



# Análise econômica de uma planta de Policondensação em Suspensão

José Pedro Pontes Tomaz

## Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Luciana da Silva Dutra, D.Sc.

Novembro de 2020

ANÁLISE ECONÔMICA DE UMA PLANTA DE  
POLICONDENSAÇÃO EM SUSPENSÃO

*José Pedro Pontes Tomaz*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD

---

João Bruno Valentim Bastos, MSc

Orientado por:

---

José Carlos Costa da Silva Pinto, Dsc

---

Marcio Nele de Souza, Dsc

---

Luciana da Silva Dutra, Dsc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Novembro de 2020

Tomaz, José Pedro Pontes.

Análise econômica de uma planta de policondensação em suspensão/José Pedro Pontes Tomaz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

vii, 85 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto, Luciana da Silva Dutra e Márcio Nele de Souza.

1. Policondensação em suspensão. 2. Simulação. 3. Avaliação econômica. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Carlos Costa da Silva Pinto, Márcio Nele de Souza e Luciana da Silva Dutra, I. Título.

Those who would give up essential Liberty,  
to purchase a little temporary Safety,  
deserve neither Liberty nor Safety.

**Benjamin Franklin**

# Agradecimentos

A meus pais, Pedro e Anunciada, por todo o apoio e incentivo a minha formação e a meu sucesso pessoal e profissional.

A minha companheira, Patricia, pela paciência, compreensão e auxílio. Aos momentos de leitura deste trabalho, opiniões e apoio emocional e psicológico.

A minha orientadora, Luciana, por ter aturado as minhas dificuldades pessoais e me dado tanta força para continuar. Muito obrigado pela paciência.

A meus orientadores José Carlos e Márcio pelas grandes contribuições em pontos chave que fizeram o trabalho andar.

A meu amigo André, por ter me tirado da minha espiral negativa, ter me apresentado aos colegas de laboratório e também pelos grandes conselhos.

Às professoras Andrea e Rossana e a meus amigos Roberto e Rafael, por termos fundado a EQ Hands-On, me ajudando a manter meu norte nessa longa caminhada.

Aos amigos e amigas que me acompanharam, auxiliaram e apoiaram durante esta jornada. Pelos momentos de contribuições, trabalho, crescimento, trocas, risadas e descontração.

Por fim, àqueles e àquelas que participaram direta ou indiretamente da minha formação e que estiveram presentes na minha trajetória, meu sincero muito obrigado.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

## ANÁLISE ECONÔMICA DE UMA PLANTA DE POLICONDENSAÇÃO EM SUSPENSÃO

José Pedro Pontes Tomaz, Novembro, 2020

Orientadores: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Dsc  
Prof. Márcio Nele de Souza, Dsc  
Luciana da Silva Dutra, Dsc

No atual modelo sócio econômico mundial, torna-se cada vez mais necessária a utilização de produtos com alta versatilidade e estabilidade estrutural. No entanto, a produção deste tipo de material tem trazido altos impactos ambientais, tanto no processo produtivo como também no seu descarte. O processo de policondensação em suspensão constitui uma boa alternativa para a produção de micropartículas de poliésteres biodegradáveis. Porém, como todo processo inovador, carece de avaliação das possibilidades de implementação na indústria. Desta forma, o presente trabalho propõe realizar uma extrapolação da escala laboratorial para a industrial, estimando os valores de uma planta com parâmetros similares. Para isso, foi utilizado o software Aspen Plus® para a elaboração dos modelos, auxílio na estimativa dos valores, entre outros. Além disso, para explorar as possibilidades do processo, foram usados como polímeros modelo o poli(succinato de butileno) e o poli(ácido glicólico). Para cada um deles foram avaliadas plantas com capacidades produtivas de 2, 10 e 50 Kt/ano. O preço de venda obtido por esse modelo fez parte da faixa de \$3,56 a \$4,74 por quilo para o PBS e de \$2,56 a \$3,52 para o PGA, com um tempo de retorno do investimento entre 30 e 49 meses para o PBS e entre 30 e 70 meses para o PGA. Por fim, foi realizado um estudo inicial para previsão dos maiores impactos ambientais das plantas industriais, obtendo um valor de capturas de 2,336  $tCO_2e/t_{PBS}$  e de 1,937  $tCO_2e/t_{PGA}$ , caso sejam utilizados monômeros produzidos por rotas biológicas. Portanto, notou-se que existe a viabilidade de implementação das rotas de produção apresentadas de forma sustentável.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>3 Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
3.1 Polímeros . . . . .	4
3.1.1 Microplásticos . . . . .	4
3.1.2 Micropartículas poliméricas . . . . .	5
3.2 Policondensação em Suspensão . . . . .	5
3.3 Poli(succinato de butileno) - PBS . . . . .	7
3.4 Poli(ácido glicólico) - PGA . . . . .	10
3.5 Métodos de Purificação . . . . .	13
3.6 Avaliação Econômica . . . . .	14
3.6.1 Indicadores de Avaliação . . . . .	14
3.6.2 Método de Avaliação via ROIC . . . . .	16
3.7 Conclusões parciais . . . . .	17
<b>4 Metodologia Aplicada</b>	<b>18</b>
4.1 Processo Utilizado . . . . .	18
4.2 Procedimento Experimental . . . . .	18
4.2.1 Reagentes e Inertes . . . . .	18
4.2.2 Unidade Experimental . . . . .	19
4.3 Evolução da Planta . . . . .	21
4.4 Especificações da Simulação . . . . .	22
4.5 Modelos Adicionados . . . . .	23
4.5.1 Bombas de Vácuo . . . . .	24
4.5.2 Reatores . . . . .	25
4.5.3 Sedimentador . . . . .	28

4.5.4	Filtros . . . . .	28
4.5.5	<i>Flash</i> . . . . .	29
4.6	Avaliação Econômica . . . . .	30
4.7	Análises de sensibilidade . . . . .	31
4.8	Método de Purificação dos Produtos . . . . .	31
4.8.1	Materiais e Vidrarias . . . . .	32
4.8.2	Procedimento da Lavagem . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>33</b>
5.1	Experimentos para Purificação . . . . .	33
5.2	Planta Final de PBS . . . . .	34
5.2.1	Testes de Conformidade . . . . .	36
5.2.2	Análise de Viabilidade . . . . .	38
5.2.3	Análises de Sensibilidade . . . . .	40
5.2.4	Pegada de Carbono . . . . .	42
5.2.5	Considerações Finais . . . . .	46
5.3	Planta Final de PGA . . . . .	46
5.3.1	Testes de Conformidade . . . . .	47
5.3.2	Análise de Viabilidade . . . . .	49
5.3.3	Análises de Sensibilidade . . . . .	52
5.3.4	Pegada de carbono . . . . .	53
5.3.5	Considerações finais . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Conclusões e trabalhos futuros</b>	<b>56</b>
6.1	Conclusões . . . . .	56
6.2	Trabalhos futuros . . . . .	57
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>58</b>
<b>A</b>	<b>Fluxos de Caixa para o PBS</b>	<b>67</b>
<b>B</b>	<b>Fluxos de Caixa para o PGA</b>	<b>71</b>

# Lista de Figuras

3.1	Meio reacional na policondensação em suspensão (DUTRA, 2014). . . . .	7
3.2	Reação de produção do PBS . . . . .	7
3.3	Rotas metabólicas de degradação do PBS (NELSON e COX, 2018); (WANG, 2007). . . . .	8
3.4	Reações de conversão do AS em BDO (DELHOMME <i>et al.</i> , 2009). . . . .	10
3.5	Rotas de produção do PGA (YAMANE <i>et al.</i> , 2014). . . . .	11
4.1	Unidade experimental do processo (DUTRA <i>et al.</i> , 2018a). . . . .	20
4.2	Estrutura do surfactante SPAN 80®. . . . .	20
4.3	Proposta de fluxograma inicial. . . . .	21
4.4	Adaptada de MYERS <i>et al.</i> (2002): na esquerda recipiente sem chicanas e na direita com chicanas. . . . .	25
4.5	Influência do tipo de impelidor no número de potência, adaptado de (MCCABE <i>et al.</i> , 2005). . . . .	26
4.6	Esquema de funcionamento de um cristalizador do tipo Oslo, obtido em <a href="http://www.sinasazeh.ir/en/procurement/equipment-procurement/process-equipment/crystallizer/oslo-crystallizer">www.sinasazeh.ir/en/procurement/equipment-procurement/process-equipment/crystallizer/oslo-crystallizer</a> . . . . .	28
4.7	Método de cálculo das dimensões dos reatores através do <i>Interactive Sizing</i> para o Reator 2 da planta de 2 Kt de PBS. . . . .	30
5.1	Lavagem do PBS com os diferentes candidatos a purificador, sendo (A), Acetona; (B), Etanol; (C), solução aquosa de SDS e (D), solução aquosa de C-TAB. . . . .	33
5.2	Fluxograma final para o processo de policondensação em suspensão do PBS avaliado no presente trabalho. . . . .	35
5.3	Análise de sensibilidade da pressão para o BDO inicial no PBS. . . . .	37
5.4	Análise de sensibilidade da pressão para a água formada no PBS. . . . .	37
5.5	Análise de sensibilidade do preço de venda para a o PBS. . . . .	43
5.7	Análise da pressão para o ácido glicólico inicial no PGA. . . . .	47
5.6	Fluxograma final para o processo de policondensação em suspensão do PGA. . . . .	48

5.8 Análise da pressão para a água formada no PGA. . . . . 49

# Lista de Tabelas

3.1	Principais empresas produtoras de PBS (SISTI <i>et al.</i> , 2016) e (COK <i>et al.</i> , 2014). . . . .	9
3.2	Modelo de fluxo de caixa . . . . .	14
4.1	Espécies químicas consideradas no sistema reacional. . . . .	19
4.2	Espécies químicas consideradas no óleo de soja. . . . .	23
5.1	Custo e variáveis de projeto dos equipamentos estimados pelo Aspen para a planta de PBS. . . . .	38
5.2	Custos e indicadores principais para o processo de produção do PBS. . . . .	39
5.3	Custos dos insumos necessários para a produção do PBS. . . . .	41
5.4	Análise de sensibilidade para o preço de venda projetado do PBS. . . . .	42
5.5	Carbono equivalente por fonte de geração de energia elétrica (MI-RANDA, 2012). . . . .	44
5.6	Estimativa para o impacto ambiental da produção de PBS. . . . .	45
5.7	Custo e variáveis de projeto dos equipamentos estimados pelo Aspen para a planta de produção do PGA. . . . .	50
5.8	Custos e indicadores principais para o processo do PGA. . . . .	50
5.9	Preços dos insumos necessários para a produção do PGA. . . . .	52
5.10	Análise de sensibilidade para o preço de venda projetado do PGA. . . . .	52
5.11	Estimativa para o impacto ambiental da produção de PGA. . . . .	54
A.1	Fluxo de caixa completo para a planta de 2K do PBS. . . . .	68
A.2	Fluxo de caixa completo para a planta de 10K do PBS. . . . .	69
A.3	Fluxo de caixa completo para a planta de 50K do PBS. . . . .	70
B.1	Fluxo de caixa completo para a planta de 2K do PGA. . . . .	72
B.2	Fluxo de caixa completo para a planta de 10K do PGA. . . . .	73
B.3	Fluxo de caixa completo para a planta de 50K do PGA. . . . .	74

# Capítulo 1

## Introdução

Os primeiros cientistas a trabalharem com polímeros no século XIX dificilmente imaginariam que um dia eles teriam um papel tão importante para o desenvolvimento da humanidade, a ponto de ser difícil imaginar a vida sem eles (HAGE JR., 1998). A estabilidade molecular e a versatilidade de uso, aliadas ao baixo preço de produção, fazem com que se tenha uma grande dificuldade para encontrar substitutos a altura dos polímeros. Porém, essa estabilidade estrutural, que é tão almejada para a maioria das aplicações, pode ser considerada um defeito, a depender da aplicação. Isso pode ser dito porque, após serem utilizados, boa parte dos plásticos demora muitos anos para serem degradados pela ação da natureza (HUANG, 1995). Contudo, o descarte de materiais na natureza não deveria constituir uma rota de descarte plausível, o que faz dessa afirmação uma questão muito controversa.

A despeito dessas considerações, o acúmulo desses materiais no meio ambiente é uma realidade que precisa ser enfrentada o mais rapidamente possível. Grandes quantidades de lixo não biodegradável estão se amontoando em terra e nos mares, e boa parte desse material é constituído por polímeros. Segundo LEBRETON *et al.* (2018), existe uma área do oceano pacífico correspondente a 1,6 milhões de  $km^2$  localizada entre o Havaí e o estado norte americano da Califórnia abrigando por volta de 79 mil toneladas de materiais plásticos. Se essa mancha de lixo fosse um país seria o 18º maior em extensão territorial.

Depois que são descartados, os plásticos podem ser classificados em macroplásticos (partículas maiores que 5 mm) e microplásticos (MP) (menores que 5 mm) (HIDALGO-RUZ *et al.*, 2012). A parte correspondente aos macroplásticos pode ser reciclado e deveria fazer parte de uma economia circular. Já a fração correspondente aos microplásticos tem uma dificuldade muito maior de ser coletada, sendo muito importante a sua substituição por materiais biodegradáveis.

Os MP podem ser classificados como secundários, referentes as partículas oriundas da quebra de produtos plásticos maiores, correspondendo a 70% do total de MP nos oceanos. Portanto assim como o macroplástico, não deveriam chegar aos

oceanos, pois são oriundos de materiais que deveriam ser reciclados. Os outros 30 % correspondem aos MP primários que são liberados diretamente para o ambiente como pequenas partículas (UN, 2018). As principais fontes são o desgaste na lavagem de tecidos sintéticos e desgastes de pneus durante a condução, correspondendo a 63% dos MP primários. Dentro da categoria de MP primários, 2% são referentes a partículas que são intencionalmente adicionadas em produtos de cuidados pessoais (BOUCHER e FRIOT, 2017). Nesse contexto, governos dos Estados Unidos, países da União Européia e do Brasil já publicaram leis que proíbem o uso de MP em produtos da indústria de cosméticos, fato que desperta o estudo pelo desenvolvimento de novos processos e materiais para a produção de micropartículas biodegradáveis, cujos resíduos de degradação não sejam tóxicos para o meio marinho (FOUNDATION, 2015).

Os polímeros biodegradáveis tentam amenizar esse problema, já que se quebram em moléculas menores e que podem ser consumidas por microorganismos, reintegrando-se à cadeia alimentar sem provocar grandes danos. Os polímeros biodegradáveis mais comuns, são o poli(butileno adipato co-tereftalato)(PBAT), o poli(succinato de butileno)(PBS), o poli(ácido láctico)(PLA), os polihidroxialcanoatos (PHA), o poli(ácido glicólico)(PGA) e o poli(ácido láctico-co-ácido glicólico). Dentre esses, serão explorados nesse trabalho o PBS e o PGA.

Segundo a EUROPEAN-BIOPLASTICS (2019), a capacidade produtiva mundial de bioplásticos chegou à casa das 912 mil toneladas em 2018. Mas esse valor, que pode parecer grande à primeira vista, não representa nem 0.3% dos 335 milhões de toneladas de plásticos totais produzidos no mesmo ano.

Para produzir os polímeros usados no presente estudo e outros polímeros de condensação, um processo inovador pode ser utilizado: a policondensação em suspensão, descrito inicialmente em DUTRA (2014). Com esse processo, é possível produzir esses polímeros com várias vantagens competitivas em relação as rotas convencionais. Algumas dessas vantagens serão exploradas nesse trabalho.

O maior benefício desse processo é a redução expressiva do tempo de reação. Em processos convencionais, tanto o PBS quanto o PGA levam mais de 6 horas para serem produzidos (JACQUEL *et al.*, 2011); (MASUDA *et al.*, 1993). Enquanto isso, utilizando essa nova rota de produção, o tempo total de reação não passa de 5 horas para o PBS e de 3 horas para o PGA. Além disso, o processo proposto produz partículas com diâmetros que podem ser controlados pela velocidade de agitação e pela quantidade de agente de suspensão presente nos reatores (DUTRA, 2019).

Sempre que uma nova rota de produção de algum polímero é proposta, convém analisar os impactos econômicos dessa nova proposta. É exatamente isso que esse trabalho se propõe a fazer.

# Capítulo 2

## Objetivos

O presente projeto final de conclusão de curso tem como objetivo principal propor projetos de plantas industriais capazes de produzir os polímeros PBS e PGA em forma de micropartícula pelo método da policondensação em suspensão. Esses projetos foram desenvolvidos no simulador ASPEN PLUS® (versão 10.0).

Como objetivos específicos deste texto, podem ser destacados:

- Estabelecer uma comparação entre os processos descritos na literatura com a policondensação em suspensão, com o objetivo de criar o fluxograma básico do processo;
- Avaliar o impacto de diferentes capacidades de produção sobre o preço final do produto;
- Fazer simulações computacionais para avaliar economicamente o processo proposto.

# Capítulo 3

## Revisão Bibliográfica

### 3.1 Polímeros

Polímero é uma palavra originária do grego, formada pelos termos poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (normalmente, dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. Na natureza, existe uma infinidade de moléculas poliméricas que ditam a vida dos organismos complexos, como o DNA, o RNA, as proteínas, as enzimas, a celulose, o amido e o glicogênio (JÚNIOR, 2002).

A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. As propriedades do polímero obtido dependem da estrutura química do monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente (JÚNIOR, 2002).

#### 3.1.1 Microplásticos

Microplásticos são partículas poliméricas com diâmetro inferior a 5 mm. Os microplásticos podem ser fragmentos de polímeros maiores ou serem produzidas intencionalmente nesse tamanho, como é o caso das microesferas. Essas microesferas são utilizadas para dar poder abrasivo a cosméticos, géis de banho e cremes dentais, por exemplo (GREGORY, 2009).

Segundo KIM *et al.* (2018), mais de 90% do sal de cozinha do mundo está contaminado por microplásticos. Animais filtradores já apresentam grande quantidade de microplásticos em seus interiores, o que está fazendo com que a população cada vez mais se alimente passivamente de microplásticos (GREGORY, 2009).

De acordo com BOUWMEESTER *et al.* (2017), a ingestão de animais contaminados, água impura, adsorção pela pele de cosméticos com alta concentração de plásticos e outras formas de contato com microplásticos podem, eventualmente, acometer a saúde humana, trazendo complicações ao funcionamento do intestino

e de outros órgãos. Isso se deve principalmente à capacidade de induzir bloqueio intestinal e/ou tecidual, além de fibroses, congestão e inflamações. Porém, ainda carecemos de informações consistentes sobre os efeitos da exposição continuada aos materiais plásticos.

### 3.1.2 Micropartículas poliméricas

Micropartículas poliméricas são partículas produzidas comercialmente para determinado fim. Possuem tamanhos variando entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ , e podem ser classificadas em microesferas e microcápsulas. As microesferas são partículas compactas formadas por uma matriz polimérica contínua. Enquanto as microcápsulas são partículas formadas por um núcleo ativo, revestido por uma camada de polímero de espessura variável. Essas últimas são muito utilizadas no setor farmacêutico para a liberação controlada de alguns tipos de drogas (SUAVE *et al.*, 2006).

As principais técnicas empregadas para a produção das micropartículas são: o *spray drying*; a evaporação por solvente; o *coaxial eletrospray*; a microfuidodinâmica e a dispersão em  $\text{CO}_2$  supercrítico. A característica comum a todos esses métodos de produção é a necessidade dos polímeros estarem formados antes da utilização de cada uma das técnicas. Em contrapartida, polimerizações em emulsão e suspensão têm a capacidade de fazer a síntese das micropartículas em simultâneo, o que é uma vantagem interessante para a produção dessas partículas (DUTRA, 2019).

## 3.2 Policondensação em Suspensão

De um modo geral, as reações de polimerização ocorrem em massa, solução, fase gasosa, em lama, em suspensão ou em emulsão. Na polimerização em massa, apenas os monômeros, catalisadores e iniciadores estão presentes no meio reacional, permitindo normalmente obter uma maior pureza no polímero resultante. Entretanto, o controle de temperatura nesse tipo de polimerização é prejudicado, pois com o avanço da reação também há o aumento da viscosidade do meio, o que dificulta bastante a retirada do calor produzido (ASUA *et al.*, 2008).

Em contrapartida, o controle de temperatura é muito mais fácil em polimerizações conduzidas em meio heterogêneo, como no caso da estratégia de polimerização em suspensão, pois o meio de suspensão dilui a concentração efetiva do monômero no vaso de reação e a taxa de geração de calor por unidade de volume diminui consideravelmente. Nesse processo, cada gota de monômero suspensa no meio contém o iniciador e o catalisador, agindo assim como um pequeno reator em massa. Enquanto a viscosidade interna de cada gota aumenta com o decorrer da reação, a viscosidade do meio permanece baixa, permitindo a transferência de calor

facilitada. A estabilidade da suspensão e o tamanho de partícula são controlados principalmente pela agitação e pelo tipo e concentração dos agentes de suspensão usados (ASUA *et al.*, 2008).

O método de polimerização em suspensão é estudado desde o início do século XX. O trabalho iniciado pela patente HOFFMAN e DELBRÜCH (1909) tem como característica a dispersão do(s) monômero(s) em um meio contínuo, imiscível com estes, que pela ação de um componente surfactante e vigorosa agitação se torna uma dispersão, conforme mostra a Figura 3.1. Esse sistema heterogêneo formado ajuda a homogeneizar a temperatura do processo, devido ao aumento da viscosidade apenas no interior das gotículas do(s) monômero(s) que está(ão) se convertendo em polímero (ASUA *et al.*, 2008).

As principais vantagens da polimerização em suspensão com relação a em massa, são o melhor controle de temperatura; a obtenção do produto em forma de partícula e com baixos níveis de impurezas; o fácil controle do tamanho de partícula do polímero gerado; e o baixo custo de operação do processo (DUTRA, 2019).

Entretanto, também existem desvantagens em fazer uso desse método de condução, como: a baixa produtividade de um reator com o mesmo volume (pode ser compensado, se o processo tiver maior velocidade de reação); as dificuldades em reciclar o meio de suspensão; a formação de depósitos de polímero nas paredes do reator, agitadores e cantos vivos (o que dificulta a operação em modo contínuo); e a dificuldade de se produzir um copolímero com composição homogênea (JÚNIOR, 2002).

A policondensação em suspensão é um método de polimerização pouco utilizado para produzir polímeros de condensação<sup>1</sup>, como o PBS e o PGA. Hoje, ainda não existem processos comerciais de policondensação em suspensão. Dessa forma, a produção comercial desses polímeros é feita por processos em massa ou em solução (DUTRA, 2014).

De um modo geral, as reações de policondensação são reversíveis e por isso alguns cuidados devem ser tomados para induzir o aumento de massa molar da cadeia. A medida mais simples para deslocar o equilíbrio é a retirada do subproduto (no caso a água) do meio reacional (ASUA *et al.*, 2008).

---

<sup>1</sup>Polímeros de condensação são aqueles obtidos por reações entre monômeros (iguais ou diferentes), onde, em cada reação, há a saída de uma molécula de uma substância (normalmente, H<sub>2</sub>O, HCl ou NH<sub>3</sub>) (ASUA *et al.*, 2008).

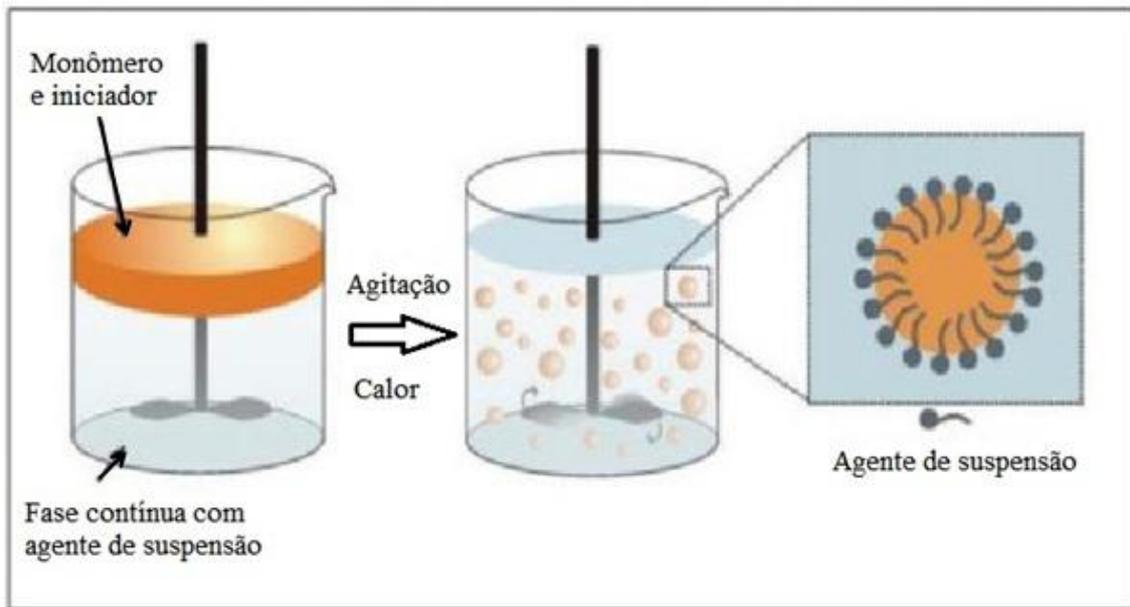


Figura 3.1: Meio reacional na policondensação em suspensão (DUTRA, 2014).

Com o objetivo de produzir microplásticos utilizando monômeros renováveis de cadeia carbônica curta, DUTRA (2019) desenvolveu um processo capaz de polimerizar em suspensão poliésteres alifáticos. O diferencial explorado por este processo com relação aos demais foi fazer o uso de uma fase orgânica oleosa (inicialmente parafina e depois óleo vegetal) como fase contínua. Essa mudança fez com que essas reações que produzem água no decorrer do processo, pudessem ser conduzidas em suspensão.

### 3.3 Poli(succinato de butileno) - PBS

O PBS é um poliéster alifático formado por uma reação de condensação entre o 1,4-butanodiol (diálcool com 4 átomos de carbono) e o ácido succínico (ácido dicarboxílico com 4 átomos de carbono), veja a Figura 3.2. Suas características estruturais se assemelham às do polietileno de baixa densidade e do polipropileno, sendo por isso frequentemente citado como uma alternativa sustentável ao uso desses polímeros (XU e GUO, 2010).

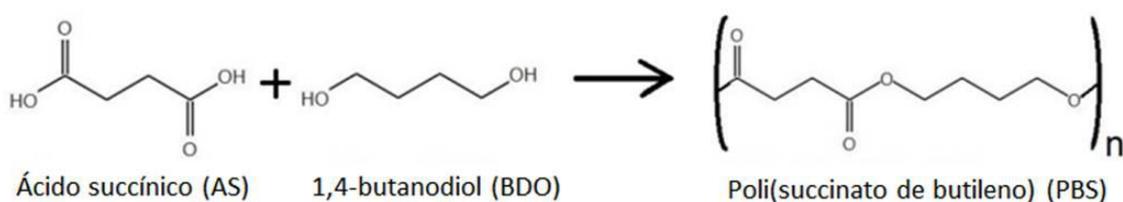


Figura 3.2: Reação de produção do PBS

Atualmente, o PBS encontra os seguintes usos principais: embalagens de alimentos; produtos de higiene (como fraldas); linhas de pesca e acabamento interno de automóveis (XU e GUO, 2010). Segundo COSTA e LOBO (2016), o processo de degradação do PBS pode levar até 200 anos na natureza, embora esse processo possa ser catalisado por enzimas e seres vivos sendo os produtos de degradação reintegrados à cadeia alimentar de forma fácil.

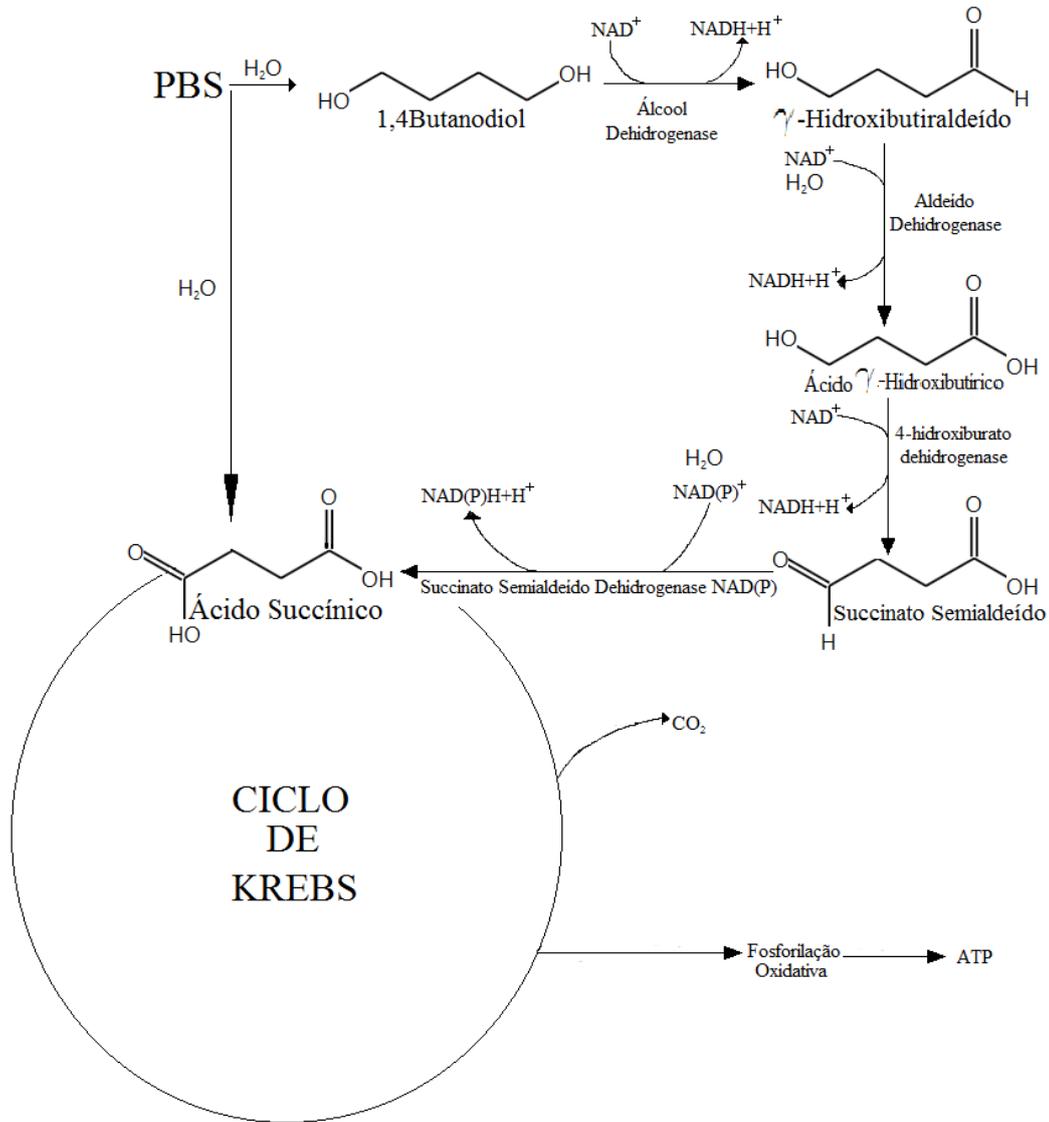


Figura 3.3: Rotas metabólicas de degradação do PBS (NELSON e COX, 2018); (WANG, 2007).

Como é possível visualizar na Figura 3.3, o ácido succínico (AS) participa do Ciclo de Krebs e, portanto, pode ser reintegrado sem danos às cadeias alimentares. No caso do 1,4-butanodiol (BDO), o caminho é um pouco mais longo, passando por quatro reações de oxidação, até chegar ao AS (WANG, 2007). O BDO pode servir como precursor do ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico (também conhecido como GHB) que está presente naturalmente no sistema nervoso de mamíferos e é utilizado no

tratamento de narcolepsia no mercado dos EUA (U.S. XYREM®), 2002). Em concentrações mais elevadas, o GHB exerce efeitos alucinógenos em humanos. Porém, em concentrações baixas, o BDO não traz efeitos negativos ao meio ambiente.

Quando produzido por polimerização em massa, o PBS passa por duas etapas. Na primeira, o meio reacional contendo os monômeros e o iniciador é submetido a uma temperatura de operação na faixa de 150-170 °C, a duração desta etapa varia de 2 a 5 horas. O catalisador é adicionado na etapa que for mais conveniente, porém, segundo JACQUEL *et al.* (2011), a adição na segunda etapa faz a produtividade aumentar sensivelmente. Os catalisadores mais comuns são o tetrabutóxido de titânio ( $Ti(OBu)_4$ ); o trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ); o octanoato de estanho ( $Sn(Oct)_2$ ); tetrabutóxido de háfnio ( $Hf(OBu)_4$ ); tetrabutóxido de estanho ( $Sn(OBu)_4$ ) e o neodecanoato de bismuto ( $(C_{10}H_{19}O_2)_3Bi$ ). A temperatura da segunda etapa é então ajustada para 200-230°C, com duração média que vai 4 a 12 horas (FERREIRA *et al.*, 2014) e (JACQUEL *et al.*, 2011).

Tabela 3.1: Principais empresas produtoras de PBS (SISTI *et al.*, 2016) e (COK *et al.*, 2014).

<b>Empresa</b>	<b>País</b>	<b>Capacidade de Produção</b>
Kingfa Science & Technology Co	Índia	31 kton/ano
Xinfu Pharmaceutical Co	China	13 kton/ano
Anqing He Xing Chemical Co,Ltd	China	5 kton/ano
IRe Chemical Ltd	Coreia do Sul	8 kton/ano
New Materials Holding	China	25 kton/ano
Showa Denko	Japão	6 kton/ano
PTT MCC Biochem Co., Ltd	Tailândia	20 kton/ano

Como é possível observar na Tabela 3.1, os maiores produtores de PBS do mundo se concentram na Ásia, totalizando 108 Kt/ano, que representa quase 90% da produção mundial.

O PBS pode ser obtido por uma rota totalmente biológica, pois a produção do ácido succínico pode ser feita pela ação de microorganismos em alguns tipos de substrato. O 1,4-butanodiol pode ser produzido por meio da hidrogenação do ácido succínico, quando sujeito a temperaturas compreendidas entre 150-200 °C e com pressões de hidrogênio de 70-140 bar, como mostrado na Figura 3.3 (DELHOMME *et al.*, 2009).

No mês de agosto de 2020 a empresa PTT MCC Biochem Co., Ltd desponhou como a pioneira na produção por rota biológica em escala industrial de PBS. Sediada na Tailândia, a empresa tem uma capacidade de produção de 20 Kt/ano (RAMESHKUMAR *et al.*, 2020).

Analisando o preço de venda praticado pelas empresas, foi possível encontrar

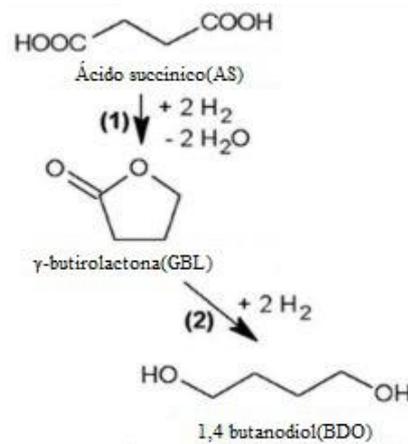


Figura 3.4: Reações de conversão do AS em BDO (DELHOMME *et al.*, 2009).

para o PBS (considerando volumes de compra a partir de uma tonelada) o valor de aproximadamente 3\$/Kg. Enquanto para as microesferas poliméricas de PBS (dessa vez considerando volumes superiores a um quilo), o valor foi 100\$/Kg. Fonte de pesquisa de preços, site Alibaba. Obviamente, contratos podem ser firmados e preços diferentes dos praticados no site apareçam, mas esse tipo de análise é difícil de ser realizada.

### 3.4 Poli(ácido glicólico) - PGA

O PGA também é um poliéster alifático, formado por uma reação de condensação entre moléculas de ácido glicólico (menor  $\alpha$ -hidróxi-acido, possuindo um grupo ácido e um grupo álcool com apenas dois carbonos). O PGA se destaca pela possibilidade de uso direto no corpo humano. Segundo VAINIONPÄÄ *et al.* (1989), a capacidade de reabsorção do PGA é devida à ação de esterases não específicas (classe responsável pela hidrólise de ésteres) e carboxil peptidases. A ação dessas enzimas forma o monômero, que é facilmente absorvido pelo corpo humano. O ácido glicólico também encontra uso relevante na indústria de cosméticos (ANDERSEN, 1998).

A principal rota comercial para síntese do PGA é a da polimerização por abertura de anel (ROP) do dímero cíclico de ácido glicólico (glicolídeo). Esse método visa à obtenção de polímeros com maiores massas molares, visto que na policondensação direta do ácido glicólico esse objetivo é bastante prejudicado (GUPTA e KUMAR, 2007); (LOWE e BUFFALO, 1954). Na Figura 3.5 estão apresentadas as possíveis rotas de obtenção do PGA.

De acordo com YAMANE *et al.* (2014), no processo de polimerização por abertura de anel utilizado pela empresa Kureha Corporation foi feita uma modificação no modelo. Devido à concentração dessa indústria, este modelo de processo é o

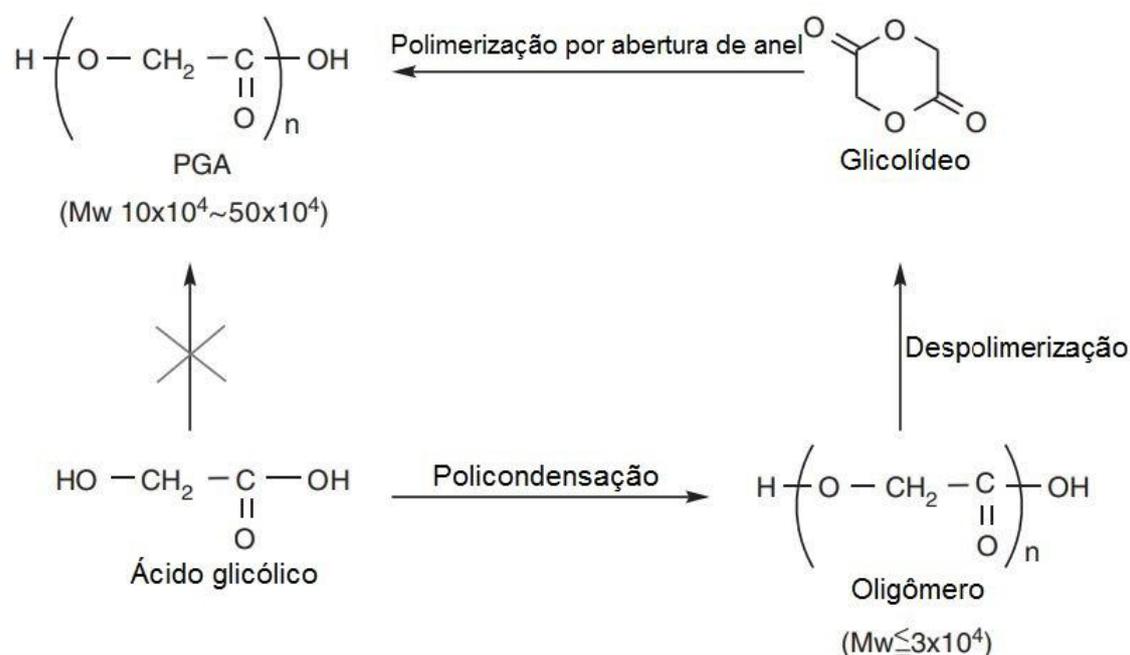


Figura 3.5: Rotas de produção do PGA (YAMANE *et al.*, 2014).

mais utilizado mundialmente. Com essa mudança foi possível reduzir as utilidades em todas as etapas do processo. Na primeira etapa, a policondensação é conduzida em valores de temperatura mais baixos em relação à ebulição dos oligômeros de PGA esperados ( $220\text{ }^\circ\text{C}$ ) e acima do ponto de ebulição do glicolídeo ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ). Em contrapartida, no método convencional a temperatura é utilizada o valor de  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na fase de despolimerização está a maior inovação do processo: o uso de um solvente que é destilado junto ao glicolídeo (no caso, o polialquileno glicol dieter, produzido na mesma planta). Dessa forma, a temperatura de condução dessa fase, cai dos  $280\text{ }^\circ\text{C}$  atingidos no método normal, para a faixa de  $210\text{-}260\text{ }^\circ\text{C}$ , já a pressão sobe do vácuo intenso de  $0,001\text{ atm}$  para valores da ordem de  $0,1\text{ atm}$ . Na última fase, de polimerização por abertura de anel propriamente dita, a temperatura utilizada no processo está na faixa de  $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ . No processo convencional, a temperatura supera os  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Isso é possível, pois nessa fase o glicolídeo entra no reator com poucos contaminantes (YAMANE *et al.*, 2014).

A polimerização direta do ácido glicólico é pouco utilizada, pois o produto obtido tem baixa massa molar, portanto, tem poucas aplicações comerciais. Isso ocorre pois em altas temperaturas ocorre a degradação dos polímeros de alto peso molecular em oligômeros (NKUWENHUIS, 1992).

Na polimerização em solução do PGA, além do monômero ácido glicólico, o ácido metanossulfônico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) é utilizado como catalisador e a difenilsulfona ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ ) como solvente. O meio reacional é aquecido a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, enquanto a pressão é gradualmente reduzida durante a primeira hora para  $0,025\text{ atm}$  ( $20\text{ torr}$ ). As 4 horas seguintes são conduzidas a temperatura de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Na última

etapa, a temperatura é elevada a 180 °C, permanecendo assim por 16 horas. Todo esse processo é conduzido sob forte agitação contínua. Após finalizadas as 16 horas o aquecimento é cessado, e é adicionado difenileter ( $O(C_6H_5)_2$ ) na mesma quantidade utilizada para o solvente. A mistura é então resfriada a 30 °C, e é adicionada acetona em abundância para limpeza do polímero (AYYOOB *et al.*, 2017).

A degradação do PGA é bem rápida, quando comparada a de seus concorrentes diretos (como o PLA ou o PLGA). Suturas feitas com PGA perdem 50% da força em apenas duas semanas e 100% em um mês, sendo que a absorção completa pelo corpo ocorre entre quatro e seis meses (NIAOUNAKIS, 2015).

Segundo PULIDINDI e PANDEY (2018), os grandes *players* do mercado de PGA são a Toray Industries, Inc (Japão); a BASF SE (Alemanha); a SK Chemicals (Coreia do Sul); a Shenzhen Polymtek Biomaterial Co., Ltd (China); a Teleflex Incorporated (EUA); a Huizhou Foryou Medical Devices Co., Ltd (China); a DemeTech Sutures (EUA); a DowDuPont (EUA); a Corbion (Holanda); a Kureha Corporation (EUA); a Focus Technology Co. Ltd (China) e a Foosin Medical Supplies Inc Ltd (China).

Seria muito interessante analisar a distribuição de volumes de plantas entre as empresas participantes do mercado de PGA assim como mostrado para o PBS, porém, não foram encontradas tais informações.

Nesse ponto é interessante observar que os EUA têm um forte interesse no PGA, quando se comparado ao PBS, apresentando em seu território mais de 60% da capacidade produtiva mundial. A grande aposta americana é que a produção de gás de xisto diminua a dependência da utilização do petróleo pelo país. No processo de fraturamento hidráulico, utilizado para produção de gás de xisto, sempre que se deseja abrir uma nova fratura (em um poço comum, chega-se as 20 fraturas) deve-se preencher a antiga, evitando a perda de pressão. Assim, o PGA é usado para o preenchimento das fraturas já utilizadas (YAMANE *et al.*, 2014).

O faturamento anual do mercado global de PGA é de \$265 milhões, sendo os usos distribuídos em 40% para o setor biomédico, 30% para extração de gás de xisto, 25% para embalagens e 5% para outros fins. Porém, se considerarmos o faturamento com o produto final, a concentração passa a mais de 90% no setor biomédico, evidenciando a margem superior desse mercado (PULIDINDI e PANDEY, 2018).

De acordo com YAMANE *et al.* (2014), o uso do PGA no setor de embalagens é justificado pela obtenção de uma barreira gasosa para o  $CO_2$  até 100 vezes mais efetiva que o politereftalato de etileno (PET). Além disso, o PGA pode ser adicionado ao PET em uma estratégia multicamadas para melhorar as propriedades do produto final, sem aumentar tanto o preço. Esta não é a melhor alternativa, já que a parte biodegradável é pequena e fica pouco exposta (disposta entre duas camadas de PET). No entanto, é uma estratégia positiva como um gerador de demanda ao

PGA.

### 3.5 Métodos de Purificação

Na indústria de polímeros, muitos são os processos de lavagem ou purificação de polímeros, visando à especificação do mesmo para a venda. No processo proposto por esse trabalho, o polímero deve ser separado do óleo de soja e dos outros resíduos presentes no meio reacional. Para tal finalidade, existem 3 tipos de estratégias principais: utilização de surfactantes (ou tensoativos); uso de um solvente; e uso de enzimas.

Surfactantes são substâncias orgânicas que apresentam como característica principal um comportamento anfifílico; portanto, elas são capazes de interagir tanto com substâncias polares quanto com apolares. Essa propriedade advém do fato dessas moléculas apresentarem regiões hidrofóbicas (interagem com substâncias apolares) e hidrofílicas (polares). Os tensoativos podem ser classificados como catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Os agentes envolvidos demandam o tipo de surfactante mais adequado para realizar a dispersão (CHARIN, 2015).

Nos processos que fazem uso de tensoativos, as impurezas podem ser removidas da superfície do polímero pelas micelas de tensoativos, que melhoram a capacidade de o solvente interagir com o resíduo (CHARIN, 2015). Para os solventes puros o mecanismo é um pouco diferente, já que o fluido deve ter a capacidade de dissolver a impureza, como ocorre com a acetona em relação aos componentes estudados (DAGOSTIN, 2015).

As impurezas podem ser retiradas também pela ação das enzimas, formando moléculas menores que vão para a fase contínua e deixam a superfície do polímero livre. Porém, se comparada aos outros processos, esse tipo de estratégia é muito cara, lenta e específica para cada tipo de substrato (REINEHR, 2015). Assim, nenhum experimento desse tipo foi conduzido por esse trabalho.

Como será explicado na Seção 4.2.2, o processo utilizado faz uso de acetona para a lavagem do polímero formado. Apesar da acetona poder ser fabricada por meio de rota biotecnológica, ela é volátil e tem nível de toxicidade considerável (O'NEIL, 2006). Portanto, no presente trabalho, buscavam-se potenciais substitutos para a acetona, já que o intuito do processo proposto é ser mais sustentável.

Novamente, analisando o preço de venda praticado pelas empresas, dessa vez para o PGA, foi possível encontrar (considerando o volume de compra também de uma tonelada) o valor de aproximadamente 6\$/Kg. Enquanto para as microesferas poliméricas de PGA (considerando volumes superiores a um quilo), o valor foi 220\$/Kg. Fonte de pesquisa de preços, site Alibaba.

## 3.6 Avaliação Econômica

Existem inúmeros trabalhos na literatura que fazem a avaliação econômica de plantas industriais. Do ponto de vista empresarial, esse tipo de trabalho é de suma importância para a tomada de decisão de um investimento num processo produtivo. Algumas empresas, como a brasileira Braskem S. A., usam o simulador Aspen Plus® associado com as informações de mercado para fazer seus estudos de pré-viabilidade.

Para a finalidade acadêmica, as informações de mercado são de muito difícil acesso. Por exemplo, solicitar a um fornecedor cotações de equipamentos com fatores de volume distintos pode ser pouco eficaz, pois fornecedores consideram que esses atendimentos não serão transformados em vendas do produto.

Dessa forma, para o complemento das informações dadas pelo simulador de processos, foi escolhida uma referência bastante utilizada para analisar economicamente um projeto do ponto de vista acadêmico. A referência TOWLER e SINNOTT (2008) foi utilizada sempre que o uso de uma equação ou relação auxiliar se fez necessária.

### 3.6.1 Indicadores de Avaliação

Segundo PINTO *et al.* (2006), os indicadores mais utilizados pelas empresas são o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o *payback*.

De um modo geral, as metodologias de avaliação econômica via indicadores são interessantes para avaliar o retorno de um investimento que já passou por uma análise mercadológica, obtendo-se um preço estimado de venda do produto. Devido à natureza teórica desse trabalho, essa pesquisa não foi possível. No entanto, o fluxo de caixa do investimento é uma ferramenta que perpassa todas as metodologias. Essa ferramenta contabiliza as receitas e custos do investimento durante todo o período de avaliação (DAMORAN, 2012). O fluxo de caixa pode ser representado como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Modelo de fluxo de caixa

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	...
Investimento	Capex Inicial 1	Capex Inicial 2				
Receitas			Vendas 1	Vendas 2	Vendas 3	...
CPV <sup>2</sup>			CPV 1	CPV 2	CPV 3	...
Custos Fixos			CF 1	CF 2	CF 3	...
Utilidades			Uti 1	Uti 2	Uti 3	...
Depreciação			Dep 1	Dep 2	Dep 3	...
Ebitda			EB 1	EB 2	EB 3	...
Impostos			Imp 1	Imp 2	Imp 3	...
Lucro			Luc 1	Luc 2	Luc 3	...

Na análise de fluxo de caixa, os valores anuais são adicionados à tabela para a posterior análise via indicadores. Dessa forma, é possível analisar a saúde de uma empresa ou planejar um investimento de forma mais fácil, já que todos os componentes necessários para obter os indicadores estão condensados nessa tabela (DAMORAN, 2012). A Tabela 3.2 representa o tipo mais básico de fluxo de caixa; quanto mais complexa for a empresa ou investimento, mais linhas e subtópicos a tabela de fluxo de caixa deverá conter.

## VPL

Na metodologia de VPL, todo o fluxo de caixa com as entradas e saídas é trazido a valor presente com as referidas taxas de desconto aplicadas. Este indicador representa o custo médio ponderado de capital da empresa. Dessa forma, projetos só devem ser implementados se o VPL for maior que zero. Para avaliar se um investimento é superior a outro, basta comparar os valores obtidos: o de maior valor é o mais lucrativo (KAPLAN, 1983). A fórmula utilizada para fazer a análise do VPL é dada pela Equação 3.1.

$$VPL = capital + \sum_{t=1}^N \frac{Ft}{(1+i)^t} \quad (3.1)$$

onde:

- capital = valor do investimento inicial, considerado com valor negativo;
- N = quantidade de períodos de amortização do investimento;
- Ft = entrada de capital no período t;
- i = taxa de desconto.

A taxa de desconto citada acima não precisa ser única nem uniforme. Ela é composta pelo custo de oportunidade, somado a uma taxa de risco. Ambos devem ser definidos pelo investidor de acordo com sua realidade financeira e disponibilidade para aceitar o risco (DAMORAN, 2012).

## TIR

A taxa interna de retorno é a taxa de desconto que torna o VPL é igual a zero. Esse método também faz uso da Equação 3.1. Para utilizar a TIR como comparativo, é preciso definir qual é a taxa mínima de atratividade (TMA) (KAPLAN, 1983).

---

<sup>2</sup>CPV se trata da abreviação de custo dos produtos vendidos.

A TMA é o retorno mínimo que o investimento deve ter para que o projeto seja viável. Um retorno acima da TMA é aceitável e deve ser preferido. O valor da TMA é normalmente referenciada como a taxa básica de juros da economia, que no Brasil é próximo de 85% do valor da taxa Selic<sup>3</sup>. A TMA pode também ser a TIR projetada de um outro investimento que compete com o avaliado, no sentido de custo de oportunidade. Caso a TIR seja maior que a TMA, o projeto é dito viável; se o contrário for verdadeiro, o investimento avaliado não deve ser realizado.

### ***Payback***

O *payback* é o indicador que contabiliza o tempo de retorno do investimento analisado. Para calcular esse indicador, basta somar o lucro líquido dos períodos avaliados com o investimento inicial (considerado negativo) até que a soma seja zero. O *payback* será o tempo necessário para atingir esse valor. Esse indicador é o mais simples de calcular e de analisar, já que, quanto menor o tempo de retorno do investimento, melhor é o investimento (KASSAI *et al.*, 2005).

Porém, como adiantado acima, as metodologias mais comuns passam por uma pesquisa para determinação do preço de venda. Assim, foi proposto o uso de uma metodologia de avaliação que não faça uso do preço de venda estimado, mas que permite obtê-lo.

### **3.6.2 Método de Avaliação via ROIC**

O parâmetro fixado nesse método para a avaliação de um investimento é o retorno sobre o capital investido (ROIC). Conceitualmente, o indicador ROIC contabiliza a relação entre o lucro operacional líquido de impostos e o capital total investido na empresa.

É sabido que esse é um método pouco utilizado, sendo observado apenas quando o investidor não sabe o preço dos produtos vendidos. Para exemplificar a utilização, considera-se uma empresa geradora de energia elétrica que precisa calcular o preço de venda da energia que viabiliza o projeto antes de participar de um leilão, como apontado em REGO (2004).

O uso dessa metodologia se encaixa bem em projetos da indústria química, que não se tem acesso ao preço do produto, e é menos deslegante que supor um preço para os produtos vendidos. Como nesse método o valor do ROIC é fixado em 10%, esse indicador não será usado para comparação, mas sim para o cálculo do preço de venda correspondente.

---

<sup>3</sup>Taxa Selic vem da abreviação de sistema especial de liquidação e de custódia. Ela é utilizada para balizar a remuneração dos contratos entre instituições financeiras que usam títulos públicos como garantia. Ela também é o principal instrumento de política monetária que o Banco Central do Brasil usa para controlar a inflação.

### 3.7 Conclusões parciais

Diante do que foi apresentado, percebe-se a importância da condução de um estudo que vise à avaliação econômica da policondensação em suspensão como alternativa às rotas comuns que objetivam a produção de poliésteres biodegradáveis. Os polímeros considerados, PBS e PGA, têm seus processos de produção bem estabelecidos na indústria. No entanto, as operações necessárias para gerar microesferas poliméricas são de alta complexidade, fazendo com que o preço praticado seja muito mais elevado que o normal (entre 30 e 50 vezes mais). Dessa forma, o presente trabalho pretende realizar, através de simulação, o estudo deste processo visando à proposta e posterior avaliação de plantas capazes de produzir em escala industrial PBS e PGA.

# Capítulo 4

## Metodologia Aplicada

### 4.1 Processo Utilizado

O processo de policondensação em suspensão foi descrito inicialmente por DUTRA (2014) e aprimorado nos artigos DUTRA *et al.* (2018a) e DUTRA *et al.* (2018b), até chegar à versão final considerada nesse trabalho, que está exposta em DUTRA (2019).

O grande diferencial desse último trabalho para os demais é que a parafina foi substituída pelo óleo de soja como meio dispersante. Esta modificação fez com que aumentasse a chance de implementação do projeto, visto que os equipamentos de purificação do polímero obtido para o óleo de soja são mais viáveis que os necessários para a parafina. Além disso, com base nos experimentos realizados em laboratório, a quantidade de acetona utilizada para a lavagem do polímero passou a ser muito menor (DUTRA, 2019).

### 4.2 Procedimento Experimental

Os detalhes presentes no procedimento, todas as justificativas e os resultados das análises estão amplamente descritos em DUTRA (2019). Neste trabalho serão citados apenas os pontos cruciais para o entendimento do processo experimental utilizado para o escalonamento virtual que será exposto.

#### 4.2.1 Reagentes e Inertes

Os reagentes e inertes que precisam ser adicionados para a obtenção dos polímeros em questão estão listados a seguir:

- Ácido succínico fornecido pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0%, primeiro monômero do PBS. Seu estado físico é sólido, e deve ser dissolvido no outro 1,4-butanodiol antes da reação;

- 1,4-butanodiol fornecido pela MERCK (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,3%, segundo monômero do PBS. É obtido no estado líquido;
- Ácido glicólico fornecido pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil), monômero do PGA, utilizado em solução com água a 70% volume/volume;
- SPAN 80® fornecido pela FLUKA (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99,0 %, usado como agente de suspensão para estabilizar a dispersão;
- Trióxido de diantimônio  $Sb_2O_3$  fornecido pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil), usado como catalisador;
- Óleo de soja fornecido pela Bunge Alimentos (Santa Catarina, Brasil), utilizado como o meio de dispersão;
- Nitrogênio, usado como gás de arraste para água formada na polimerização;
- Acetona, fornecida pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil), para a lavagem do polímero.

As temperaturas de fusão e ebulição das espécies envolvidas na pressão ambiente, estão mostradas na Tabela 4.1. Vale a pena ressaltar a importância das temperaturas de fusão do ácido succínico, a de ebulição do ácido glicólico e o início da faixa de ebulição do óleo, que serão exploradas mais adiante, para impor limites de operação ao processo.

Tabela 4.1: Espécies químicas consideradas no sistema reacional.

Espécie	Tfus	Tebu
SA	186 °C	235 °C
BDO	20 °C	235 °C
GA	80 °C	112 °C
SPAN 80	10 °C	579 °C
$Sb_2O_3$	656 °C	1425 °C
Óleo de Soja	-20 °C	230 °C
Acetona	-95 °C	56 °C

## 4.2.2 Unidade Experimental

A unidade experimental explicitada na Figura 4.1 tem um reator de batelada com banho de silicone para adequação da temperatura de processo e três acessos. Uma das entradas é responsável pela adição de nitrogênio (gás inerte) ao reator. O gás tem a função de arrastar a água formada na condensação. A segunda entrada

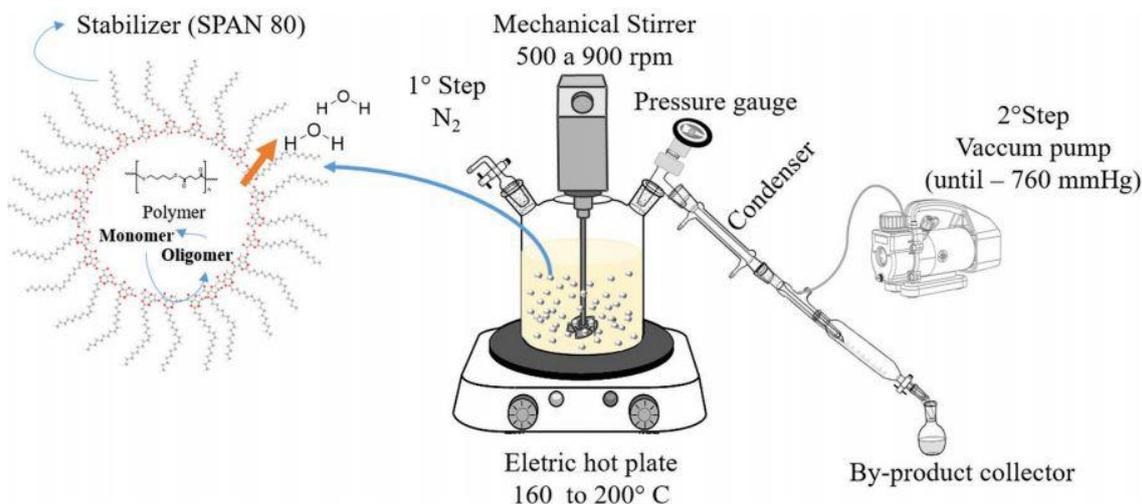


Figura 4.1: Unidade experimental do processo (DUTRA *et al.*, 2018a).

serve para suportar o impelidor e a terceira, acoplada a um condensador e a uma bomba de vácuo, corresponde à saída de nitrogênio e da água formada.

A preparação do meio se inicia com a dissolução do AS no BDO na temperatura de 130 °C. Essa temperatura é suficientemente alta para fazer a dissolução, apesar da temperatura de fusão do AS ser igual 182 °C. Essa etapa dura por volta de meia hora.

Após a dissolução completa, o óleo de soja, o agente de suspensão e o catalisador são adicionados ao meio reacional, aumentando-se a temperatura do reator para 170 °C, iniciando assim a primeira etapa da reação. Nessa etapa, a reação permanece sob fluxo constante de nitrogênio, que serve para arrastar a água formada pela reação, sem retirar o monômero mais volátil (BDO) do meio reacional. Após a formação da dispersão com a utilização de velocidade de rotação de 800 rpm, a suspensão se mantém estável durante todo o período de reação até o final do processo, com a formação do polímero.

SPAN 80® é o nome comercial do monooleato de sorbitano, um ácido graxo de cadeia longa muito utilizado em reações de polimerização inversa como estabilizante (OMIDIAN *et al.*, 2003). A estrutura do surfactante é apresentada na Figura 4.2.

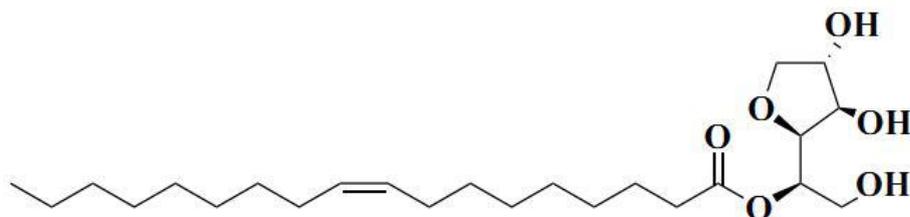


Figura 4.2: Estrutura do surfactante SPAN 80®.

As características ponderais do sistema remetem a uma proporção de 30% de

massa dos monômeros com relação ao meio de suspensão (óleo de soja), 5% de SPAN 80® com relação à massa dos monômeros e 3% da massa de catalisador com relação à massa de ácido succínico.

A segunda etapa da reação se inicia com a interrupção do suprimento de nitrogênio e aumento do vácuo do processo, chegando a um nível próximo ao vácuo absoluto<sup>1</sup>.

Após ocorrer uma decantação, o polímero é lavado com acetona para eliminação do agente de suspensão e resíduos do meio. Em seguida, o polímero é filtrado e conduzido para uma estufa de circulação, mantendo-se a temperatura desejada para secagem do produto (aproximadamente 60 °C). O material polimérico é obtido na forma de partículas com diâmetro entre 100 e 500  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 Evolução da Planta

A proposta inicial era de usar a literatura existente dos processos de polimerização e mesclar com as etapas do aparato experimental utilizado. Assim, o fluxograma inicial proposto foi aquele apresentado na Figura 4.3.

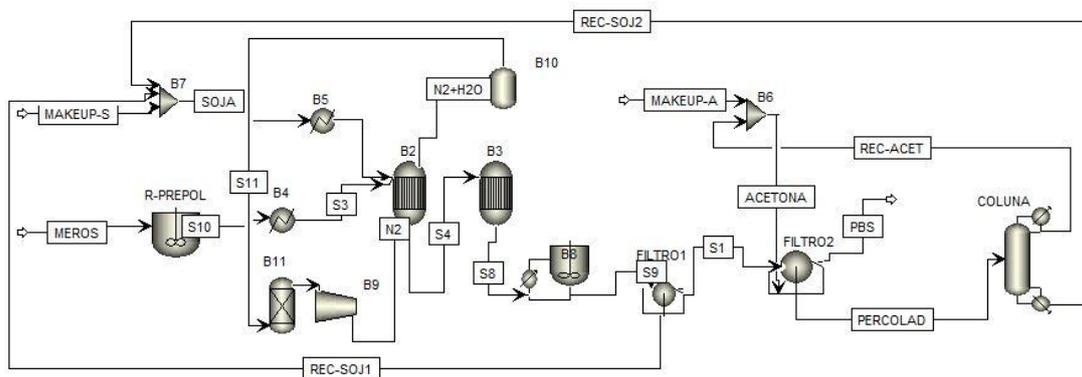


Figura 4.3: Proposta de fluxograma inicial.

Buscando a maior proximidade possível com o aparato experimental usado no laboratório, foi proposta a passagem de nitrogênio de arraste pelo primeiro reator de polimerização. Porém, essa proposição não foi utilizada devido ao fato do nitrogênio comercial ser muito caro, quando comparado ao uso do vácuo. A associação de um compressor com um grande cilindro de armazenamento e uma válvula de controle ou ainda de um sistema de geração *in situ* de  $\text{N}_2$  não se compara ao uso de uma bomba de vácuo, devido ao custo elevado da instalação do  $\text{N}_2$ . Dessa forma, não foram encontrados processos industriais de polimerização que fazem uso do nitrogênio com

<sup>1</sup>É difícil precisar o valor correto do vácuo atingido, pois o equipamento não possui sistema preciso de obtenção de dados.

essa finalidade. Portanto, foram usados para ambos os reatores bombas de vácuo para retirada da água formada no processo.

Com base no perfil experimental obtido por DUTRA (2019), foram escolhidos os tempos de residência dos reatores do processo. Considerando a produção do PBS, são: 0,5 h para o reator de pré-polimerização; 1 h para o reator 1 e 2,5 h para o reator 2, contabilizando ao todo 4 horas de reação. Esses valores são comparáveis aos tempos de reação considerados ótimos em laboratório. Já para o PGA, os tempos reacionais foram de 0,5 h para o reator 1 e 1,5 h para o reator 2 (dados experimentais ainda não publicados). Na produção do PGA não há necessidade do reator de pré-polimerização.

Para a recuperação da acetona, a coluna de destilação, retratada na Figura 4.3, também foi trocada, pois a separação é muito fácil devido à grande diferença entre os pontos de ebulição da acetona (58 °C) e do óleo de soja (inicia na faixa de 230 °C). Assim, apenas um *flash* aquecido foi utilizado na planta final.

Apesar do processo ser o mesmo, nesse trabalho optou-se por fazer a análise de duas plantas em separado, uma para o PBS e outra para o PGA, comentando sobre as diferenças que surgem ao se mudar o polímero de interesse, mesmo que sejam todos polímeros de condensação.

## 4.4 Especificações da Simulação

Antes de iniciar uma simulação, algumas premissas devem ser levadas em consideração para a obtenção de um resultado apreciável. Por exemplo, o modelo termodinâmico utilizado e as simplificações nos componentes da simulação. Sendo assim, o modelo termodinâmico considerado foi o PolyNRTL, que é uma modificação do NRTL que, segundo o simulador, se adequa melhor ao uso de polímeros. Nesse modelo, a previsão das propriedades dos polímeros é obtida de acordo com a unidade de repetição (ASPENTECH, 2015). Nesse caso, os valores para a massa molar média dos polímeros considerados foram baseados nos dados obtidos pelo procedimento experimental de DUTRA (2019).

O óleo de soja é uma mistura complexa de componentes químicos derivados da soja. Como esse óleo precisa ser adicionado à simulação, existem duas formas de fazê-lo. Na primeira, é necessário adicionar um pseudocomponente com características predeterminadas com base na literatura. Na segunda forma, é preciso reduzir a quantidade de componentes relevantes a um número que possa ser calculado pelo simulador de processos, já que a quantidade real de componentes de um material de fonte biológica chega facilmente a casa dos milhares. Foi escolhida a segunda opção, pois dessa forma é possível ter uma melhor previsão com relação às propriedades da mistura. Um pseudocomponente tem um comportamento esperado estimado

pelo simulador e suas propriedades podem ser muito distintas das encontradas no experimento.

Segundo COTTON e HOLDEN (2012), mais de 99.5% do óleo de soja é formado por ácidos graxos de cadeia longa. Dentre estes, cinco se destacam pela grande contribuição ponderal. Os ácidos graxos em questão são o linoleico, o alfa-linolênico, o oleico, o esteárico e o palmítico. A Tabela 4.2 indica a distribuição mássica dos ácidos graxos para a simplificação do óleo de soja. Todos os outros componentes presentes neste óleo contribuem com menos de 0,6% e, assim, foram desprezados. Os dados de temperatura de ebulição foram obtidos no banco de dados ASPENTECH (2018) e os percentuais de composição adquiridos em COTTON e HOLDEN (2012).

Tabela 4.2: Espécies químicas consideradas no óleo de soja.

Espécie	ID:Aspen	Fórmula	Perc. utilizado	Perc. teórico	Tebu
Linoleico	LINOL-01	$C_{18}H_{32}O_2$	53,27%	52,22%	354 °C
Alfa-linolênico	LINOL-02	$C_{18}H_{30}O_2$	7,17%	7,03%	359 °C
Oleico	OLEIC-01	$C_{18}H_{34}O_2$	23,83%	23,35%	359 °C
Esteárico	STEAR-01	$C_{18}H_{36}O_2$	4,69%	4,59%	375 °C
Palmítico	N-HEX-01	$C_{16}H_{32}O_2$	11,04%	10,82%	351 °C

Esse método trouxe uma informação interessante. Apesar do óleo de soja começar a ebulir na temperatura de 230 °C, nenhuma das espécies de maior influência na composição evapora nas pressões de processo, ainda que nas temperaturas mais elevadas. Ou seja, apesar de haver a saída de vapores provenientes do óleo pelas bombas de vácuo, esses gases representam menos de 0,5% do total em massa.

Para determinar os blocos que precisam ser completamente calculados pelo Aspen, é necessário colocar os dados de acordo com cada simulação. Para cada tamanho de planta proposta as quantidades anuais de insumos, para as plantas funcionarem 24 horas, precisam ser adicionado de forma individual em cada simulação.

## 4.5 Modelos Adicionados

O Aspen Plus<sup>®</sup>, por padrão, não tem a capacidade de trabalhar com alguns equipamentos específicos, como o caso da bomba de vácuo e dos filtros. Sendo assim, estes precisam ser adicionados à simulação. Todos os valores a seguir estão sendo apresentados para uma planta localizada no *United States Gulf Coast*, região padrão para os cálculos de viabilidade econômica de empresas (TOWLER e SINNOTT, 2008).

### 4.5.1 Bombas de Vácuo

O Aspen Plus<sup>®</sup> não tem bombas de vácuo disponíveis em seus modelos. Em algumas situações é possível utilizar um compressor comum. No entanto, de acordo com o objetivo de realizar uma análise econômica do processo, isso não foi viável. A faixa de pressão considerada, que é um vácuo de baixa intensidade, abre margem para o uso das bombas de vácuo com vedação a óleo, o que torna o custo mais baixo (HOFFMAN *et al.*, 1998).

Foi escolhido um modelo simples programado em Fortran<sup>2</sup> que substitui o equipamento, gerenciando as entradas e saídas do bloco e fazendo a análise econômica com as variáveis imputadas pelo usuário. A equação para o cálculo do preço de uma bomba de vácuo foi retirada do livro TOWLER e SINNOTT (2008):

$$Custo = \frac{CE}{CE_{index}}(a + b * Pot^n) \quad (4.1)$$

em que os parâmetros a, b e n são calculados com base nos valores de venda do equipamento no mercado; *Pot* é a potência requerida; CE é o índice de custo do equipamento para o mês considerado, valor adimensional publicado mensalmente pela revista *Chemical Engineering* para os EUA; e CE index é o valor, também adimensional, do índice de custo do equipamento do ano em que os parâmetros foram obtidos (no caso, 478.6) (TOWLER e SINNOTT, 2008).

A potência é a variável que determina o preço final da bomba de vácuo. Porém, para efetuar esse cálculo é necessário saber quais as características de projeto do equipamento que devem ser obtidas com o fabricante. Segundo BANNWARTH (2005), uma boa metodologia para o cálculo da potência de bombas de vácuo de vedação por líquido passa pelo cálculo da potência necessária para a compressão isotérmica do gás em questão, seguida da correção pela eficiência isotérmica ( $\eta_{is}$ ). Este fator de correção contabiliza todas as perdas do processo, sejam elas físicas, termodinâmicas ou fluidodinâmicas. Dessa forma, é indicada a Equação 4.2:

$$Pot = \eta_{is} \frac{0,76}{27} p_a \dot{S} \ln\left(\frac{p_e}{p_a}\right) \quad (4.2)$$

em que a potência calculada é dada em kW;  $\dot{S}$  é a capacidade de sucção da bomba de vácuo  $m^3/h$ ;  $p_a$  é a pressão de sucção em atm e  $p_e$  é a pressão de descarga da bomba de vácuo<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup>A maneira para a adição desse tipo de modelo pode ser encontrada no manual técnico, Aspen Plus User Models ASPENTECH (2015).

<sup>3</sup>Nesse caso, o valor considerado é a pressão atingida na compressão do gás, não a pressão de descarga.

A título de estimativa, os cálculos foram feitos utilizando  $\dot{S}$  fixo e igual a  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  e  $p_e/p_a$  também fixo e igual a cinco. Com esses dados, foi estimado para a planta de maior volume o valor de potência de 8,5 kW, bem abaixo dos 132kW do limite inferior do intervalo de confiabilidade da Equação 4.1. Logo, foi encontrado no mercado um equipamento que se encaixa nessas especificações procuradas (potência e capacidade de sucção), sendo que o valor encontrado foi utilizado para todos os tamanhos de planta e foram adicionados nas Tabelas 5.1 e 5.7. Obviamente, as plantas de menores tamanho terão um sistema de vácuo sobredimensionado. Porém, o montante encontrado não é relevante quando se comparar com o investimento total.

## 4.5.2 Reatores

Os blocos considerados para representar os reatores do processo foram os Ryeld. Esses são os blocos mais simples para o cálculo de um reator, bastando apenas colocar as produtividades de cada componente. Nesse tipo de bloco, não é necessário se preocupar com a cinética complexa da polimerização. Os valores de produtividade foram obtidos com base nos dados experimentais presentes em DUTRA (2019).

### Sistema de Agitação

Segundo MYERS *et al.* (2002), a utilização de chicanas aumenta consideravelmente a homogeneização de misturas contendo sólidos, como pode ser facilmente observado na Figura 4.4.

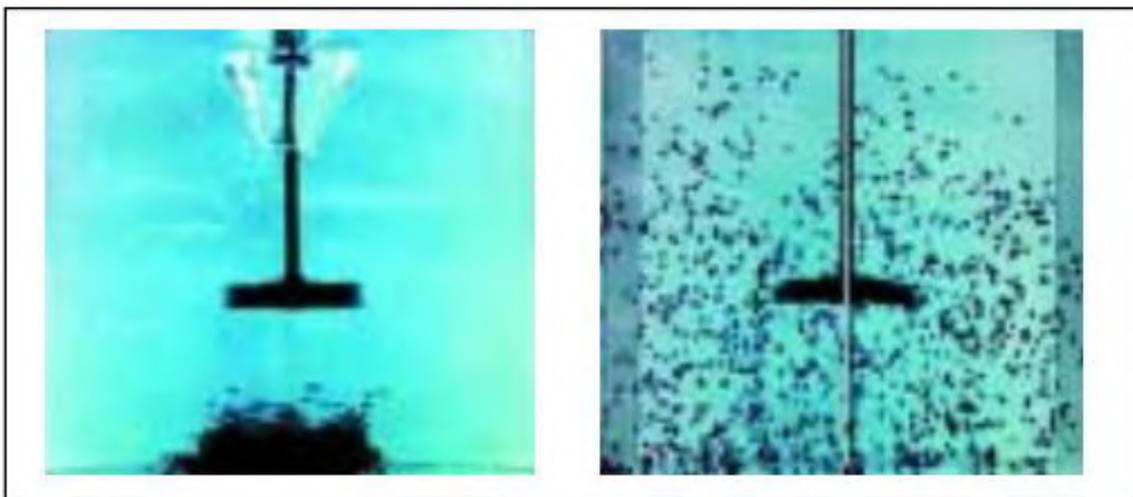


Figura 4.4: Adaptada de MYERS *et al.* (2002): na esquerda recipiente sem chicanas e na direita com chicanas.

Segundo o autor, os parâmetros eram os mesmos (quantidade de sólidos, volume útil, velocidade de rotação e tipo de impelidor). Foi apenas salientado que para atingir o mesmo valor de rotações por minuto observou-se um gasto maior de energia

no recipiente com chicanas. Dessa forma, foi escolhido trabalhar com reatores com quatro chicanas.

Obviamente, os reatores seriam agitados com impelidores. Segundo FASANO *et al.* (1994), os impelidores mais indicados para o processo são as turbinas de 6 lâminas planas. A característica principal destes é de haver um equilíbrio entre o bombeamento de líquido (movimentação efetiva) e o cisalhamento, sendo bastante indicado para líquidos imiscíveis e sólidos em suspensão. Partindo disso, foram consideradas as relações de comprimento de acordo com o *Aspen Icarus Reference Guide* ASPENTECH (2012). Assim, os impelidores contam com um diâmetro definido igual a um terço do diâmetro de cada reator.

Para o cálculo da potência requerida para a homogeneização, a referência utilizada foi a de BARBOSA (2004). Isso se deve ao fato do Aspen propor alguns parâmetros de operação que não são os mais adequados ao processo. Sem uma homogeneização de qualidade, os valores de produtividade considerados nunca seriam atingidos. Assim, a expressão utilizada para o cálculo da potência necessária foi:

$$Pot = \rho * Np * N^3 * D^5 \quad (4.3)$$

em que  $\rho$  (em  $Kg/m_3$ ) é a densidade da mistura,  $N$  é a velocidade de rotação em rps,  $D$  é o diâmetro do impelidor (em  $m$ ) e  $Np$  é o número de potência (adimensional que depende da geometria da pá e do número de Reynolds de mistura). O gráfico que contabiliza essa variação está mostrado na Figura 4.5.

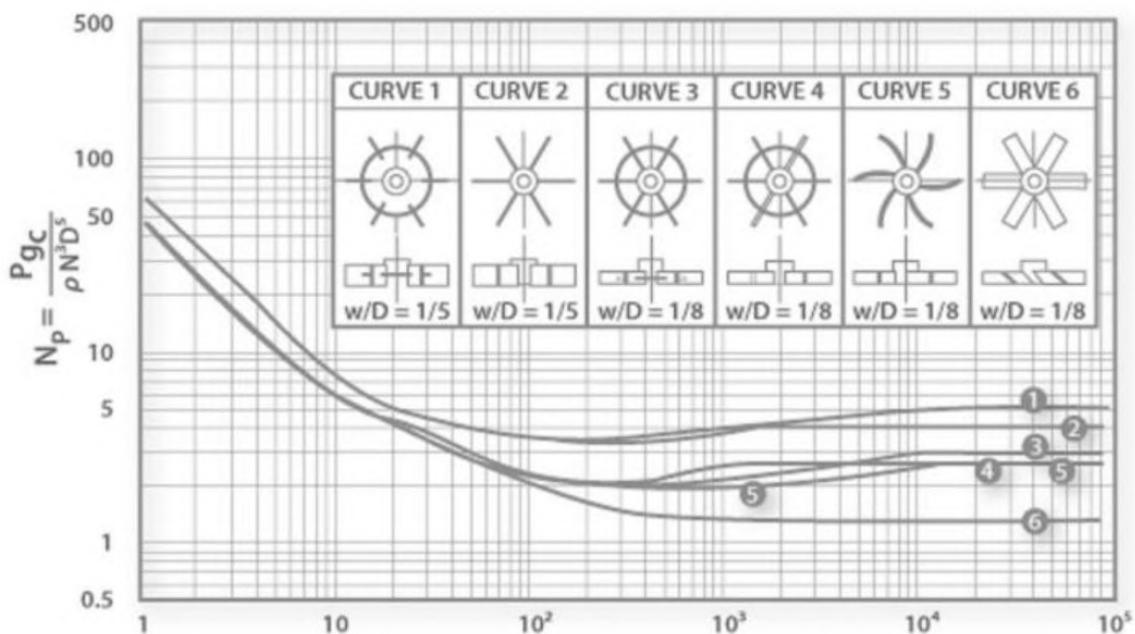


Figura 4.5: Influência do tipo de impelidor no número de potência, adaptado de (MCCABE *et al.*, 2005).

Para o uso no gráfico da Figura 4.5, o valor do número de Reynolds deve ser calculado pela Equação 4.4:

$$Re_m = \frac{\rho * N * D^2}{\mu} \quad (4.4)$$

Apesar de ser uma metodologia relativamente complexa, esses valores de potência foram calculados para verificar os valores fornecidos pelo Aspen. Porém, o simulador é mais conservador e os dados que foram gerados por ele estão sendo utilizados neste trabalho.

### **Espessura da Parede**

Para o cálculo da espessura da parede dos reatores, foi utilizada a norma técnica americana ASME (2007). É importante salientar que a metodologia de cálculo de um vaso de pressão pressurizado é bem diferente do método de cálculo de um vaso sujeito a vácuo. Por isso, foi usada a Equação 4.5, que relaciona a espessura da parede com parâmetros de projeto.

$$t = \frac{3D_o P_{ext}}{2AE} \quad (4.5)$$

em que  $D_o$  é o diâmetro do reator em  $mm$ ;  $P_{ext}$  é a pressão exterior em  $N/m^2$ ;  $A$  é um fator adimensional referente ao material de construção e  $E$  é o módulo de elasticidade do material expresso em  $N/m^2$ .

O gráfico apresentado em ASME (2007), p. 786 e 787, intitulado “FIG. G GEOMETRIC CHART FOR COMPONENTS UNDER EXTERNAL OR COMPRESSIVE LOADINGS (for All Materials)”, relaciona o fator  $A$  com a espessura, o diâmetro e a altura do reator, expondo a ferramenta necessária para a metodologia aplicada.

Nesse método, o projetista deve encontrar o valor de espessura mais indicado para o material de trabalho nas tabelas da ASME (2004). Esse valor serve como um valor inicial para achar o fator  $A$  no gráfico, calculando assim um novo valor de espessura. Porém, por se tratar de um método iterativo, foi testado apenas uma vez. Ao perceber que o simulador faz um cálculo tão conservador quanto o calculado, optou-se por utilizar o valor simulado.

Na norma técnica ASME (2007) explica-se que a estrutura desse tipo de vaso de pressão deve ser reforçada com anéis de reforço.

### 4.5.3 Sedimentador

O sedimentador é o equipamento responsável por dar ao polímero o aspecto almejado de microesferas. Sem ele, o resfriamento do polímero faria com que as partículas se agregassem na sua re-solidificação. O equipamento necessário é um sedimentador que lentamente diminui a agitação das partículas e em concomitância diminui a temperatura do meio.

Infelizmente, não existe nenhum bloco disponível no Aspen Plus com tal capacidade. Porém, o cristalizador do tipo Oslo tem o básico para ser considerado como uma estimativa inicial para esse vaso de processo. Esse tipo de equipamento tem como característica a redução ou aumento da temperatura de processo com auxílio de um trocador de calor acoplado. Além disso, pode ser feito o uso de alta rotação. Portanto, foi preferível utilizar esse bloco pronto para as análises a seguir ao invés de projetar um equipamento pouco usual, que seria de confiabilidade questionável. Um esquema genérico desse equipamento está apresentado na Figura 4.6.

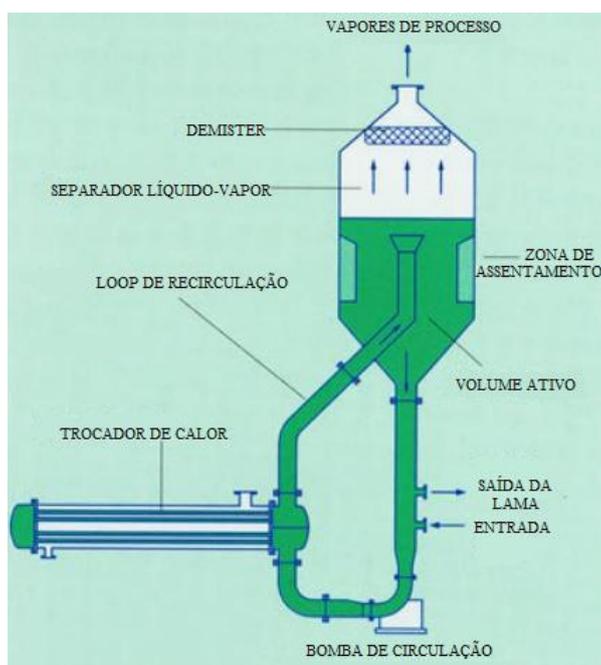


Figura 4.6: Esquema de funcionamento de um cristalizador do tipo Oslo, obtido em [www.sinasazeh.ir/en/procurement/equipment-procurement/process-equipment/crystallizer/oslo-crystallizer](http://www.sinasazeh.ir/en/procurement/equipment-procurement/process-equipment/crystallizer/oslo-crystallizer)

### 4.5.4 Filtros

Para a proposta de condução do processo de forma contínua, o filtro mais adequado é o filtro de tambor rotativo a vácuo. As especificações dos filtros foram calculadas de acordo com TOWLER e SINNOTT (2008), e possui uma equação

geral para o custo da seguinte forma:

$$Custo = \frac{CE}{CEindex}(a + b * A^n) \quad (4.6)$$

A Equação 4.6 tem o mesmo formato da Equação 4.1. As mudanças são apenas nos valores das constantes  $CE$ ,  $CEindex$ ,  $a$ ,  $b$  e  $n$ , e a variável de projeto, que no caso é a área de filtração ( $A$  em  $m^2$ ). A fórmula necessária para o cálculo da área de filtração é dada pela Equação 4.7, que é a equação fundamental da filtração integrada (MCCABE *et al.*, 2005).

$$t = \frac{\mu\alpha c_s}{2A^2(-\Delta P)}V^2 + \frac{\mu R_m}{A(-\Delta P)}V \quad (4.7)$$

em que  $\mu$  é a viscosidade do meio ( $Pa.s$ );  $\alpha$  é a resistência específica da torta, dada em  $m/Kg$ ;  $c_s$  é uma espécie de densidade de sólidos, que é definida pela quantidade de sólido em Kg dividida pelo volume do filtrado em  $m^3$ ;  $(-\Delta P)$  é queda de pressão do fluido através da torta ( $N/m^2$ );  $V$  é o volume da torta em  $m^3$  e o  $R_m$  que é a resistência do meio filtrante ( $1/m$ ) (MCCABE *et al.*, 2005).

Porém, os fatores  $\alpha$ ,  $R_m$  e  $c_s$  precisam ser calculados de acordo com o processo e isso não foi possível calcular em laboratório, pois a planta elaborada não é física, e sim virtual. Portanto, valores de referência foram escolhidos de acordo com a literatura.

Existem poucos tamanhos de filtros disponíveis no mercado. Assim, os cálculos de preço foram realizados com 1  $m^2$  para os sistemas de 2 kilotoneladas; 3  $m^2$  para os sistemas de 10 kilotoneladas e 10  $m^2$  para os sistemas de 50 kilotoneladas. Portanto, dessa vez foi necessário fazer uma pequena extrapolação, pois o valor inferior do intervalo de confiança é 10  $m^2$  de área de filtração. Assim, o valor foi calculado com base na metodologia citada nessa seção e comparada com os valores praticados pelo mercado.

#### 4.5.5 *Flash*

Os cálculos para o *flash* foram realizados de acordo com o bloco padrão do Aspen Plus, do tipo pressão e temperatura, mais comumente chamado de *flash* PT. O nível de pressão considerado foi o ambiente (1 atm). Já a temperatura foi obtida com a otimização do custo de aquisição dos insumos considerados. Para realizar tal tarefa, foi utilizada a própria ferramenta *Model Analyse (Optimization)* presente no simulador de processos.

A função a ser minimizada foi a Equação 4.8, em que o custo tem a unidade de

\$/h, vazões são representadas em Kg/h e o preço é dado em \$/Kg.

$$Custo = VazãoLíquida_{acetona} * Preço_{acetona} + VazãoVapor_{óleo} * Preço_{óleo} \quad (4.8)$$

No *flash* em questão, a acetona, por ser mais volátil, sai como vapor enquanto o óleo permanece líquido. Portanto, a acetona que sai do equipamento como líquido e o óleo que sai como vapor são considerados perdas do processo. O valor de temperatura encontrado pelo simulador foi 129,247°C.

## 4.6 Avaliação Econômica

Após a conciliação das correntes, é necessário usar a ferramenta chamada *Aspen Process Economics Analyzer* (APEA) para iniciar os cálculos econômicos. No momento da inicialização desse recurso, o Aspen Plus faz algumas considerações e já entrega um resultado bruto, cabendo ao usuário refinar as considerações para ter resultados mais apreciáveis.

A primeira modificação que deve ser feita diz respeito ao tempo de residência dos reatores. Como já foi comentado na Seção 4.3, os tempos de residência foram definidos de acordo com a cinética do processo e devem ser adicionados à análise de custo. Por padrão, o Aspen utiliza o valor de cinco minutos, sendo necessário substituir os valores correspondentes para cada reator. Para isso, foi escolhida a ferramenta *Interactive Sizing* do referido *software*. Assim, é possível estimar a geometria mais utilizada para os reatores do processo.

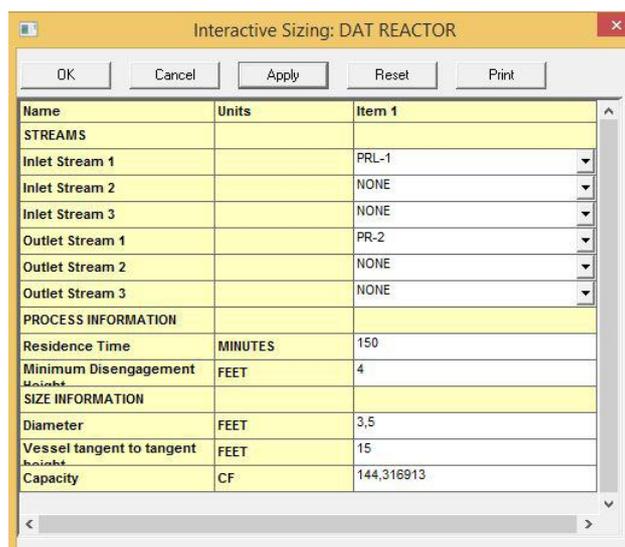


Figura 4.7: Método de cálculo das dimensões dos reatores através do *Interactive Sizing* para o Reator 2 da planta de 2 Kt de PBS.

Também deve ser adicionado para o APEA o tipo de impelidor que, como falado na Subseção 4.5.2, é uma turbina de 6 pás representada na referência do Aspen como "T6FB". O próprio simulador indica um valor para a relação entre o diâmetro das pás e o diâmetro de cada um dos reatores, tendo portanto o valor de 1/3. Depois disso, a velocidade de rotação dos impelidores e a quantidade deles por reator também devem ser adicionados.

Assim como citado nas seções anteriores, o programa não executa todas as rotinas computacionais por padrão. Portanto, a finalização da avaliação econômica deve ser dada em um *software* externo como o Microsoft Excel<sup>®</sup>.

Após o simulador de processos retornar a previsão de preços de um tamanho de planta, um arquivo no Excel é aberto, variando as quantidades mássicas por hora dos insumos do processo. Para cada planta avaliada, 3 níveis de processamento foram propostos, com um fator de 5 vezes entre cada tamanho. Sendo assim, foram feitos os fluxos de caixa para as plantas de 2, 10 e de 50 Kt/ano.

O capital total investido na empresa foi considerado como a soma entre o CAPEX (gasto com bens de capital), o OPEX (gasto com despesas operacionais) e o capital de giro (montante considerado para necessidades de liquidez da empresa) de um ano. Assim, para fazer o fluxo de caixa do investimento, o valor do ROIC foi considerado igual a 10% e uma inflação de 2% ao ano. O fluxo de caixa do projeto foi calculado de forma que o preço do produto vendido seja o necessário para remunerar em 10% ao ano o investimento inicial.

## 4.7 Análises de sensibilidade

A análise de sensibilidade para os parâmetros de simulação foram feitas com base nas ferramentas *Model Analyse (Sensitivity)* disponíveis no simulador. Nele, uma das grandezas é variada de acordo com a necessidade do usuário, parâmetro que se deseja avaliar. Esses resultados serão apresentados nas Seções 5.2.1 e 5.3.1.

A análise de sensibilidade quanto ao preço do polímero precisa ser executada no Excel<sup>®</sup>, visto que algumas informações foram obtidas de forma não integrada ao simulador. Nesse tipo de estudo, é analisada a variação do custo de produção/venda do polímero com a variação dos preços dos insumos de produção.

## 4.8 Método de Purificação dos Produtos

Nos testes conduzidos por esse trabalho, foram usados os surfactantes e solventes mais utilizados e de baixo custo. Assim, foram feitos experimentos com etanol, o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (conhecido como SDS) e o surfactante catiônico brometo de cetrimônio (conhecido como C-TAB). Esses testes foram os

únicos realizados em bancada por esse trabalho, a condução dos experimentos foi inspirada no procedimento experimental usado por CHARIN *et al.* (2015).

#### 4.8.1 Materiais e Vidrarias

Os elementos testados e as vidrarias necessárias para realização dos testes em questão estão listados a seguir:

- Acetona fornecida pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil), para agir como o branco do processo;
- Etanol com 99,8% de pureza mínima, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil);
- Dodecil sulfato de sódio, usado em solução aquosa na CMC<sup>4</sup>, fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99%;
- Brometo de cetrimônio, usado em solução aquosa na CMC, com pureza mínima de 99%, fornecido pela Merck Millipore (São Paulo, Brasil);
- 4 béqueres de 300 mL;
- Balança de precisão (BEL Equipamentos Analíticos Ltda., São Paulo, Brasil, modelo: U210A) ;
- Kitassato de 1 L;
- Funil de Büchner;
- Papel de filtro;
- Bomba de vácuo (RV8, Edwards Vacuum, Crawley, UK);
- Estufa de circulação (Quimis, São Paulo Brasil, modelo Q317M-72).

#### 4.8.2 Procedimento da Lavagem

Nos experimentos conduzidos, foram utilizados 4 béqueres de 300 mL para realizar a lavagem de 100 gramas de PBS com resíduos de óleo. A lavagem de cada béquer foi realizada com 100 mL de um dos agentes testados (acetona, etanol, SDS ou CTAB). Estes foram dispersos no meio com o agente durante aproximadamente dez minutos e em seguida filtrados. O excesso dos respectivos agentes foi retirado com água destilada. Ao final, as amostras foram secas em estufas de circulação durante 24 horas.

---

<sup>4</sup>CMC é a abreviação de concentração micelar crítica, muito utilizada quando se trabalha com surfactantes.

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1 Experimentos para Purificação

A primeira seção deste capítulo visa a mostrar os resultados obtidos nos testes conduzidos para propor um processo de purificação alternativo ao utilizado por DUTRA (2019), com os candidatos para a substituição da acetona.

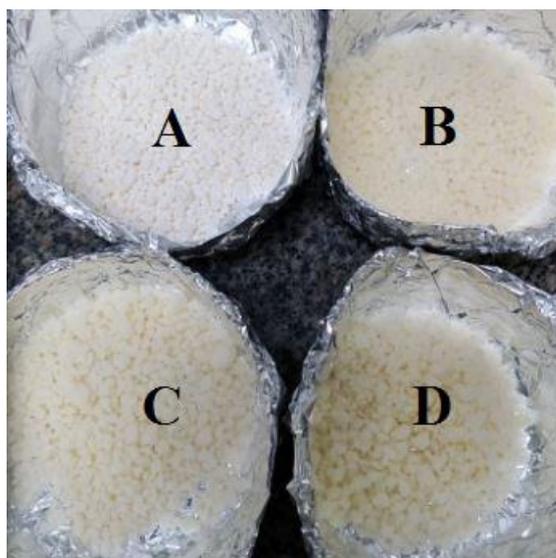


Figura 5.1: Lavagem do PBS com os diferentes candidatos a purificador, sendo (A), Acetona; (B), Etanol; (C), solução aquosa de SDS e (D), solução aquosa de C-TAB.

Na Figura 5.1, é possível perceber que o polímero A, sendo lavado com a acetona apresentou aspecto opaco, caracterizando que o óleo da superfície foi retirado com eficiência. Em contrapartida, os polímeros tratados com as soluções contendo etanol, SDS e C-TAB apresentaram a superfície com aspecto oleoso, mostrando que com as quantidades utilizadas não foi possível obter a remoção eficiente do óleo da superfície.

Além da acetona, dentre as outras substâncias testadas, o etanol foi a que resultou na melhor purificação, mas ainda assim insuficiente. Apesar da toxicidade

da acetona, boa parte dela é recuperada no processo. Como a quantidade utilizada apresenta menor custo, o estudo de simulação realizado neste projeto considerou apenas a acetona como agente de purificação das partículas produzidas.

De acordo com o resultado experimental obtido, a acetona age desestabilizando a interação entre a superfície do polímero formado e os componentes do óleo de soja. Portanto, uma estratégia utilizando outros tensoativos também não deve gerar bons resultados. Um exemplo que poderia ser testado é o EcoCleaning Diluent 300 da empresa Clarus Technology, que além de substituir a acetona como solvente ainda segue as NR-15, 16 e 20<sup>1</sup>. Uma outra possibilidade seria utilizar o isopropanol, que tem características próximas da acetona, preço mais baixo e é menos tóxico. Segundo GALVÃO *et al.* (2013), a partir de 25 °C o isopropanol é completamente solúvel em óleo de soja e provavelmente serviria como substituto para a lavagem do polímero formado.

## 5.2 Planta Final de PBS

A metodologia utilizada para chegar na planta final se iniciou com a exploração detalhada do processo experimental desenvolvido por DUTRA (2019) e explicado na Seção 4.2 e a comparação com os processos industriais já existentes, visando à posterior seleção das operações unitárias mais similares ao procedimento. A planta sugerida para o processo está apresentada na Figura 5.2.

O processo se inicia com o aquecimento dos monômeros no trocador de calor 1 (TC-1), elevando a temperatura a 130 °C. A saída desse aquecedor passa para o reator de pré-polimerização (RPRE-POL). Os monômeros aquecidos ficam em contato em média por 30 minutos (que é o valor do tempo de residência desse equipamento) até que todo o ácido succínico seja dissolvido. A saída do reator de pré-polimerização entra no trocador de calor 3 (TC-3), onde a temperatura do processo é levada a 170 °C e encontra-se adequada para a condução da polimerização..

O aquecimento do óleo ocorre no trocador de calor 2 (TC-2), que leva a temperatura da corrente para 170 °C. Assim, o óleo aquecido se junta com a saída do TC-3 para entrar no reator de polimerização 1 (RPOL-1). Assim como no RPRE-POL, os reagentes ficam sob forte agitação e durante, 90 minutos de operação (novamente correspondendo ao tempo de residência do reator), sob a influência de um vácuo de 0,6 atm. A fase de vapor composta prioritariamente pela água gerada no processo forma a corrente H2O-V-1, enquanto que a fase líquida forma a corrente PRL-1, que tem destino o reator de polimerização 2 (RPOL-2).

No RPOL-2, os reagentes ficam em média 150 minutos, sob a ação de um vácuo

---

<sup>1</sup>Essas normas técnicas brasileiras dizem respeito a não ser insalubre no caso da NR-15 e não ser inflamável para a NR-16 e NR-20.

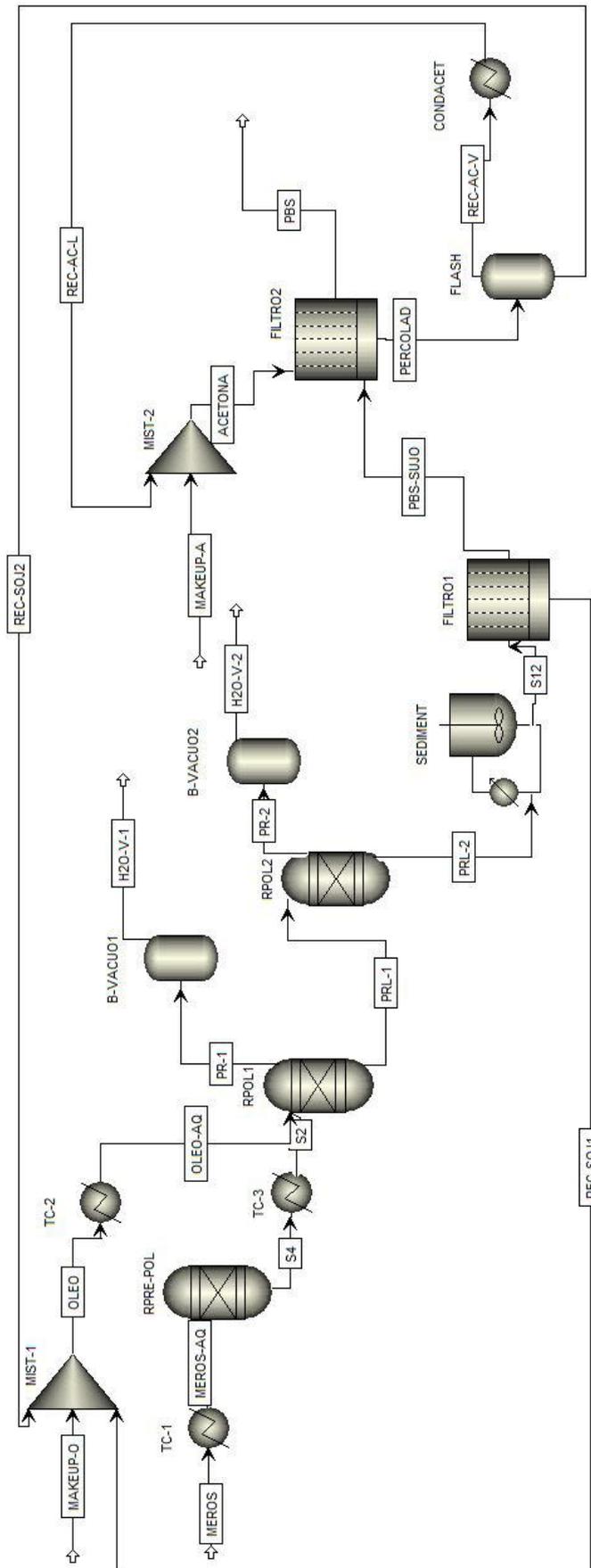


Figura 5.2: Fluxograma final para o processo de policondensação em suspensão do PBS avaliado no presente trabalho.

de 0,15 atm. A fase de vapor é composta prioritariamente pela água formada no processo, formando a corrente H<sub>2</sub>O-V-2. A fase líquida forma a corrente PRL-2, que tem como destino o sedimentador do processo. Esse equipamento é emblemático para o processo, pois na temperatura de reação (170 °C) o polímero formado encontra-se fluido (PBS e PGA têm temperaturas de fusão próximas de 115 °C e 230 °C, respectivamente) e o resfriamento deve ser conduzido sob agitação em concomitância com a diminuição da temperatura. Caso contrário, as partículas se agregariam, levando a um produto inadequado.

Após a saída do sedimentador, as partículas são filtradas no Filtro 1. Esse equipamento tem a função de retirar boa parte do óleo presente no processo e enviá-lo ao Misturador 1 (MIST-1). A corrente com o polímero oleoso (PBS-SUJO), vai então para o Filtro 2, onde, após lavagem com acetona, é possível obter o produto de interesse na torta do filtro, bastando apenas evaporar a acetona que fica retida no polímero molhado.

O percolado do Filtro 2 possui um resíduo de óleo e uma grande quantidade de acetona de lavagem, que precisam ser separados em um vaso de *Flash*: a fase líquida desse equipamento é rica em óleo e volta para o misturador 1, enquanto a fase de vapor é rica em acetona. Após passar por uma condensação, no condensador de acetona (CONDACET), a acetona entra no misturador 2 (MIST-2) para que a sua capacidade de limpeza seja reaproveitada.

### 5.2.1 Testes de Conformidade

Definido o projeto da planta industrial, foi preciso adicionar a mesma no simulador de processos escolhido, Aspen Plus®. Os modelos que melhor se adequavam a essa planta proposta foram utilizados, dando origem à planta simulada. Alguns equipamentos não apresentam representação adequada ou não designam o seu papel de forma satisfatória na simulação, como no caso das bombas de vácuo e dos filtros. Dessa forma, foi necessário programá-los em Fortran, que é a linguagem de programação com a melhor integração com simulador de processos em questão (ASPENTECH, 2015).

Alguns testes foram realizados para verificar as informações fornecidas pelo simulador, como o uso de equações de resistência dos materiais para o cálculo da espessura do casco dos reatores, já explicitado na Seção 4.5.2. Além deste, testes para avaliar a efetividade do vácuo nos reatores de polimerização também foram conduzidos, com o objetivo de saber se os níveis pressão propostos seriam adequados aos serviços necessários.

Para o primeiro teste, era necessário saber se a retirada de BDO iria ser significativa na faixa de pressão considerada (0,6 atm). Essa suspeita se deve ao fato

da temperatura de ebulição do BDO ser a menor dentre os reagentes presentes na produção do PBS. Caso nesse valor de pressão o percentual de BDO na fase de vapor fosse muito alto, um novo valor de pressão para o primeiro reator deveria ser proposto.

Nesse teste, o meio reacional presente no reator de polimerização 1 foi submetido a várias possíveis pressões. As avaliações da distribuição entre fase líquida e de vapor para o BDO estão presentes na Figura 5.3.

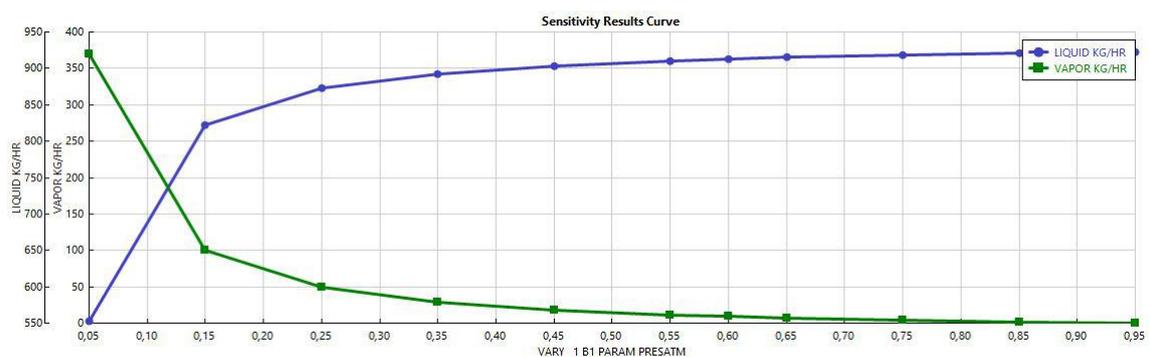


Figura 5.3: Análise de sensibilidade da pressão para o BDO inicial no PBS.

Como é possível ver na Figura 5.3, a quantidade de BDO que iria para a fase de vapor em equilíbrio na pressão de 0,6 atm é pouco relevante (menor que 5%) e, assim, esse nível pode ser utilizado como padrão para o primeiro reator. No segundo reator, o BDO possivelmente presente é aquele que não foi reagido no primeiro e, portanto, não carece de nova avaliação de sensibilidade à pressão nas condições do reator 2.

Para o segundo teste, o objetivo era verificar se a pressão considerada no processo retira mais de 50% da água residual teórica<sup>2</sup> pela ação da bomba de vácuo. O valor de vácuo necessário foi próximo de 0,5 atm. Logo, o valor de 0,15 atm é adequado para a operação.

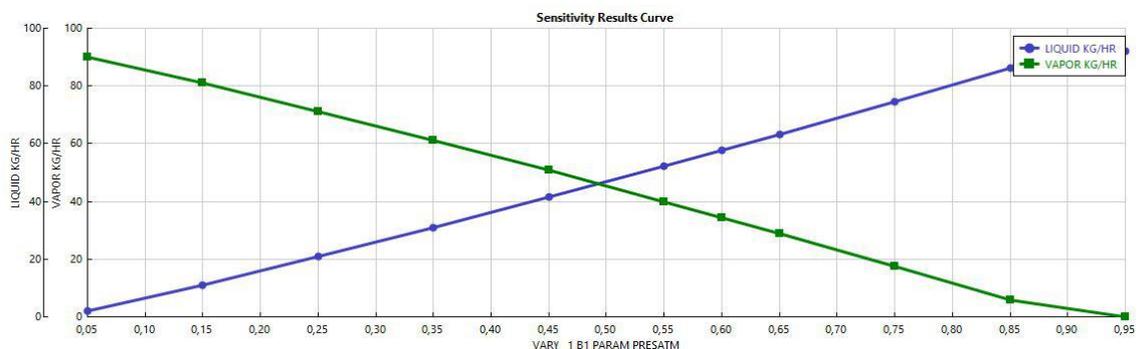


Figura 5.4: Análise de sensibilidade da pressão para a água formada no PBS.

<sup>2</sup>Água que continua presente no reator 2 mesmo no fim do processo, obtido com base nos dados experimentais de (DUTRA, 2019).

Com a devida confiança nos modelos implementados, foi possível dar início à avaliação econômica do processo. O Aspen, por padrão, faz boas suposições para as variáveis de projeto (com base nos dados de mercado existentes), bastando apenas ao usuário adicionar algumas especificações que são necessárias, como o caso do material dos reatores, características do sistema de agitação, bem como as características do sistema de aquecimento dos mesmos. Entretanto, para os blocos programados em Fortran, esse método não é possível. Sendo assim, os cálculos econômicos das bombas de vácuo e dos filtros foram realizados com base nas equações presentes em TOWLER e SINNOTT (2008), assim como explicado na metodologia descrita neste trabalho.

## 5.2.2 Análise de Viabilidade

Foram considerados para as análises 3 níveis de plantas, com 2, 10 e 50 kilotoneladas/ano (que correspondem respectivamente a aproximadamente 2%, 10% e 50% da atual produção mundial de PBS, segundo o EUROPEAN-BIOPLASTICS (2019)). Dessa forma, seguindo a metodologia indicada, foi possível construir a Tabela 5.1, referente aos custos dos equipamentos considerados.

Tabela 5.1: Custo e variáveis de projeto dos equipamentos estimados pelo Aspen para a planta de PBS.

TAG	2 kton		10 kton		50 kton	
	Custo	VP <sup>3</sup>	Custo	VP	Custo	VP
TC-1	\$54.500	0,19 $m^2$	\$55.500	0,97 $m^2$	\$64.200	4,86 $m^2$
TC-2	\$63.000	1,47 $m^2$	\$65.000	7,34 $m^2$	\$82.200	36,62 $m^2$
TC-3	\$54.600	0,23 $m^2$	\$55.600	1,14 $m^2$	\$64.800	5,68 $m^2$
RPRE-POL	\$214.300	0,40 $m^3$	\$263.500	1,53 $m^3$	\$272.800	5,51 $m^3$
RPOL1	\$273.600	2,70 $m^3$	\$424.200	13,45 $m^3$	\$831.600	56,74 $m^3$
RPOL2	\$297.300	4,08 $m^3$	\$453.700	18,01 $m^3$	\$1.024.800	80,06 $m^3$
B-VACUO1	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5 kW
B-VACUO2	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5 kW
SEDIMENT	\$153.100	0,27 $m^3$	\$399.100	1,37 $m^3$	\$1.037.500	6,84 $m^3$
FILTRO1	\$14.480	1 $m^2$	\$43.257	3 $m^2$	\$87.845	10 $m^2$
FILTRO2	\$14.480	1 $m^2$	\$43.257	3 $m^2$	\$87.845	10 $m^2$
FLASH	\$114.700	2,40 $m^3$	\$114.700	2,40 $m^3$	\$114.700	2,40 $m^3$
CONDACET	\$58.300	1,92 $m^2$	\$60.900	9,62 $m^2$	\$86.500	54,11 $m^2$
TOTAL	\$1.322.359		\$1.988.715		\$3.764.791	

Como é possível observar, o custo total dos equipamentos varia muito pouco com o aumento da capacidade de produção, sendo que a multiplicação de 5 ve-

<sup>3</sup>VP é a abreviação de variável de projeto

zes da capacidade de produção anual não alcança o dobro do custo. Esses valores para os equipamentos são referentes aos custos de aquisição, transporte, instalação, instrumentação básica, fundação estrutural (se necessária) e revestimento dos equipamentos.

Os trocadores de calor são referenciados com base na área de troca térmica. Esses equipamentos foram projetados como casco-tubo do tipo BEM<sup>4</sup>, mas nada impede que outros tipos fossem utilizados, como trocadores de placas. Além disso, é importante salientar que alguns dos trocadores propostos pelo simulador violam o limite inferior de área de troca térmica utilizada para cálculo de preço, assim, provavelmente, os valores efetivamente praticados pelo mercado são menores que o exposto na tabela 5.1.

Para as bombas de vácuo foram considerados os níveis de potência tratados na Seção 4.5.1. De forma similar, para os filtros foi usada a área de filtração, como descrito na Seção 4.5.4. Para os demais equipamentos a variável de projeto é o volume.

Os fluxos de caixa completos estão apresentados no Apêndice A. Assim como já comentado na Seção 3.6.2, foi buscado um ROIC de 10% ao ano, considerando uma inflação de 2% ao ano e impostos de 31,85%<sup>5</sup> do EBITDA<sup>6</sup>. Para efeito de simplificação de cálculo a depreciação foi total do investimento realizado, dividida em 10 períodos e considerada constante, mas foram representados nos apêndices, apenas sete desses dez períodos. As informações mais importantes foram compiladas na Tabela 5.2 e serão discutidas a seguir.

Tabela 5.2: Custos e indicadores principais para o processo de produção do PBS.

<b>Planta</b>	<b>2K</b>	<b>10K</b>	<b>50K</b>
Investimento	\$4.256.523	\$5.666.283	\$8.255.000
Capital de giro/ano	\$7.795.789	\$32.036.588	\$151.633.857
Utilidades/ano	\$90.430	\$224.204	\$773.929
Custo de produção/kg	\$3,85	\$3,22	\$3,09
Preço de venda/kg	\$4,74	\$3,79	\$3,56
MP/Investimento	45,70%	72,75%	85,15%
TIR	55,00%	69,00%	199,32%
VPL	\$13.008.447	\$19.648.062	\$99.555.217
Payback	48,59 meses	41,63 meses	30,08 meses

Na mesma aplicação do *software* que gerou os preços dos equipamentos, é possível obter o valor dos custos de implementação das plantas que são estimados na faixa

<sup>4</sup>Seguindo a norma técnica TEMA (1999)

<sup>5</sup>O valor de 31,85% foi utilizada com base na tributação básica americana, sendo 21% de IRPJ e 15% de tributação de dividendos (essa alíquota varia de 0% à 37%), (CONGRESS, 2019).

<sup>6</sup>A sigla EBITDA é a abreviação de lucro antes dos juros, impostos, depreciação e amortização, em português também pode ser chamada de LAJIDA.

entre \$4,25-\$8,25 Mi, valores que são sensivelmente maiores que os referentes aos equipamentos do processo. Os custos complementares a esse valor são referentes à caldeira, tubulações, bombas, estruturas físicas, estimativas com mão de obra, instalações elétricas, entre outros.

O consumo de utilidades anual das plantas está compreendido na faixa entre \$90 e \$775 mil. Enquanto que o preço de venda estimado por quilo pertence ao intervalo de \$4,74 e \$3,56. A efeito de comparação o PBS produzido por derivados fósseis tem um preço médio de \$3 por quilo. É interessante notar o quanto o efeito de escala faz com que o preço de venda e de produção baixem, fazendo com que um processo inovador chegue a competir em preço com os produtos comuns.

Apesar de serem visivelmente mais caros que o comum (aproximadamente \$ 3,00), o PBS produzido por esse processo tem uma vantagem muito interessante para o seu uso no setor de microesferas. O processo de produção pode gerar diferentes diâmetros de partículas, que variam de acordo com a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão.

Também é fácil ver que o preço final é altamente dependente do preço das matérias primas (que hoje estão cotados em aproximadamente 2,09 \$/Kg), sendo que para as plantas consideradas o valores compõem o intervalo 45,7% a 85,2% referenciados ao investimento inicial despendido. Nas condições da análise, o *payback* dessas plantas se daria entre 49 e 30 meses.

Notoriamente, a planta de maior escala tem os melhores indicadores. A diferença apresentada alcança uma proporção desmedida, economizando-se em todos os aspectos. Mas, como comentado acima, ela corresponderia a aproximadamente 50% de toda a produção mundial, tornando este investimento muito arriscado.

Os indicadores econômicos de todas as plantas estão em níveis bem atrativos, quando comparados com projetos de outras áreas. Devido aos atributos da indústria química, há uma forte influência do custo da matéria prima que distorce os indicadores, tornando-os mais positivos. Caso a TIR, o VPL e o *payback* fossem comuns, não haveria muita margem de atratividade para esse tipo de projeto mais arriscado. Além disso, o *payback* é calculado sobre o investimento realizado e não sobre todo o capital investido (considera-se aqui o capital de giro).

### 5.2.3 Análises de Sensibilidade

A análise de sensibilidade é um recurso importante para mitigar os riscos de um investimento. Por meio dela, é possível antever quais são os preços que mais influenciam na composição do lucro líquido do empreendimento.

Um gestor de um processo produtivo que seja fortemente correlacionado ao petróleo deve saber qual o nível de dependência dos seus produtos a este insumo,

visto que o nível de oscilação do preço do petróleo é relativamente alto. Nesse caso, se o petróleo sobe 10%, é necessário o produtor identificar quanto deve aumentar o preço de venda para continuar com a mesma margem de lucro.

Como explicado na Seção 5.2, a maioria dos insumos é recuperada no processo. Assim, estimativas para o consumo anual se fazem necessárias. Para efetuar o cálculo do consumo irrecuperável de óleo de soja, acetona, catalisador ou SPAN 80, foi usado o valor do *make-up* do respectivo insumo, multiplicado pelo tempo total de operação no ano e, somado com à corrente recuperada, vezes o tempo de produção do polímero de 5 horas para o PBS e de 3 horas para o PGA.

$$Consumo = C_{Make-Up} * t_{op} + C_{Rec} * t_{prod} \quad (5.1)$$

Utilizando a Equação 5.1, foi possível estimar tanto o volume quanto o custo dos insumos utilizados no processo. Dessa forma, foi criada a Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Custos dos insumos necessários para a produção do PBS.

Insumo	Preço/quilo	Ton/ano	Gasto em \$
Monômeros	\$2,09	63953,4	\$133.662.012
Acetona	\$1,00	536,07	\$536.070
Óleo	\$0,60	102,52	\$61.512
Span 80	\$1,88	159,9	\$300.580
$Sb_2O_3$	\$5,00	54,4	\$272.039

Assim, o consumo irrecuperável de acetona da planta é de aproximadamente 536,07 ton por ano para a planta de 50 Kt, e, portanto, modificações de apenas 10% (para mais ou para menos) no preço do solvente não são relevantes para a modificação efetiva no preço de produção (< \$0,01).

Já para o óleo de soja, o consumo é de 102,52 ton de óleo de soja a um preço de aquisição de \$600 por tonelada. Modificações de 10% no preço do óleo (\$60 por tonelada) são ainda menos relevantes que a acetona. É importante salientar que para fins de simplificação dos cálculos não foram considerada a degradação do óleo de soja.

Assim como o óleo, o catalisador e o surfactante também são pouco relevantes. Aumentos da ordem de 100% não fariam diferença apreciável no custo de produção do polímero, como pode ser observado na Tabela 5.4.

Na análise de sensibilidade do preço de venda, elevou-se o preço dos monômeros em 10% (2,30 \$/Kg). Assim, o custo aumentou, em ordem crescente de volume, em 7,17%; 8,97% e 4,49%, chegando aos valores de 5,08; 4,13 e 3,72\$/Kg, respectivamente. Provavelmente, o simulador de processos considera a faixa de operação da

Tabela 5.4: Análise de sensibilidade para o preço de venda projetado do PBS.

Insumo	Preço/quilo	2K	10K	50K
Monômeros	\$2,30	\$5,08	\$4,13	\$3,72
Acetona	\$2,00	\$4,76	\$3,80	\$3,57
Óleo	\$1,20	\$4,74	\$3,79	\$3,56
Span 80	\$3,76	\$4,75	\$3,79	\$3,56
$Sb_2O_3$	\$10,00	\$4,75	\$3,79	\$3,56

planta de 10 Kt mais eficiente com relação aos custos fixos (salários, aluguel, contas de consumo da parte fria, etc); portanto, essa planta é mais sensível ao preço dos monômeros. Constatou-se um resultado similar na avaliação do custo dos trocadores de calor (como mostrado na Tabela 5.1), ao identificar um aumento percentual do custo de aquisição desse equipamento da planta de 2 para a de 10 Kt, sendo bem menor que o aumento de custo de 10 para 50 Kt.

Assim como os insumos (exceto os monômeros), a energia elétrica, o gás natural (combustível das caldeiras) e a água de resfriamento, também exercem pouca influência sobre o preço final do produto. Adicioná-los na análise seria pouco construtivo.

Já para os equipamentos, apenas na planta de 2 Kt, o preço de venda aumentaria para \$4,76 (uma diferença de \$0,02). No caso das plantas de 10 Kt e de 50 Kt o preço muda apenas na segunda casa decimal.

Com o objetivo de se avaliar a influência da em torno do preço de venda médio do PBS praticado pelo mercado, foi atribuído prêmios de risco com intervalo de 5%. Assim, gerou-se a Figura 5.5.

É interessante observar que a inclinação da curva do lucro líquido muda quando o projeto começa a ter superávit. Isso ocorre devido a influência da alíquota do imposto de renda que começa a ser cobrado.

## 5.2.4 Pegada de Carbono

Considerando que o objetivo do projeto é ter uma visão mais sustentável dos plásticos, é necessário realizar uma análise de impacto de carbono. O conceito de biodegradabilidade tem sido altamente difundindo na sociedade; contudo, em muitos momentos de forma equivocada. É importante analisar o material produzido. No caso do PBS estudado no trabalho, DUTRA *et al.* (2019) avaliou a degradação em diversos meios aquosos, inclusive meio marinho, apresentando o tempo de degradação para partículas de 100  $\mu\text{m}$  em menos de um ano. Além do material, também é fundamental avaliar se o processo de produção deste material é sustentável.

Assim, apesar de não ser o foco principal do presente trabalho, a parte da análise

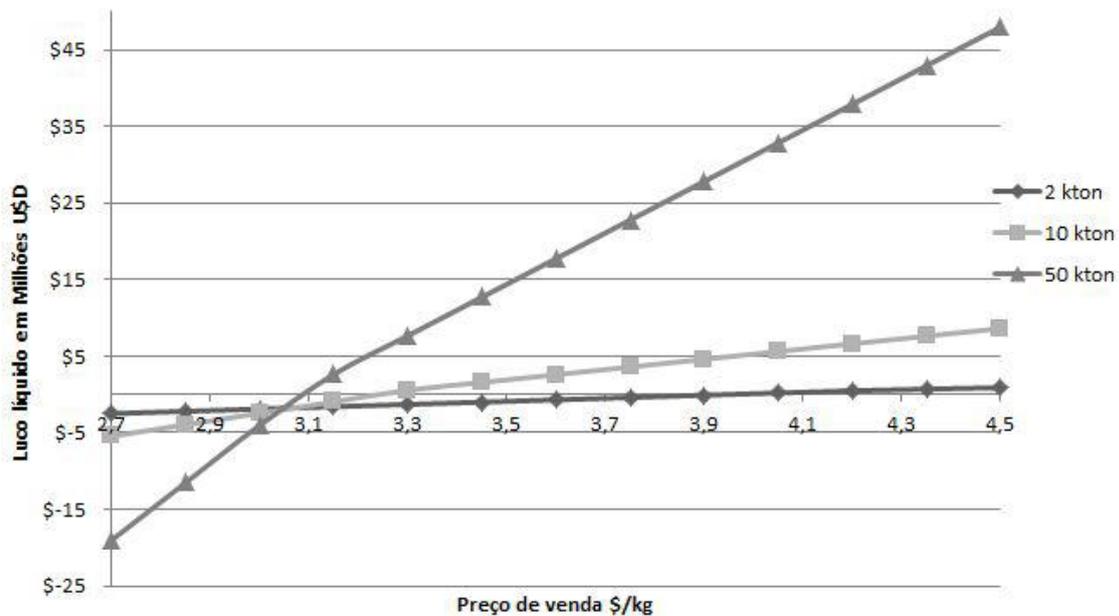


Figura 5.5: Análise de sensibilidade do preço de venda para a o PBS.

de ciclo de vida do polímero será realizada no que tange ao cálculo da quantidade de  $CO_2$  equivalente produzida por tonelada de material. O objetivo aqui é dar uma ideia geral dos impactos que as plantas de produção causam na atmosfera. É importante salientar que os cálculos apresentados aqui são preliminares e não devem ser considerados como uma análise completa de ciclo de vida. Para os cálculos estimados foi considerada a planta de 50 Kt.

Como vai ficar claro no decorrer da metodologia, essa foi realizada de maneira improvisada devido as inexistência de das informações necessárias. Várias outras análises podem ser feitas futuramente, como impacto na camada de ozônio, liberação de componentes tóxicos, eutroficação, acidificação entre outros (TABONE *et al.*, 2010).

### Emissões Diretas

A única emissão direta de  $CO_2$  está presente nas caldeiras do processo. Nesse equipamento, o consumo equivalente pode mudar bastante, de acordo o material queimado para a fonte de calor.

Para calcular a emissão direta, é preciso converter o consumo total de calor do processo (em  $cal/s$ ), fornecido pelo simulador, em calor necessário para o serviço (em  $MWh/ano$ ) e, em seguida pelo impacto potencial da fonte, assim como mostrado na Equação 5.2 (E4TECH, 2017).

$$CO_{2e} = \frac{10^{-9}}{0,86} * C_{calor} * t_{op} * GWF \quad (5.2)$$

em que

- $\frac{10^{-9}}{0,86}$  é a grandeza de conversão de calorías para  $MWh$ ;
- $C_{calor}$  é o consumo de calor da planta em  $cal/s$ ;
- $t_{op}$  é o tempo de operação anual da planta em segundos;
- $GWF$  é o impacto potencial da fonte em  $tCO_{2e}/MWh$ .

Foi escolhido como combustível o gás natural, que tem a menor pegada dentre os mais utilizados (diesel, gasolina, carvão etc). Além disso, EPE (2005) indica que o valor do potencial de impacto do gás natural é  $0,2 t_{GN}/tCO_{2e}$ . Assim, foi obtido do simulador o consumo total da planta de  $1,349 \cdot 10^6 cal/s$  e fazendo as conversões necessárias, chegamos ao valor de 9,89 Ktoneladas de  $CO_2$ /ano.

### Emissões Indiretas

A principal fonte de emissão indireta de carbono é o consumo de energia elétrica pelos equipamentos. De acordo com a análise desse trabalho, o valor consumido anualmente é de aproximadamente 1,51 GWh. Segundo MIRANDA (2012), múltiplas fontes de geração de energia têm diferentes valores de carbono equivalentes, conforme aponta a Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Carbono equivalente por fonte de geração de energia elétrica (MIRANDA, 2012).

Fonte de Geração	Carbono Equivalente
Hidroelétrica	0,08621 $tCO_{2e}/MWh$
Eólica	0,01615 $tCO_{2e}/MWh$
Gás natural	0,51811 $tCO_{2e}/MWh$
Óleo diesel	0,82896 $tCO_{2e}/MWh$

Como existe uma tendência da matriz energética se tornar cada vez mais limpa, usando cada vez mais as fontes eólica e solar, o valor de 0,08  $tCO_{2e}/MWh$  foi considerado para os cálculos.

Outro ponto muito importante é a produção dos monômeros. Foi encontrado apenas um trabalho com informações a respeito do impacto gerado na produção do ácido succínico obtido por fonte fóssil, sendo emitidos 1,9  $tCO_{2e}$ /tonelada de AS (COK *et al.*, 2014). A efeito de comparação é muito interessante saber qual o impacto das diferentes formas de produção (Convencional *versus* Policondensação em suspensão). Além disso, a etapa com a maior emissão seria a de polimerização dos monômeros do PBS nos dois modelos, e esta é parte mais difícil de ser estimada.

Entretanto, segundo HERMANN *et al.* (2007), a produção do ácido succínico por rota biológica teria a capacidade de sequestrar 4,5 toneladas de  $CO_2$ /tonelada de AS. Nesse artigo, foi utilizado como substrato açúcares provenientes da cana de açúcar ou do milho. Se o bioprocesso utilizar materiais lignocelulósicos, numa estratégia dita de segunda geração<sup>7</sup>, esse número pode chegar a 5 toneladas.

Também não foram encontrados trabalhos na literatura com informações sobre a capacidade de absorção do 1,4-butanodiol obtido por rota biológica ou emissão do petroquímico. Porém, já que é possível a conversão do AS em BDO (como explicitado na seção 3.3), podemos supor que essa conversão emita uma tonelada de  $CO_2$  por tonelada de BDO produzido, com base em outros processos químicos disponíveis na literatura. Assim, será considerado uma absorção de 3,5  $tCO_2e$ /tonelada de BDO biológico e emissão de 2,9  $tCO_2e$ /tonelada de BDO petroquímico.

De acordo com EPE (2005), o uso de óleo de soja tem a capacidade de capturar 2,8  $tCO_2e$ /tonelada de óleo. Logo, usando o dado de consumo de óleo apresentado na Tabela 5.3, obtém-se um valor de 287,08  $tCO_2e$ /ano.

Existem muitas outras fontes de carbono indiretas, como por exemplo a produção e o transporte dos insumos e dos reagentes. Porém, esses motivos dispersos têm alta dificuldade de estimativa, e como eles são de baixo impacto, foi proposta uma margem de 10% para contabilização desses efeitos dispersos.

Assim, os dados apresentados foram compilados e estão dispostos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Estimativa para o impacto ambiental da produção de PBS.

Fonte de emissão	Consumo anual	Carbono equivalente	
Energia elétrica	1,51 GWh	2,42 $tCO_{2e}/t_{PBS}$	
Gás Natural	7,24*10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	0,19 $tCO_{2e}/t_{PBS}$	
Ácido succínico	36,26 kton	-3,26 $tCO_{2e}/t_{PBSb}^8$	1,38 $tCO_{2e}/t_{PBSc}^9$
1,4-butanodiol	27,69 kton	-1,94 $tCO_{2e}/t_{PBSb}$	1,60 $tCO_{2e}/t_{PBSc}$
Óleo de soja	102,53 ton	-5,7*10 <sup>-3</sup> $tCO_{2e}/t_{PBS}$	
Outros	10%	0,261 $tCO_{2e}/t_{PBS}$	
<b>TOTAL</b>	-	-2,335 $tCO_{2e}/t_{PBSb}$	5,846 $tCO_{2e}/t_{PBSc}$

Logo, utilizando as melhores práticas disponíveis, é possível conseguir uma captura global aproximada de 2,335  $tCO_2e$ /tonelada de PBS renovável e emissão líquida

<sup>7</sup>Na estratégia de fermentação dita de 1<sup>a</sup> geração, faz-se uso da fonte de açúcar extraída diretamente; na de 2<sup>a</sup> geração, atua-se na bioconversão do açúcar fermentável via processos de hidrólise enzimática; na de 3<sup>a</sup> geração, a atuação é na fonte de produção de biomassa, como a utilização de algas, sorgo doce e outros; já na 4<sup>a</sup> geração, avanços na área da engenharia genética são aplicados para melhorar a produtividade da matéria prima (ABDULLAHA *et al.*, 2019).

<sup>8</sup>b refere ao PBS de fonte biológica

<sup>9</sup>c refere ao PBS de fonte convencional

de 5,846  $tCO_2e$ /tonelada de PBS de fonte petroquímica. O maior impacto desse processo está no uso da energia elétrica nas bombas de vácuo e nos impelidores. Também é possível perceber o quanto é pouco relevante a influência da captura do óleo de soja.

Para efeito de comparação, o valor de captura para o polietileno verde de alta densidade produzido por polimerização em lama pela Braskem S. A. é de 3,09  $tCO_2e/tPE_{Verde}$ . Enquanto que, na mesma empresa, o valor de emissão para polietileno fóssil (também produzido em lama) é de 2,34  $tCO_2e/tPE_{Verde}$  (E4TECH, 2017).

### 5.2.5 Considerações Finais

Como o leitor deve perceber, foram utilizados fatores de preço de monômeros via combustíveis fósseis e de captura de  $CO_2$  via base biológica. Nesse projeto, seria mais interessante fazer uso de materiais de base biológica para ambos os fins. Porém, a oferta de ácido succínico desta natureza ainda é baixa e a de 1,4-butanodiol ainda inexistente. Para efeito de comparação, os preços praticados para o AS oscilam na faixa de \$7-\$10, mais que o dobro do monômero baseado em petróleo.

O estudo preliminar cumpriu o objetivo de propor possíveis plantas de produção de PBS, estimando os custos produção e impactos de mercado. A discussão evidencia a grande influência do preço dos monômeros utilizados no preço final do polímero, o que é comum na indústria química, mas é marcante nesse processo.

Como já foi comentado, os indicadores resultantes foram excelentes, mas o risco de mercado é muito alto. Também é possível perceber que uma planta de alto volume pode concorrer em preço com uma de rota comum, mesmo que a policondensação em suspensão produza um polímero de maior valor agregado.

O valor de captura de  $CO_2$  de 2,335  $tCO_2e$ /tonelada PBS de fonte biológica é bem interessante, o que ressalta ainda mais o potencial ambiental deste trabalho. Já o valor de emissão de  $CO_2$  de 5,846  $tCO_2e$ /tonelada PBS de fonte petroquímica é elevado, mas não muito diferente dos valores encontrados em outros polímeros de condensação, (COK *et al.*, 2014) e (RAMESH e VINODH, 2020).

## 5.3 Planta Final de PGA

Quando se trata do processo de produção do PGA o princípio é essencialmente o mesmo. Porém, algumas particularidades interessantes aparecem na planta de produção de PGA. Primeiramente, o monômero é comercializado na forma de solução, o que faz com que o reator de pré polimerização não seja mais necessário. Se o fornecimento for sólido, também não é necessário um equipamento complexo, já que o

ácido glicólico se dissolve bem em água na temperatura ambiente.

A temperatura de ebulição do ácido glicólico (AG) é de 112 °C (veja a Tabela 4.1), o que faz com que a sua entrada no reator de polimerização (RPOL-1) não possa ser aquecida até a temperatura de reação (170 °C) e que a opção de colocar uma bomba de vácuo seja repensada, já que nessa temperatura há uma tendência muito forte de que o AG vá para a fase de vapor.

Assim, compilando essas informações, chega-se à planta proposta apresentada na Figura 5.6.

### 5.3.1 Testes de Conformidade

Assim como no PBS, também é necessário fazer alguns testes para o PGA. Nesse caso, o monômero AG é que precisa ser avaliado com relação à pressão.

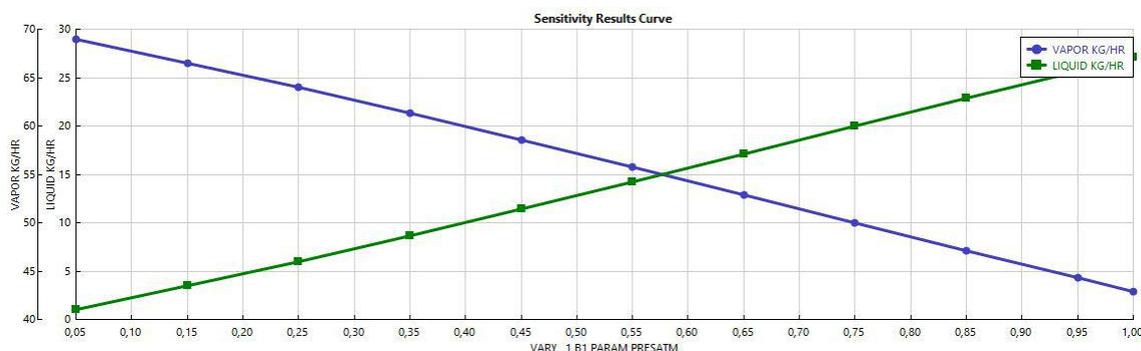


Figura 5.7: Análise da pressão para o ácido glicólico inicial no PGA.

Como pode ser visto na Figura 5.7, em qualquer nível de vácuo existe uma perda relevante do monômero, o que justifica a retirada da bomba de vácuo para o reator 1, como explicitado na seção anterior. A adição de um condensador no reator 1 pode ser avaliada para recuperar o monômero que vaporiza na temperatura do processo. O gasto adicional com esse equipamento não seria relevante para as análises propostas (diferença de custo < \$0,01).

No reator 2, a maior parte das moléculas de AG já se transformaram em oligômeros; portanto, não existe problema em continuar com a ação do vácuo para o crescimento da cadeia.



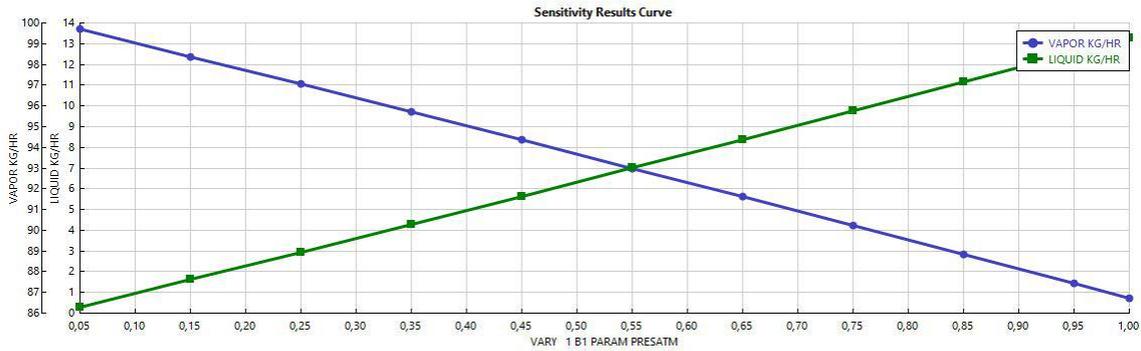


Figura 5.8: Análise da pressão para a água formada no PGA.

Já para a água residual do PGA, qualquer valor de vácuo manda para a fase de vapor mais do que 50% em massa. Segundo o simulador, é mais fácil a retirada de água do processo de produção do PGA quando comparado ao processo do PBS.

### 5.3.2 Análise de Viabilidade

Assim como para o PBS, foram considerados 3 níveis de plantas com os mesmos valores que o do projeto anterior (2 , 10 e 50 Kt/ano), gerando, assim, um melhor efeito de comparação entre as propostas. A análise se iniciou com os dados referentes aos custos dos equipamentos, compilados na Tabela 5.7.

Da mesma forma que para o PBS, os fluxos de caixa completos para os três níveis de plantas estão apresentados no Apêndice B. Com base neles, os pontos mais importantes foram selecionados na Tabela 5.8.

O menor número de equipamentos e o menor tempo de residência faz com que o preço dos equipamentos sejam inferiores aos encontrados no PBS (por volta de 20% a menos). Novamente, a multiplicação de 5 vezes na escala das plantas resulta em um aumento de preço menor que duas vezes.

Tabela 5.7: Custo e variáveis de projeto dos equipamentos estimados pelo Aspen para a planta de produção do PGA.

TAG	2 kton		10 kton		50 kton	
	Custo	VP	Custo	VP	Custo	VP
TC-1	\$58.300	0,34 $m^2$	\$62.500	1,70 $m^2$	\$64.700	8,50 $m^2$
TC-2	\$63.000	1,45 $m^2$	\$65.000	7,27 $m^2$	\$82200	36,27 $m^2$
RPOL-1	\$263.100	1,53 $m^3$	\$320.300	5,51 $m^3$	\$532.100	22,55 $m^3$
RPOL-2	\$273.400	2,60 $m^3$	\$378.000	10,84 $m^3$	\$851.900	49,81 $m^3$
B-VACUO	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5 kW	\$5.000	8,5kW
SEDIMENT	\$157.700	0,43 $m^3$	\$411.600	2,15 $m^3$	\$1.068.500	10,12 $m^3$
FILTRO1	\$14.480	1 $m^2$	\$43.257	3 $m^2$	\$87.845	10 $m^2$
FILTRO2	\$14.480	1 $m^2$	\$43.257	3 $m^2$	\$87.845	10 $m^2$
FLASH	\$114.700	2,40 $m^3$	\$114.700	2,40 $m^3$	\$197.800	2,40 $m^3$
CONDENSA	\$47.900	2,11 $m^2$	\$60.900	10,56 $m^2$	\$88.500	51,95 $m^2$
TOTAL	\$1.012.059		\$1.504.515		\$3.066.391	

O equipamento de maior valor para as plantas de 10 e 50 Kt de PGA é o sedimentador, justificado pela sua complexidade, que já foi comentada na Seção 4.5.

É interessante notar o efeito do ganho de escala nos trocadores de calor simulados no Aspen, mesmo com um aumento expressivo na área de troca térmica, o custo desses equipamentos é pouco afetado.

Tabela 5.8: Custos e indicadores principais para o processo do PGA.

Planta	2K	10K	50K
Investimento	\$3.748.209	\$4.498.399	\$6.517.323
Capital de giro	\$5.764.478	\$23.248.686	\$110.647.934
Utilidades	\$89.057	\$218.631	\$758.718
Custo de produção	\$2,85	\$2,35	\$2,21
Preço de venda	\$3,56	\$2,76	\$2,56
MP/Investimento	61,07%	84,06%	84,80%
TIR	23,84%	64,08%	184,91%
VPL	\$2.573.234	\$14.124.090	\$72.900.693
Payback	69,57 meses	43,00 meses	30,56 meses

O valor dos custos de implementação das plantas foram estimados pelo simulador na faixa entre \$3,75-\$6,52 Mi. Como já era de se esperar, estes valores também são menores que os encontrados para ao PBS (entre 20 e 30% menores).

O consumo de utilidades anual das plantas está compreendido na faixa entre \$89 e \$759 mil. Estes valores são sutilmente inferiores aos do PBS. Já o preço de venda estimado por quilo pertence ao intervalo de \$3,52 e \$2,56. Para efeito de

comparação, o PGA produzido para o setor embalagens tem um preço médio de venda de \$6 por quilo.

Entretanto, se o destino for o setor biomédico, o preço de venda pode chegar a \$400 por quilo. Esse preço consideravelmente acima do esperado justifica-se pelos investimentos necessários para livrar o polímero de impurezas e em pesquisa e desenvolvimento. Além disso, para que as suturas produzidas apresentem as características necessárias, o polímero precisa passar por um revestimento com N-laurina e L-lisina (MIDDLETON, 1998).

Naturalmente, o polímero formado pela policondensação em suspensão analisada por este trabalho não apresentaria automaticamente grau bioquímico. Porém, nada impede que o processo sofra modificações para atender esse fim. É importante ressaltar que essas modificações encareceriam o produto final nesse novo processo.

Por ser uma característica do processo e não do polímero, o PGA produzido pelo referido processo tem a mesma vantagem do PBS para ser utilizado no setor de microesferas. O processo de produção é capaz de gerar diferentes diâmetros de partículas, que variam de acordo com a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão.

Também é fácil ver que o preço final é altamente dependente do preço das matérias primas (com forte influência dos monômeros que estão cotados ao preço de aproximadamente 1 \$/Kg). Para as plantas consideradas, os valores dessa dependência compõem o intervalo de 61,07% a 84,80% referenciados ao investimento inicial despendido. Nas condições da análise, o *payback* dessas plantas se daria entre 69,57 e 30,56 meses.

Uma planta de 10 ou de 50 Kt/ano para o PGA deve ser avaliada com muita atenção, pois, apesar de ter os melhores indicadores, a capacidade instalada mundial para esse polímero é de aproximadamente 5 Kt/ano<sup>10</sup>. Sua implementação real só poderia ser concretizada se boa parte da capacidade produtiva já fosse comercializada antes da efetiva operação.

Novamente, os indicadores econômicos de todas as plantas estão em níveis bem atrativos, quando comparados com projetos de outras áreas. Como já comentado, a influência da matéria prima distorce esses indicadores.

Segundo SHIGETA e GERSHON (2007), a planta de 4 Kt/ano da kureha instalada na Virgínia Ocidental custou o montante de \$100 milhões, investidos entre 2008 e 2011, ano de inauguração da planta. Esse valor é muito superior ao encontrado na simulação. No entanto, existem alguns fatores que podem justificar essa discrepância, como um alto grau de automação; a produção associada do solvente

---

<sup>10</sup>Dados sobre a produção global de PGA não foram encontrados. O valor citado acima foi estimado com base na informação de que a maior planta de PGA, que possui 4 Kt de capacidade (segundo dados de SHIGETA e GERSHON (2007)) corresponde a mais de 80% do mercado mundial.

utilizado (como citado na Seção 3.4); o custo de aquisição do terreno; e a necessidade de processos muito específicos para garantir a pureza e a estrutura do polímero.

### 5.3.3 Análises de Sensibilidade

A planta considerada para a análise de sensibilidade foi a de 50 Kt. Inicialmente, foi utilizada a Equação 5.1, para calcular o consumo irre recuperável de óleo de soja, acetona, catalisador ou SPAN 80, de forma muito similar ao usado no PBS. Porém, dessa vez o tempo de produção do polímero foi de aproximadamente 3 horas. Com base nos dados obtidos por meio dos cálculos e do consumo do monômero, foi possível criar a Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Preços dos insumos necessários para a produção do PGA.

Insumo	Preço/quilo	Ton/ano	Gasto em \$
Ácido glicólico	\$1,00	99491,4	\$99.491.380
Acetona	\$1,00	528,35	\$528.350
Óleo	\$0,60	68,77	\$41.262
Span 80	\$1,88	159,9	\$300.580
$Sb_2O_3$	\$5,00	54,4	\$272.039

O consumo irre recuperável de acetona da planta é de aproximadamente 528,07 ton por ano para a planta de 50 ton, enquanto para o óleo de soja, o consumo é de 68,77 ton. Como é possível perceber, o catalisador e o surfactante também são pouco relevantes. Portanto, uma modificação de 100% (para mais ou para menos) no preço dos insumos foi proposta para a avaliação.

Considerando plantas de mesmo volume, a mesma quantidade de insumos foi utilizada, mudando apenas os monômeros considerados e o tempo de operação. É possível notar que a massa utilizada de solução de AG é bem maior que a massa somada dos monômeros do PBS, devido à presença de água na solução de AG.

Tabela 5.10: Análise de sensibilidade para o preço de venda projetado do PGA.

Insumo	Preço/quilo	2K	10K	50K
Ácido Glicólico	\$1,10	\$3,74	\$2,99	\$2,78
Acetona	\$2,00	\$3,53	\$2,78	\$2,57
Óleo	\$1,20	\$3,52	\$2,76	\$2,56
Span 80	\$3,76	\$3,53	\$2,77	\$2,57
$Sb_2O_3$	\$10,00	\$3,53	\$2,77	\$2,57

Na análise de sensibilidade do preço de venda, elevou-se o preço da solução de AG em 10% (1,10 \$/Kg). Assim, o custo aumentou, em ordem crescente de

volume, em 6,25%; 8,33% e 8,59%, chegando aos valores de 3,74; 2,99 e 2,78 \$/Kg, respectivamente. Dessa vez, diferentemente do estudo do PBS, houve um aumento na sensibilidade das plantas em relação ao preço dos monômeros devido à alteração da escala.

Da mesma forma que para o PBS, um aumento do preço dos equipamentos em 10% modificaria sensivelmente apenas o preço de venda da planta de 2 Kt, apresentando uma alteração para \$3,54 (uma diferença de \$0,02). No caso das plantas de 10 e de 50 Kt, o preço muda apenas na segunda casa decimal.

Como já comentado na seção anterior, o preço de venda praticado para o PGA é da ordem de \$6/kg. Assim, a análise em torno do ponto de venda, como a feita no PBS não traz novas informações, já que nesse nível de preço o processo proposto retornaria em um lucro muito maior que os já apresentados.

### 5.3.4 Pegada de carbono

Assim como para o PBS, foi realizada a análise de impacto da planta de PGA.

#### Emissões diretas

Por se tratar de um processo muito parecido, a metodologia utilizada foi a mesma proposta na Seção 5.2.4. Dessa forma, utilizando os dados de ANP (2018), consumo total da planta de  $1,349 \cdot 10^6$  cal/s obtido do simulador e fazendo as conversões necessárias, chega-se ao valor de 9,89 ktoneladas de  $CO_2$ /ano.

#### Emissões indiretas

A principal fonte de emissão indireta de carbono é o consumo de energia elétrica pelos equipamentos.

Buscando uma metodologia semelhante à usada na Seção 5.2.4, foram procurados artigos que fizessem a análise de impacto para o ácido glicólico. Porém, de forma semelhante ao ocorrido na análise de tamanho de plantas existem ainda menos informações públicas sobre o PGA, do que sobre o PBS. Assim, não foram encontrados trabalhos para o AG, logo, para essa estimativa, uma metodologia diferente precisa ser proposta.

LACHAUX *et al.* (2019) mostram a possibilidade de modificar geneticamente a bactéria *E. coli* para a produção de AG a partir de pentoses e hexoses (açúcares de 5 e 6 carbonos, respectivamente). Na proporção máxima, pelo balanço de carbono, uma molécula de pentose teria capacidade de gerar 2,5 moléculas de AG e uma de hexose teria a capacidade de gerar 3 moléculas de AG. Nesse artigo, os pesquisadores atingiram uma produtividade de 20% para as pentoses e de 30% para as hexoses.

Porém, nesse caso, o processo ainda está sendo desenvolvido e não será considerado nesse trabalho.

Segundo a patente SOUCAILLE (2007), com a tecnologia atual, cada uma grama de glicose tem a capacidade de gerar 0,2 gramas de ácido glicólico. De acordo com HERMANN *et al.* (2007), cada tonelada de açúcar fermentável proveniente da cana de açúcar tem a capacidade de retirar da atmosfera 0,54  $tCO_{2eq}$ . Lembrando que esse valor é o líquido e já considera as emissões no processo de fermentação. Fazendo o uso das duas informações, chegamos ao valor de captura de 3,81  $tCO_{2eq}/t_{pot}$ .

Assim como na análise anterior, foi proposta uma margem de 10% para contabilização das emissões dispersas. A justificativa para tal é a mesma: alta complexidade de estimativa e emissão de baixo impacto.

Assim, os dados apresentados foram compilados e estão dispostos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Estimativa para o impacto ambiental da produção de PGA.

Fonte de emissão	Consumo anual	Carbono equivalente
Energia elétrica	934 MWh	1,49 $tCO_{2e}/t_{PGA}$
Gás Natural	$7,89 \cdot 10^6 m^3$	0,216 $tCO_{2e}/t_{PGA}$
Ácido glicólico (puro)	70,63 kton	-3,81 $tCO_{2e}/t_{PGA}$
Óleo de soja	68,77 ton	$-3,8 \cdot 10^{-3} tCO_{2e}/t_{PGA}$
Outros	10%	0,171 $tCO_{2e}/t_{PGA}$
<b>TOTAL</b>	-	-1,937 $tCO_{2e}/t_{PGA}$

Logo, utilizando as melhores práticas disponíveis, é possível conseguir uma captura global aproximada de 1,937  $tCO_{2e}$ /tonelada de PGA. O valor de captura obtido foi um pouco menor que o encontrado para o PBS (2,335  $tCO_{2e}/t_{PBS}$ ) e para o  $PE_{verde}$  (3,09  $tCO_{2e}/t_{PE}$ ).

### 5.3.5 Considerações finais

Este trabalho propôs possíveis plantas de produção de PGA e, por conseguinte, mostrou as principais vantagens e desvantagens da implementação desse novo processo de produção em escala comercial. Foram estimados os custos produção e os impactos de mercado.

Assim como o PBS, os indicadores resultantes foram excelentes, mas para o PGA o risco de mercado é ainda mais alto. Também é possível perceber que uma planta de volume expressivo pode concorrer em preço com uma de rota comum, mesmo que a policondensação em suspensão produza um polímero de maior valor agregado.

O valor de captura de 1,937  $tCO_{2e}$ /tonelada de PGA, também é bem satisfatório, agregando mais valor ao polímero formado e ao processo de produção. É interessante perceber que a captura líquida da produção do PBS (-5,2  $tCO_{2e}/t_{PBS}$ , somando os

dois monômeros) é bem maior que a do PGA ( $-3,81 \text{ tCO}_2e/t_{PGA}$ ), efeito que é mascarado pela maior complexidade do processo de produção do PBS em comparação com o processo de PGA.

Devido às semelhanças entre os projetos propostos, uma planta multipropósito para a produção de polímeros de condensação pode ser planejada, ajudando a mitigar o risco de não haver um mercado consumidor para uma indústria de grande capacidade de processamento.

Além do PBS e do PGA, o polímero poli(succinato de etileno) (PES) já foi sintetizado por esse processo (DUTRA, 2019). Nada impede que outros polímeros de condensação como o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT); o poli(ácido lático) (PLA); o poli(ácido lático-co-ácido glicólico); entre outros também o sejam.

# Capítulo 6

## Conclusões e trabalhos futuros

### 6.1 Conclusões

A simulação desempenhou bem o seu papel de prever as características das plantas. As lacunas apresentadas pelo simulador no processo de construção das plantas foram preenchidas com metodologias coerentes e documentadas na literatura.

Observadas as limitações da metodologia, foi possível propor e analisar as plantas avaliadas, bem como fazer otimizações pontuais, buscando a melhor utilização dos insumos.

A simulação das plantas com capacidades produtivas de 2, 10 e 50 Kt/ano obtiveram um preço de venda na faixa de \$3,56 a \$4,74 por quilo para o PBS e de \$2,56 a \$3,52 para o PGA, com um tempo de retorno do investimento entre 30 e 49 meses para o PBS e entre 30 e 70 meses para o PGA. Os preços projetados de venda encontrados para o PBS são maiores que os do processo mais utilizado pela indústria, enquanto que para o PGA o valor é bem menor. Apesar disso, o potencial do polímero obtido por policondensação em suspensão é ainda maior, já que pode ser vendido como micropartículas.

É importante salientar que o custo dos monômeros é o que define o sucesso desse processo. O investimento em equipamentos é pouco relevante para o lucro líquido de uma empresa nesta área.

O estudo para previsão dos impactos ambientais das plantas industriais obteve um valor de captura de  $2,336 \text{ tCO}_2e/t_{PBS}$  e de  $1,937 \text{ tCO}_2e/t_{PGA}$ , caso sejam utilizados monômeros produzidos por rotas biológicas.

Apesar de não haver nenhuma planta comercial de produção de PGA por rota completamente biológica, existe a possibilidade da sua implementação, assim como ocorreu recentemente com o PBS.

Notoriamente, se forem encontrados mercados consumidores que paguem o valor presente nas estimativas estimados neste trabalho, os projetos tornam-se altamente

viáveis. Apesar de haver a impressão de que todos querem ser “verdes”, a demanda por produtos sustentáveis ainda é baixa.

Empresas que se posicionaram nesse viés estão saindo na frente, mas isso não impede que o mercado priorize outra marca que entre no futuro com um processo ainda mais inovador e limpo.

As indústrias ainda têm um longo caminho a percorrer para se tornarem completamente sustentáveis, e a disrupção precisa ser do consumidor, ao não aceitar produtos que agriam a natureza. Ao passo que todos se isentam das responsabilidades, esperando que alguma solução mágica apareça, todos perdem qualidade de vida futura.

## 6.2 Trabalhos futuros

O presente trabalho obteve êxito na avaliação econômica preliminar da técnica de policondensação em suspensão. Contudo, ainda existem áreas a explorar, gerando sugestões de trabalhos futuros, como:

- Realizar mais testes para os possíveis substitutos para a acetona, que serão utilizados como solvente. De acordo com os dados apresentados no trabalho, acredita-se que os testes terão bons resultados;
- Realizar testes de estabilidade do óleo de soja após várias utilizações nas condições de experimento, e assim determinar quanto óleo é necessário para manter uma planta de policondensação em suspensão funcionando por um determinado período de tempo;
- Avaliar os ganhos obtidos presentes em uma planta multipropósito com a integração dos processos, para a produção de polímeros de condensação (PBS, PGA, PES, PBAT, PLA, etc). Esse tipo de planta sofre com o risco de falta de demanda.

# Referências Bibliográficas

- ABDULLAHA, B., MUHAMMADB, S. A. F. S., SHOKRAVIC, Z., et al., 2019, “Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 107, pp. 37–50. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.018>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211930111X>>.
- ANDERSEN, F. A., 1998, “Final Report on the Safety Assessment of Glycolic Acid, Ammonium, Calcium, Potassium, and Sodium Glycolates, Methyl, Ethyl, Propyl, and Butyl Glycolates, and Lactic Acid, Ammonium, Calcium, Potassium, Sodium, and TEA-Lactates, Methyl, Ethyl, Isopropyl, and Butyl Lactates, and Lauryl, Myristyl, and Cetyl Lactates”, v. 17, pp. 1–241. doi: 10.1177/109158189801700101. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/109158189801700101>>.
- ANP, 2018, *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2018*. Anuário, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ASME, B. C., 2007, *ASME boiler & pressure vessel code - Section II - Materials- Part D - Properties (Customary)*. Norma técnica, American Society of Mechanical Engineers, New York, EUA.
- ASME, B. C., 2004, *ASME boiler & pressure vessel code - Section VIII- D.1-Rules for the construction of pressure vessels*. Norma técnica, American Society of Mechanical Engineers, New York, EUA.
- ASPENTECH, 2018, *Aspen Hysys Database V10.0*, dez.
- ASPENTECH, 2012, *Aspen Icarus Reference Guide V8.0*, dez.
- ASPENTECH, 2015, *Aspen Plus User Models V8.8*, maio.
- ASUA, J. M., BARANDIARAN, M. J., CHENG, C. P., et al., 2008, *Polymer Reaction Engineering*. Spain, Blackwell Publishing. ISBN: 1405144424, 978-1-4051-4442-1. doi: 10.1002/9780470692134.

- AYYOUB, M., LEE, D. H., KIM, J. H., et al., 2017, “Synthesis of Poly(glycolic acids) via Solution Polycondensation and Investigation of Their Thermal Degradation Behaviors”, *Fibers and Polymers*, v. 18, n. 3, pp. 407 – 415. doi: 10.1007/s12221-017-6889-1. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12221-017-6889-1.pdf>>.
- BANNWARTH, H., 2005, *Liquid Ring Vacuum Pumps, Compressors and Systems: Conventional and Hermetic Design*. Wiley-VCH. doi: 10.1002/3527605886.
- BARBOSA, E. J., 2004, *Dimensionamento do eixo do impelidor em sistemas de agitação e mistura para processos industriais*. Tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.
- BOUCHER, J., FRIOT, D., 2017, *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. IUCN International Union for Conservation of Nature. ISBN: 9782831718279. doi: 10.2305/IUCN.CH.2017.01.en. Disponível em: <<https://portals.iucn.org/library/node/46622>>.
- BOUWMEESTER, H., HOLLMAN, P. C. H., PETERS, R. J. B., 2017, “Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology”, *Environmental science & technology*, v. 49 (Jul), pp. 8932–8947.
- CHARIN, M., ARAÚJO, B., FARIAS, A., et al., 2015, “Studies on transitional emulsion phase inversion using the steady state protocol”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 484, pp. 424–433.
- CHARIN, R. M., 2015, *Inversão Transicional em Emulsões e Condutividade Elétrica de Petróleos*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Química-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COK, B., TSIROPOULOS, I., ROES, A., et al., 2014, “Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy”, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 8, pp. 16 – 29. doi: 10.1002/bbb.1427. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bbb.1427>>.
- CONGRESS, U., 2019, “Tax Imposed”. In: *Internal revenue code*, v. 26, *U.S. Code*, U.S.A. Government. Disponível em: <[https://irc.bloombergtax.com/public/uscode/doc/irc/section\\_11](https://irc.bloombergtax.com/public/uscode/doc/irc/section_11)>.

- COSTA, T. S. B., LOBO, V. T. V., 2016, *Estudo da degradabilidade do PBS(Poli(Succinato de Butileno))*. Projeto final de curso, Escola de Química-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COTTON, P., HOLDEN, J., 2012, *Composition of foods raw, processed, prepared, USDA national nutrient database for standart reference release 25*. Relatório técnico, U.S. Department of Agriculture, set.
- DAGOSTIN, J. L. A., 2015, *Estudo da extração etanólica do óleo de soja utilizando ésteres como co-solvente*. Tese de D.Sc., Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos-UFPR, Curitiba, PR, Brasil.
- DAMORAN, A., 2012, *Valuation, como avaliar empresas e escolher as melhores ações*. 1 ed. São Paulo, LTC. ISBN: 978-1-118-00477-7.
- DELHOMME, C., WEUSTER-BOTZ, D., KÜHN, F. E., 2009, “Succinic acid from renewable resources as a C4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media”, *Green Chemistry*, v. 11, pp. 13–26.
- DUTRA, L. D. S., COSTA, T. D. S. B., LOBO, V. T. V., et al., 2019, “Preparation of Polymer Microparticles Through Non-aqueous Suspension Polycondensations: Part III—Degradation of PBS Microparticles in Different Aqueous Environments”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 1 (jan), pp. 176–188. ISSN: 1566-2543. doi: 10.1007/s10924-018-1329-x.
- DUTRA, L. S., 2014, *Desenvolvimento do processo de policondensação em suspensão de poliésteres alifáticos*. Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- DUTRA, L. S., 2019, *Desenvolvimento do processo de policondensação em suspensão para produção de micropartículas biodegradáveis*. Tese de d.sc., EPQB-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- DUTRA, L. S., PINTO, J. C., NELE, M., 2018a, “Preparation of Polymer Microparticles through Nonaqueous Suspension Polycondensations. Part II—Effects of Operating Variables on Properties of Poly(butylene succinate)”, *Macromolecular Reaction Engeneering*.
- DUTRA, L. S., PINTO, J. C., NELE, M., 2018b, “A Novel Approach for the Preparation of Poly(Butylene Succinate) Microparticles”, *Macromolecular Symposia*.
- E4TECH, 2017, *Avaliação do Ciclo de Vida do PE Verde I'm green™*. Release, Braskem.

- EPE, 2005, *POTENCIAL DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> EM PROJETOS DE PRODUÇÃO E USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS*. Estudos epe, Empresa de pesquisa energética, Brasília, DF, Brasil.
- EUROPEAN-BIOPLASTICS, 2019, “Bioplastics market data 2018-Global production capacities of bioplastics 2018-2023”, *Nova-Institute*.
- FASANO, J. B., BAKKER, A., PENNEY, W. R., 1994, “Advanced Impeller Geometry Boosts Liquid Agitation”, *Chemical Engineering*, v. 101 (ago.), pp. 110–116.
- FERREIRA, L. P., MOREIRA, A. N., SOUZA JR., F. G. D., et al., 2014, “Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24 (10), pp. 604 – 611. doi: 10.1590/0104-1428.1662. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282014000500013&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000500013&nrm=iso)>.
- FOUNDATION, S., 2015. “Public Law 114–124 114th Congress An Act”. .
- GALVÃO, A. C., BOSCHI, R., COELHO, K. A., et al., 2013, “Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica”, *Ciência e Natura*, v. 35 (Dec), pp. 311–317. ISSN: 2179-460X. doi: <http://dx.doi.org/10.5902/2179-X860>.
- GREGORY, M. R., 2009, “Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions”, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, v. 364, pp. 2013–2025.
- GUPTA, A. P., KUMAR, V., 2007, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 4053–4074.
- HAGE JR., E., 1998, “Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. Polímeros”, *Polímeros*, v. 8, n. 2, pp. 6–9. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281998000200003>. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14281998000200003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000200003&lng=en&nrm=iso)>.
- HERMANN, B. G., BLOK, K., PATEL, M. K., 2007, “Producing Bio-Based Bulk Chemicals Using Industrial Biotechnology Saves Energy and Combats Climate Change”, *Environmental Science & Technology*, v. 41,

pp. 7915–7921. doi: <https://doi.org/10.1021/es062559q>. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es062559q>>.

HIDALGO-RUZ, V., GUTOW, L., THOMPSON, R., et al., 2012, “Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification”, *Environmental science & technology*, v. 46 (Mar), pp. 3060–3075.

HOFFMAN, D., SINGH, B., THOMAS, J., 1998, *Handbook of Vacuum Science and Technology*. USA, Academic Press. ISBN: 978-0-12-352065-4.

HOFFMAN, F., DELBRÜCH, K., 1909. German Patent 250,690, Bayer A.G.

HUANG, S. J.; EDELMAN, P., 1995, *Degradable Polymers: Principles and Applications*. London, Springer Netherlands. ISBN: 978-94-011-0571-2. doi: 110.1007/978-94-011-0571-2.

JACQUEL, N., FREYERMOUTH, F., FENOUILLOT, F., et al., 2011, “Synthesis and properties of poly (butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts”, v. 49, n. 24, pp. 5301–5312. doi: 10.1002/pola.25009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pola.25009>>.

JÚNIOR, S. V. C., 2002, *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Artliber Editora.

KAPLAN, S., 1983, *Energy Economics Quantitative Methods for Energy and Environmental Decision*. New York, Mac Graw Hill. ISBN: 978-0070332867.

KASSAI, J. R., CASANOVA, S. P. D. C., SANTOS, A. D., et al., 2005, *Retorno de investimento*. 3 ed. São Paulo, Atlas. ISBN: 978-8-522-44141-9.

KIM, J.-S., LEE, H.-J., KIM, S.-K., et al., 2018, “Global Pattern of Microplastics (MPs) in Commercial Food-Grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution”, *Environmental science & technology*, v. 52 (Oct), pp. 12819–12828.

LACHAUX, C., FRAZAO, C. J. R., KRAUßER, F., et al., 2019, “A New Synthetic Pathway for the Bioproduction of Glycolic Acid From Lignocellulosic Sugars Aimed at Maximal Carbon Conservation”, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 7, pp. 1–12. doi: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00359>. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2019.00359/full>>.

- LEBRETON, L., SLAT, B., FERRARI, F., et al., 2018, “Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic”, *Scientific Reports*, v. 4666 (mar.), pp. 1–15.
- LOWE, C. E., BUFFALO, N. Y., 1954, *Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester*. U. S. Patent 2,668,162, Dupont, Delaware, EUA.
- MASUDA, T., MATSUDA, A., MURATA, K., et al., 1993, *Biodegradable plastic composition*. U. S. Patent 5,227,415, Agency of Industrial Science and Technology(JPN), Abiko, JPN.
- MCCABE, W., SMITH, J., HARRIOTT, P., 2005, *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill chemical engineering series. EUA, McGraw-Hill Education. ISBN: 9780072848236.
- MIDDLETON, J. AND TIPTON, A., 1998, “Synthetic biodegradable polymers as medical devices”, *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*. Disponível em: <<https://www.mddionline.com/synthetic-biodegradable-polymers-medical-devices>>.
- MIRANDA, M. M., 2012, *Fator de emissão de gases efeito estufa da geração de energia elétrica no Brasil: implicações da aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida*. Dissertação de mestrado, Curso de Ciências da Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.
- MYERS, K. J., FASANO, J. B., REEDER, M. F., 2002, “Optimize Mixing by Using the Proper Baffles”, *Chemical Engineering Progress*, v. 98 (fev.), pp. 42–47.
- NELSON, D. L., COX, M. M., 2018, *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 7 ed. São Paulo, Artmed. ISBN: 9788582715338.
- NIAOUNAKIS, M., 2015, “Definitions of Terms and Types of Biopolymers”. In: *Biopolymers: Applications and Trends*, 1 ed., cap. 1, pp. 1–90, USA, Elsevier. ISBN: 978-0-3233-5399-1.
- NKUWENHUIS, J., 1992, “Synthesis of Polylactides, Polyglycolides and Their Copolymers”, *Clinical Materials*, v. 10, pp. 59 – 67. doi: 10.1016/0267-6605(92)90086-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0267660592900869>>.

- OMIDIAN, H., ZOHURIAAN-MEHR, M. J., BOUHENDI, H., 2003, “Polymerization of sodium acrylate in inverse-suspension stabilized by sorbitan fatty esters”, *European Polymer Journal*, v. 39, pp. 1013–1018.
- O’NEIL, M. J., 2006. The Merck Index 14, Merk.
- PINTO, M. M., OLINQUEVITCH, J. L., THEODORO, A. J., et al., 2006, “Análise de viabilidade econômica de projetos de investimento: métodos utilizados em empresas fabricantes de balas do Estado do Rio Grande do Sul”, *XIII Congresso Brasileiro de Custos*, (Oct).
- PULIDINDI, K., PANDEY, H., 2018, *Polyglycolic Acid Market Size*. Relatório técnico, GLOBAL MARKET INSIGTS, fev.
- RAMESH, P., VINODH, S., 2020, “State of art review on Life Cycle Assessment of polymers”, *International Journal of Sustainable Engineering*, v. 13, n. 6, pp. 411–422. doi: 10.1080/19397038.2020.1802623. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19397038.2020.1802623>>.
- RAMESHKUMAR, S., SHAIJU, P., O’CONNOR, K. E., et al., 2020, “Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 21, pp. 75 – 81. ISSN: 2452-2236. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223619300665>>. New Synthetic methods Selected papers from the 4th Green and Sustainable Chemistry Conference.
- REGO, E. E., 2004, *Avaliação de viabilidade de um empreendimento de geração de energia hidrelétrica*. Monografia, Departamento de Economia-USP, São Paulo, SP, Brasil.
- REINEHR, T. O., 2015, *Estudo da hidrólise enzimática do óleo de soja: Efeito do uso de ultrassom na taxa de reação*. Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia Química-Unioeste, Toledo, PR, Brasil.
- SHIGETA, M., GERSHON, E., 2007, *Kureha Corporation to Launch New Polyglycolic Acid (PGA) Business in West Virginia*. Informe comercial, Kureha Corporation, Tóquio, Japão.
- SISTI, L., TOTARO, G., MARQUESE, P., 2016, “PBS Makes its Entrance into the Family of Biobased Plastics”. In: *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*, 1 ed., cap. 7, pp. 225–273, United States, Wiley-Scrivener.

- SOUCAILLE, P., 2007, *Produção de ácido glicólico por fermentação a partir de fontes renováveis*. Patente, Organização europeia de patentes.
- SUAVE, J., DALL'AGNOL, E. C., PEZZIN, A., et al., 2006, “Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas”, *Revista Saúde e Ambiente*, v. 7, n. 2, pp. 12–20. doi: ISSN2175-1641. Disponível em: <<http://periodicos.univille.br/index.php/RSA/article/view/86/136>>.
- TABONE, M. D., CREGG, J. J., BECKMAN, E. J., et al., 2010, “Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers.” *Environmental Science & Technology*, v. 44, pp. 8264 – 8269. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es101640n>>.
- TEMA, 1999, *Standards Of The Tubular Exchanger Manufacturers Association*. Norma técnica, Tubular Exchanger Manufacturers Association, New York, EUA.
- TOWLER, G., SINNOTT, R. K., 2008, *CHEMICAL ENGINEERING DESIGN Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 1 ed. United Kingdom, Elsevier.
- UN, 2018. “Microplásticos: origens, efeitos e soluções”. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/society/20181116ST019217/microplasticos-origens-efeitos-e-solucoes-com-video>>.
- U.S. XYREM®), M. S. G., 2002, “A randomized, double-blind, placebo-controlled multicenter trial comparing the effects of three doses of orally administered sodium oxybate with placebo for the treatment of narcolepsy”, *Sleep*, v. 25 (feb), pp. 42–49.
- VAINIONPÄÄ, S., ROKKANEN, P., TÖRMÄLÄ, P., 1989, “Surgical applications of biodegradable polymers in human tissues”, *Progress in polymer science*, v. 14, n. 5, pp. 679–716.
- WANG, L., 2007, “Industrial Chemical Sullies Popular Children’s Toy”, *Chemical & Engineering News*, (nov).
- XU, J., GUO, B.-H., 2010, “Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization”, *Biotechnology Journal*, v. 5 (out.), pp. 1149–1163.
- YAMANE, K., SATO, H., ICHIKAWA, Y. E. A., 2014, “Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic

acid", *Polymer Journal*, v. 46, pp. 769 – 775. doi: 10.1038/pj.2014.69.  
Disponível em: <[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0267660592900869](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0267660592900869)>.



# Apêndice A

## Fluxos de Caixa para o PBS

68

Tabela A.1: Fluxo de caixa completo para a planta de 2K do PBS.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9	ANO 10
Investimento	-\$-2.128.262	-\$-2.170.827								
Receitas			\$9.544.152	\$9.735.035	\$9.929.735	\$10.128.330	\$10.330.897	\$10.537.515	\$10.748.265	\$10.963.230
CPV			\$5.579.335	\$5.690.921	\$5.804.740	\$5.920.835	\$6.039.251	\$6.160.036	\$6.283.237	\$6.408.902
Custos Fixos			\$2.223.233	\$2.267.697	\$2.313.051	\$2.359.312	\$2.406.499	\$2.454.629	\$2.503.721	\$2.553.796
Utilidades			\$92.238	\$94.083	\$95.965	\$97.884	\$99.842	\$101.838	\$103.875	\$105.953
Depreciação			\$425.652	\$425.652	\$425.652	\$425.652	\$425.652	\$425.652	\$425.652	\$425.652
Preço			\$4,74	\$4,84	\$4,94	\$5,04	\$5,14	\$5,24	\$5,34	\$5,45
Ebitda			\$1.649.346	\$1.682.333	\$1.715.980	\$1.750.299	\$1.785.305	\$1.821.011	\$1.857.432	\$1.894.580
Impostos			\$371.624	\$403.279	\$413.995	\$424.926	\$436.076	\$447.448	\$459.048	\$470.880
Lucro			\$1.220.823	\$1.279.054	\$1.301.984	\$1.325.373	\$1.349.230	\$1.373.563	\$1.398.384	\$1.423.700

Tabela A.2: Fluxo de caixa completo para a planta de 10K do PBS.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9	ANO 10
Investimento	-\$2.833.142	-\$2.889.805								
Receitas			\$38.110.265	\$38.872.470	\$39.649.920	\$40.442.918	\$41.251.776	\$42.076.812	\$42.918.348	\$43.776.715
CPV			\$27.896.470	\$28.454.399	\$29.023.487	\$29.603.957	\$30.196.036	\$30.799.957	\$31.415.956	\$32.044.275
Custos Fixos			\$4.315.722	\$4.402.036	\$4.490.077	\$4.579.879	\$4.671.476	\$4.764.906	\$4.860.204	\$4.957.408
Utilidades			\$228.688	\$233.262	\$237.927	\$242.686	\$247.539	\$252.490	\$257.540	\$262.691
Depreciação			\$566.628	\$566.628	\$566.628	\$566.628	\$566.628	\$566.628	\$566.628	\$566.628
Preço			\$3,79	\$3,87	\$3,94	\$4,02	\$4,10	\$4,18	\$4,27	\$4,35
Ebitda			\$5.432.945	\$5.541.604	\$5.652.436	\$5.765.485	\$5.880.795	\$5.998.411	\$6.118.379	\$6.240.746
Impostos			\$1.598.585	\$1.634.280	\$1.670.688	\$1.707.824	\$1.745.704	\$1.784.341	\$1.823.750	\$1.863.948
Lucro			\$3.834.360	\$3.907.325	\$3.981.748	\$4.057.661	\$4.135.091	\$4.214.070	\$4.294.629	\$4.376.799

Tabela A.3: Fluxo de caixa completo para a planta de 50K do PBS.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9
Investimento	-\$4.127.500	-\$4.210.050							
Receitas			\$178.525.025	\$182.095.525	\$185.737.436	\$189.452.185	\$193.241.228	\$197.106.053	\$201.048.174
CPV			\$138.735.684	\$141.510.398	\$144.340.606	\$147.227.418	\$150.171.966	\$153.175.405	\$156.238.914
Utilidades			\$789.408	\$805.196	\$821.300	\$837.726	\$854.480	\$871.570	\$889.001
Depreciação			\$825.500	\$825.500	\$825.500	\$825.500	\$825.500	\$825.500	\$825.500
Preço			\$3,56	\$3,63	\$3,70	\$3,79	\$3,86	\$3,94	\$4,02
EBITDA			\$23.858.491	\$24.335.661	\$24.822.374	\$25.318.821	\$25.825.198	\$26.341.702	\$26.868.536
Impostos			\$7.566.338	\$7.723.088	\$7.882.973	\$8.046.056	\$8.212.401	\$8.382.072	\$8.555.137
Lucro			\$16.292.153	\$16.612.573	\$16.939.401	\$17.272.765	\$17.612.797	\$17.959.630	\$18.313.399



# Apêndice B

## Fluxos de Caixa para o PGA

72

Tabela B.1: Fluxo de caixa completo para a planta de 2K do PGA.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9	ANO 10
Investimento	-\$1.874.105	-\$1.911.587								
Receitas		\$7.119.274	\$7.261.660	\$7.406.893	\$7.555.031	\$7.706.131	\$7.860.254	\$8.017.459	\$8.177.808	
CPV		\$4.002.796	\$4.082.852	\$4.164.509	\$4.247.799	\$4.332.755	\$4.419.410	\$4.507.799	\$4.597.955	
Custos Fixos		\$1.718.690	\$1.753.064	\$1.788.125	\$1.823.887	\$1.860.365	\$1.897.572	\$1.935.524	\$1.974.234	
Utilidades		\$92.754	\$94.610	\$96.502	\$98.432	\$100.400	\$102.408	\$104.457	\$106.546	
Depreciação		\$374.821	\$374.821	\$374.821	\$374.821	\$374.821	\$374.821	\$374.821	\$374.821	
Preço		\$3,52	\$3,59	\$3,66	\$3,74	\$3,81	\$3,89	\$3,97	\$4,04	
Ebitda		\$1.237.590	\$1.262.341	\$1.287.588	\$1.313.340	\$1.339.607	\$1.366.399	\$1.393.727	\$1.421.601	
Impostos		\$274.792	\$282.675	\$290.716	\$298.918	\$307.284	\$315.818	\$324.522	\$333.400	
Lucro		\$1.008.761	\$1.026.549	\$1.044.692	\$1.063.198	\$1.082.074	\$1.101.328	\$1.120.967	\$1.140.999	

Tabela B.2: Fluxo de caixa completo para a planta de 10K do PGA.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9	ANO 10
Investimento	-\$2.249.200	-\$2.294.184								
Receitas			\$27.649.233	\$28.202.218	\$28.766.262	\$29.341.587	\$29.928.419	\$30.526.987	\$31.137.527	\$31.760.278
CPV			\$20.013.930	\$20.414.209	\$20.822.493	\$21.238.943	\$21.663.721	\$22.096.996	\$22.538.936	\$22.989.715
Custos Fixos			\$3.179.850	\$3.243.447	\$3.308.316	\$3.374.482	\$3.441.972	\$3.510.811	\$3.581.028	\$3.652.648
Utilidades			\$229.110	\$233.692	\$238.366	\$243.133	\$247.996	\$252.955	\$258.015	\$263.175
Depreciação			\$449.840	\$449.840	\$449.840	\$449.840	\$449.840	\$449.840	\$449.840	\$449.840
Preços			\$2,76	\$2,82	\$2,88	\$2,93	\$2,99	\$3,05	\$3,11	\$3,18
Ebitda			\$3.929.467	\$4.008.056	\$4.088.218	\$4.169.982	\$4.253.382	\$4.338.449	\$4.425.218	\$4.513.723
Impostos			\$1.108.261	\$1.133.292	\$1.158.823	\$1.184.865	\$1.211.428	\$1.238.522	\$1.266.158	\$1.294.347
Lucro			\$2.824.213	\$2.877.855	\$2.932.570	\$2.988.379	\$3.045.304	\$3.103.367	\$3.162.592	\$3.223.002

Tabela B.3: Fluxo de caixa completo para a planta de 50K do PGA.

	ANO 1	ANO 2	ANO 3	ANO 4	ANO 5	ANO 6	ANO 7	ANO 8	ANO 9
Investimento	-\$3.258.662	-\$3.323.835							
Receitas			\$130.167.640	\$132.770.992	\$135.426.412	\$138.134.941	\$140.897.639	\$143.715.592	\$146.589.904
CPV			\$99.833.010	\$101.829.670	\$103.866.264	\$105.943.589	\$108.062.461	\$110.223.710	\$112.428.184
Custos Fixos			\$10.364.730	\$10.572.025	\$10.783.465	\$10.999.134	\$11.219.117	\$11.443.499	\$11.672.369
Utilidades			\$773.892	\$789.370	\$805.158	\$821.261	\$837.686	\$854.440	\$871.528
Depreciação			\$651.732	\$651.732	\$651.732	\$651.732	\$651.732	\$651.732	\$651.732
Preço			\$2,56	\$2,61	\$2,66	\$2,72	\$2,77	\$2,83	\$2,88
Ebitda			\$17.306.746	\$17.652.881	\$18.005.939	\$18.366.058	\$18.733.379	\$19.108.046	\$19.490.207
Impostos			\$5.304.622	\$5.414.866	\$5.527.315	\$5.642.013	\$5.759.004	\$5.878.336	\$6.000.054
Lucro			\$13.287.681	\$13.549.322	\$13.816.197	\$14.088.409	\$14.366.065	\$14.649.274	\$14.938.147