General Expense =				1,086
TOTAL PRODUCT COST WITHOUT DEPRECIATION = c_o =				9,200
				4,52
				Sent to 'Evaluation' and 'Year-0 \$'

AV.5 Economic evaluation

ECONOMIC EVALUATION		CURRENT, i.e. INFLATED, DOLLARS										Row Sum	COMMENTS & NOTES							
Project identifier: Illustration 101		Construction inflation rate, fractionally =																		
Expenditures, entries must be negative		Product price inflation rate, fractionally =																		
Default values, can be changed		TPC inflation rate, fractionally =																		
Required, user must supply		Annual-compounding discount rate, fractionally = minimum acceptable rate of return, m_{ac} =																0,15		
Required, may be calculated here, in linked worksheet, or entered manually		Continuous-compounding discount rate, fractionally = minimum acceptable rate of return, r_{cc} =																0,14		
Comments and notes begin in column S		Income tax rate =																0		
		RESULT																		
Year ending at time		-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
1. Land, 10 ⁶ \$ (see notes)			0,00	0,00	0,00										0,00			0,00	Time -3 is default time of estimate, time -2 is the first inflation. Land can be included, default is 0.	
2. Fixed Capital Investment, 10 ⁶ \$			-2,56	-6,25	-9,33													-18,14	Time 0 is startup time.	
3. Working Capital, 10 ⁶ \$ (see notes)					-3,20										-3,20			0,00	Working capital (-) at time 0, (+) when recovered.	
4. Salvage Value, 10 ⁶ \$															0,00			0,00	Salvage value is (+) at time of recovery.	
5. Total Capital Investment, 10 ⁶ \$			-2,56	-6,25	-12,54													-21,35		
6. Annual Investment, 10 ⁶ \$						0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	Planned investments (e.g. replacements) entered here at inflated value.	
7. Start-up cost, 10 ⁶ \$						-1,81													Startup default is 10% of FCI.	
8. Operating rate, fraction of capacity						0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00				Two year ramp-up of production.	
9. Annual sales, 10 ⁶ \$						10,47	19,69	22,87	23,90	24,97	26,10	27,27	28,50	29,78	31,12				244,66	
10. Annual Total Product Cost, depreciation not included, 10 ⁶ \$						-6,82	-10,16	-11,47	-11,96	-12,52	-13,08	-13,67	-14,28	-14,93	-15,60				-124,33	Operating rate affects only variable part of TPC.
11. Annual depreciation factor, 1/y						0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058								18,14	Depreciation default is 5-year MACRS.
12. Annual depreciation, 10 ⁶ \$/y						3,63	5,81	3,48	2,09	2,09	1,05								100,38	Start costs subtracted here.
13. Annual Gross Profit, 10 ⁶ \$						-1,59	3,73	7,92	9,82	10,36	11,97	13,60	14,21	14,85	15,52				100,38	No income tax credit taken for losses.
14. Annual Net Profit, 10 ⁶ \$						2,03	9,53	11,40	11,92	12,45	13,01	13,60	14,21	14,85	15,52				118,52	
15. Annual operating cash flow, 10 ⁶ \$						2,03	9,53	11,40	11,92	12,45	13,01	13,60	14,21	14,85	15,52				97,17	=Annual operating cash flow + Annual investment
16. Total annual cash flow, 10 ⁶ \$		0,00	-2,56	-6,25	-12,54	2,03	9,53	11,40	11,92	12,45	13,01	13,60	14,21	14,85	15,52				97,17	
17. Cumulative cash position, 10 ⁶ \$		0,00	-2,56	-8,81	-21,35	-19,31	-9,78	1,62	13,54	25,99	39,00	52,60	66,81	81,65	97,17					
Profitability measures, time value of money NOT included:																				
18. Return on investment, ave. %/y																			ROI, PBP and Net return do NOT include recovery amounts, by text definition.	
19. Payback period, y																			Compare with ROI = 15,0 %/y	
20. Net return, 10 ⁶ \$																			Compare with reference PBP = 3,6 y. Compare with net return = 0.	
Profitability measures including time value of money, with ANNUAL END-OF-YEAR cash flows and discounting																				
21. Present worth factor		1,52	1,32	1,15	1,00	0,87	0,76	0,66	0,57	0,50	0,43	0,38	0,33	0,28	0,25				NPW and DCFR include recovery amounts, by text definition.	
22. Present worth of annual cash flows, 10 ⁶ \$		0,00	-3,39	-7,19	-12,54	1,77	7,21	7,50	6,81	6,19	5,63	5,11	4,64	4,22	3,84				29,80	Uses single-year present worth factor from Table 7-3. If there is more than one sign change in the annual cash flow, check DCFR value separately.
23. Net present worth, 10 ⁶ \$ =																			Compare with net present worth = 0.	
24. Discounted cash flow rate of return, DCFR, %/y =																			"No value" results from a negative total cash flow in R27. Compare with R5.	
Iterated discount rate =																				
25. Present worth factor		1,53	1,33	1,15	1,00	0,87	0,75	0,65	0,57	0,49	0,43	0,37	0,32	0,28	0,24					
26. Present worth of annual cash flows, 10 ⁶ \$		0,00	-3,40	-7,20	-12,54	1,77	7,19	7,46	6,77	6,14	5,57	5,05	4,59	4,16	3,77				29,333	
Profitability measures including time value of money, with CONTINUOUS cash flows and discounting																				
27. Present worth factor		1,63	1,42	1,23	1,07	0,93	0,81	0,71	0,61	0,53	0,46	0,40	0,35	0,31	0,27				NPW and DCFR include recovery amounts, by text definition.	
28. Present worth of annual cash flows, 10 ⁶ \$		0,00	-3,64	-7,71	-13,45	1,90	7,74	8,05	7,31	6,64	6,04	5,49	4,99	4,53	4,12				31,966	Uses 1-year present worth factor from Table 7-5. If there is more than one sign change in the annual cash flow, check DCFR value separately.
29. Net present worth, 10 ⁶ \$ =																			Compare with net present worth = 0.	
30. Discounted cash flow rate of return, DCFR, %/y =																			"No value" results from a negative cash flow in R26. Compare with R6.	
Iterated discount rate =																				
31. Present worth factor		1,64	1,43	1,24	1,07	0,93	0,81	0,70	0,61	0,53	0,46	0,40	0,35	0,30	0,26					
32. Present worth of annual cash flows, 10 ⁶ \$		0,00	-3,65	-7,73	-13,46	1,90	7,72	8,01	7,27	6,60	5,98	5,43	4,93	4,47	4,05				31,51	