



**Avaliação da Produção Biotecnológica de
Ácido Propiônico Utilizando o Simulador
SuperPro Designer[®]**

Renan Magalhães de Castro

**Monografia em Engenharia
Química**

Orientador

Prof. Elcio Ribeiro Borges, DSc.

Maio de 2021

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE ÁCIDO PROPIÔNICO UTILIZANDO O SIMULADOR *SUPERPRO DESIGNER*[®]

Renan Magalhães de Castro

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, *DSc.*

Danielle da Silveira dos Santos, *DSc.*

Orientado por:

Elcio Ribeiro Borges, *DSc.*

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2021

Ficha Catalográfica

Castro, Renan Magalhães de.

Avaliação da produção biotecnológica de ácido propiônico utilizando o simulador *SuperPro Designer*[®] / Renan Magalhães de Castro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

xvii, 176 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientador: Elcio Ribeiro Borges.

1. Ácido propiônico. 2. Glicerol. 3. *SuperPro Designer*[®]. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Elcio Ribeiro Borges. I. Título.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, que nunca mediram esforços e sempre apoiaram meus estudos na esperança de que eu possa vir a ter uma vida melhor que a deles.

Aos meus amigos e companheiros, que estiveram comigo ao longo de toda essa jornada interminável de EQ.

E àquelas pessoas especiais, que me davam força quando queria desistir e me faziam sorrir quando pensava em chorar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por terem feito das tripas coração para poderem me dar uma vida digna e bancar meus estudos até hoje. Além de terem sido responsáveis pela formação do meu caráter.

Ao meu orientador, Elcio Ribeiro Borges, que com suas aulas e simpatia fez com que eu me interessasse pelos bioprocessos e me tornasse monitor, além de ter me ajudado sempre que precisei.

À professora Verônica Maria de Araujo Calado, que apesar de não me conhecer me estendeu a mão em momento de desespero e me convenceu a não abandonar o barco.

À professora Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto e aos professores Nei Pereira Junior e Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar, pelas ótimas aulas e bom humor cativante.

Ao professor Fábio de Almeida Oroski, que me recebeu em sua sala inúmeras vezes para tirar dúvidas sobre oferta e demanda.

À minha melhor amiga Evelin dos Santos Pereira, a quem compartilho minhas agruras diárias há mais de 10 anos.

À galera que me acompanhou por quase toda a graduação tornando meus dias mais divertidos e me ajudando com as matérias: Izabella Almirante, Daniel Moreira, Nathany Lisboa, Israel Pobleto e Rafael Coelho.

Aos amigos que me deram força na reta final e elevaram minha auto-confiança: Izabela Nascimento e Michel Rebello.

À memória daquela que era meu braço direito e a quem eu mais amei até hoje. Nunca vou me esquecer de você.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE ÁCIDO PROPIÔNICO UTILIZANDO O SIMULADOR *SUPERPRO DESIGNER*[®]

Renan Magalhães de Castro

Maio, 2021

Orientador: Prof. Elcio Ribeiro Borges, DSc.

O ácido propiônico é fundamental para a agricultura por sua capacidade em conservar grãos e alimentos e servir como matéria-prima para a produção de herbicidas e fungicidas. O presente trabalho buscou o desenvolvimento e a avaliação econômica de um processo de produção de ácido propiônico por fermentação de glicerol com *Propionibacterium acidipropionici*, usando para isso o simulador de processos *SuperPro Designer*[®]. Os simuladores *Aspen Plus*[®] e *Aspen HYSYS*[®] foram usados de forma auxiliar, para a obtenção de parâmetros não obtíveis com o programa principal. A partir de uma corrente de glicerina gerada na produção de biodiesel, determinou-se o número econômico de biorreatores batelada necessários para uma produção contínua do ácido e a vazão de glicerina a ser processada. Duas plantas de processo foram geradas na forma de fluxograma, uma sem integração energética e outra com integração energética. A planta integrada proporcionou economia no consumo de utilidades, mas essa redução não teve efeito expressivo no processo como um todo e seu custo global foi ligeiramente maior. Ambas as plantas foram capazes de processar 2.459 t/ano de glicerina e forneceram cerca de 1300 t/ano de ácido propiônico a 99,9 %, produção suficiente para substituir 17,8 % das importações nacionais. Entretanto, ambos os arranjos se mostraram inviáveis economicamente, uma vez que o ácido, vendido a \$ 1,42, apresentou um custo de produção de \$ 32,00/kg. Logo, nenhum dos projetos seria lucrativo e diferentes propostas teriam que ser desenvolvidas. Desse modo, o presente trabalho pode servir como um ponto de partida para a elaboração de futuros estudos, uma vez que novas estratégias podem ser criadas a partir de modificações das plantas originais.

Palavras-chave: ácido propiônico; glicerol; *SuperPro Designer*[®].

Abstract of an undergraduate thesis presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

EVALUATION OF BIOTECHNOLOGICAL PROPIONIC ACID PRODUCTION USING SUPERPRO DESIGNER® SIMULATOR

Renan Magalhães de Castro

May, 2021

Supervisor: Prof. Elcio Ribeiro Borges, DSc.

Propionic acid is essential for agriculture due to its ability to preserve grains and food and serve as raw material for the production of herbicides and fungicides. The present work sought the development and economic evaluation of a propionic acid production process by glycerol fermentation with *Propionibacterium acidipropionici*, using SuperPro Designer® process simulator. Aspen Plus® and Aspen HYSYS® simulators were used to assist in obtaining parameters not available in the main software. From a stream of glycerin generated in biodiesel production, the economic number of batch bioreactors needed for continuous production of the acid and the flow of glycerin to be processed were determined. Two process plants were generated in the form of a flowchart, one with no energy integration and the other with energy integration. The integrated plant provided savings in the consumption of utilities, but this reduction had no considerable effect on the process as a whole and its overall cost was slightly higher. Both plants were able to process 2,459 t/year of glycerin and supplied around 1300 t/year of 99.9% propionic acid, being enough to replace 17.8% of national imports. However, both arrangements proved to be economically unfeasible, since the acid, sold at \$1.42, had a production cost of \$32.00/kg. Therefore, none of the projects would be profitable and different proposals would have to be developed. Thus, the present work can serve as a starting point for the elaboration of future studies, since new strategies can be created from modifications of the original plants.

Keywords: propionic acid; glycerol; SuperPro Designer®.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 APRESENTAÇÃO DO TEMA.....	18
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo geral.....	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 GLICEROL.....	21
2.1.1 Aplicações do glicerol	22
2.1.2 Glicerol oriundo da produção de biodiesel	22
2.1.3 Excesso de glicerol e a gliceroquímica	24
2.2 ÁCIDO PROPIÔNICO.....	26
2.2.1 Aplicações do ácido propiônico	28
2.2.2 Mercado de ácido propiônico	33
2.2.3 Produção por rota química de ácido propiônico.....	37
2.2.4 – Produção por rota biotecnológica de ácido propiônico	43
CAPÍTULO 3 REFERENCIAL TEÓRICO DE SIMULAÇÃO.....	59
3.1 <i>SUPERPRO DESIGNER</i> ®.....	60
3.1.1 Configuração inicial.....	61
3.1.2 Métodos de cálculo de equilíbrio líquido-vapor e densidade de misturas	61
3.1.3 <i>Unit Procedures</i>	67
3.2 <i>ASPEN PLUS</i> ® E <i>ASPEN HYSYS</i> ®	69
CAPÍTULO 4 METODOLOGIA.....	70
4.1 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO ECONÔMICO DE BIORREADORES	72
4.1.1 Determinação do material de construção dos biorreatores.....	73
4.1.2 Determinação das dimensões dos biorreatores.....	73
4.1.3 Determinação dos preços dos biorreatores	75
4.1.4 Determinação do fator de economicidade e do número econômico de biorreatores.....	79
4.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA.....	80
4.3 DETERMINAÇÃO DA BASE DE CÁLCULO	81
4.3.1 Estimação da vazão de glicerina loira da usina de Anápolis e potencial produção de ácido propiônico.....	82
4.3.2 Estimação do volume de biorreator necessário para suprir a demanda nacional	83

4.3.3	Estimação da vazão de produto proporcionada por um biorreator de 185 m ³	83
4.4	SIMULAÇÃO DO PROCESSO	84
4.4.1	Preparo do simulador e registro dos componentes.....	84
4.4.2	Cálculos de densidade.....	85
4.4.3	Escolha do método termodinâmico de equilíbrio líquido-vapor.....	85
4.4.4	Seção de tratamento da glicerina	88
4.4.5	Seção de fermentação.....	99
4.4.6	Seção de purificação do ácido propiônico	113
4.4.7	Integração energética	123
4.4.8	Avaliação econômica preliminar	126
	CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
5.1	PLANTA SEM INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	129
5.1.1	Programação e dados de produção.....	129
5.2	PLANTA COM INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA	133
5.2.1	Rede de trocadores de calor.....	133
5.2.2	Programação e dados de produção.....	136
5.3	AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR	136
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	141
	CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	143
6.1	CONCLUSÕES	143
6.2	SUGESTÕES	144
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDICE A FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS	155
A1	FLUXOGRAMA DO PROCESSO NÃO INTEGRADO.....	156
A2	FLUXOGRAMA DO PROCESSO INTEGRADO	157
	APÊNDICE B DADOS DAS CORRENTES DE PROCESSO	158
B1	CORRENTES MATERIAIS DO PROCESSO NÃO INTEGRADO.....	159
B2	CORRENTES MATERIAIS DO PROCESSO INTEGRADO.....	164
	APÊNDICE C LISTAS DOS EQUIPAMENTOS	170
	APÊNDICE D SIMULAÇÃO DOS PERFIS CINÉTICOS DA FERMENTAÇÃO POR MATLAB®	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do glicerol.....	21
Figura 2 - Síntese alcalina de biodiesel metílico.	23
Figura 3 - Número de artigos publicados sobre glicerol ao longo dos anos.	25
Figura 4 - Alguns produtos obtidos por transformação bioquímica do glicerol.	25
Figura 5 - Fórmula estrutural do ácido propiônico.....	26
Figura 6 - Dímero do ácido propiônico.	27
Figura 7 - Uso global do ácido propiônico.	29
Figura 8 - Mecanismo de ação dos conservantes ácidos em contato com célula microbiana.....	31
Figura 9 - Consumo mundial de ácido propiônico em 2016.	35
Figura 10 - Mercado de ácido propiônico: Taxa de crescimento por região, 2019-2024.	37
Figura 11 - Síntese de ácido propiônico pelo processo Reppe.	39
Figura 12 - Fluxograma de produção de ácido propiônico pelo processo Reppe.	39
Figura 13 - Síntese de ácido propiônico pelo processo oxo.....	40
Figura 14 - Fluxograma de produção de propanal pelo processo LPO.	41
Figura 15 - Fluxograma de produção de ácido propiônico como subproduto da oxidação de nafta.	43
Figura 16 - Via do propano-1,2-diol usando L-fucose como substrato.	45
Figura 17 - Via do acrilato.	46
Figura 18 - Via do succinato em propionibactérias.....	47
Figura 19 - a) Ciclo de Wood-Werkman; b) Via de bombeamento de sódio.	48
Figura 20 - Fermentação contínua com retenção celular in situ com filtro rotativo....	55
Figura 21 - Trecho de fluxograma construído no SuperPro Designer® mostrando um aquecedor, uma coluna de destilação e correntes de processo.....	67
Figura 22 - Exemplo de um procedimento unitário em um fermentador.....	68
Figura 23 - Gráfico de $\log p \times \log Vu$ e o fator de economicidade a	73
Figura 24 - Geometria dos biorreatores.	74
Figura 25 - Determinação do fator de economicidade (a).	80
Figura 26 - Primeiros passos para a seleção de métodos termodinâmicos.	86
Figura 27 - Procedimento para componentes polares não-eletrólitos.	87
Figura 28 - Opções para cálculos de vapor usando coeficientes de atividade.	87
Figura 29. Janela com os parâmetros de interação binária de Wilson para os componentes da glicerina no SuperPro Designer®.	89
Figura 30 - Simulação em Aspen Plus® da solubilidade de NaCl na glicerina loira... 90	90
Figura 31 - Diagrama para a escolha da técnica de separação de sólidos.	91
Figura 32 - Classificação de centrífugas por diâmetro de partícula.....	93
Figura 33 - Representação de uma centrífuga de disco de bocais.	93
Figura 34 - Representação de uma centrífuga de disco no SuperPro Designer®.....	94
Figura 35 - Representação de um aquecedor no SuperPro Designer®.....	96
Figura 36 - Representação de um tambor de flash no SuperPro Designer®.....	97
Figura 37 - Representação de um resfriador no SuperPro Designer®.....	98
Figura 38 - Representação de uma bomba centrífuga no SuperPro Designer®.....	98
Figura 39 - Esquema de funcionamento dos biorreatores.....	100
Figura 40 - Representação de um fermentador no SuperPro Designer®.	101
Figura 41 - Representação de um fermentador no SuperPro Designer®.	103

Figura 42 - Representação de um divisor de fluxo de cinco correntes no SuperPro Designer®	103
Figura 43 - Representação de um misturador de fluxo de cinco correntes no SuperPro Designer®	104
Figura 44 - Esquema da seção de propagação de inóculo.	108
Figura 45 - Cinética de produção do ácido propiônico segundo os parâmetros obtidos por Coêlho (2014).	109
Figura 46 - Janela com os parâmetros de interação binária de Wilson para o cicloexano e os demais componentes.....	113
Figura 47 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor entre água e ácido propiônico. ...	115
Figura 48. Representação de uma coluna de extração L-L no SuperPro Designer®.	116
Figura 49 - Representação de uma coluna de destilação com o método FUG no SuperPro Designer®	118
Figura 50 - Algoritmo para definir a pressão de operação da coluna e o tipo de condensador.....	119
Figura 51 - Representação de uma válvula gaveta no SuperPro Designer®.....	122
Figura 52 - Representação de um misturador de fluxo de duas correntes no SuperPro Designer®	122
Figura 53 - Esquema de troca de calor respeitando a diferença mínima de 10 °C.	124
Figura 54 - Representação de um trocador de calor no SuperPro Designer®.....	125
Figura 55 - Diagrama de Gantt gerado pelo SuperPro Designer® com a programação das operações de cada biorreator.....	130
Figura 56 - Diagrama representativo das redes de trocadores de calor.....	134
Figura 57 - Custos operacionais anuais por seção:	140

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição média da glicerina loira em usinas brasileiras.	24
Quadro 2 - Propriedades físico-químicas do ácido propiônico.	27
Quadro 3 - Lista de alguns herbicidas produzidos a partir de ácido propiônico.	33
Quadro 4 - Exemplos de propionibactérias lácteas e cutâneas.....	50
Quadro 5 - Estudos diversos sobre a produção de ácido propiônico com <i>P. acidipropionici</i> em diferentes sistemas de cultivo.....	56
Quadro 6 - Exemplos de simuladores de processo.....	60
Quadro 7 - Composição da glicerina loira usada como corrente de entrada da simulação.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de importação do ácido propiônico no Brasil.	35
Tabela 2 - Dados de exportação do ácido propiônico no Brasil.	36
Tabela 3 - Condições experimentais ótimas para a fermentação de glicerol por <i>P. acidipropionici</i>	71
Tabela 4 - Determinação dos preços dos biorreatores.....	79
Tabela 5 - Faixas de diâmetros de partícula para equipamentos de separação de sólido.	92
Tabela 6 - Parâmetros da centrífuga a disco usada na remoção do NaCl.	95
Tabela 7 - Intervalos de tempo entre os funcionamentos dos fermentadores.....	112
Tabela 8 - Parâmetros da centrífuga a disco usada na remoção da biomassa.	114
Tabela 9 - Composição em fração molar das correntes da coluna de destilação. ...	119
Tabela 10 - Dados de equilíbrio na alimentação a 109,7 °C e 32,5 psia.	120
Tabela 11 - Dados de equilíbrio no condensador a 109,6 °C e 32,5 psia.	120
Tabela 12 - Dados de equilíbrio no refeedor a 166,7 °C e 32,5 psia.....	120
Tabela 13 - Parâmetros da coluna de destilação.	121
Tabela 14 - Relação das correntes disponíveis para troca térmica.....	126
Tabela 15 - Preço dos componentes químicos usados no processo.	127
Tabela 16 - Preços das utilidades.	128
Tabela 17 - Tempos de operação de cada biorreator e número de bateladas associadas.	131
Tabela 18 - Consumo de matéria-prima.....	132
Tabela 19 - Comparativo entre as taxas energéticas supridas pelas utilidades nas correntes quentes e frias.....	135
Tabela 20 - Comparativo entre os custos energéticos das utilidades nas correntes quentes e frias.....	135
Tabela 21 - Principais indicadores econômicos das plantas de ácido propiônico. ...	137
Tabela 22 - Custo anual das utilidades.	140
Tabela 23. Constantes cinéticas para a fermentação de glicerol por <i>P. acidipropionici</i>	175

LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1).....	62
(Equação 2).....	62
(Equação 3).....	63
(Equação 4).....	63
(Equação 5).....	64
(Equação 6).....	65
(Equação 7).....	66
(Equação 8).....	66
(Equação 9).....	67
(Equação 10).....	72
(Equação 11).....	72
(Equação 12).....	72
(Equação 13).....	74
(Equação 14).....	75
(Equação 15).....	75
(Equação 16).....	75
(Equação 17).....	75
(Equação 18).....	76
(Equação 19).....	76
(Equação 20).....	77
(Equação 21).....	77
(Equação 22).....	77
(Equação 23).....	77
(Equação 24).....	77
(Equação 25).....	78
(Equação 26).....	78
(Equação 27).....	82
(Equação 28).....	83
(Equação 29).....	84
(Equação 30).....	85
(Equação 31).....	95
(Equação 32).....	101
(Equação 33).....	102
(Equação 34).....	102
(Equação 35).....	102
(Equação 36).....	108
(Equação 37).....	120
(Equação 38).....	120
(Equação 39).....	120
(Equação 40).....	124
(Equação 41).....	125
(Equação 42).....	138
(Equação 43).....	139
(Equação 44).....	139
(Equação 45).....	139

(Equação 46).....	174
(Equação 47).....	174
(Equação 48).....	174
(Equação 49).....	174
(Equação 50).....	174
(Equação 51).....	174
(Equação 52).....	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acético
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Ácido propiônico
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ATP	Adenosina trifosfato
BP	<i>British Petroleum</i>
CAP	Propionato acetato de celulose
CIP	<i>Cleaning-in-Place</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FOB	<i>Free on board</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LPO	Processo oxo a baixa pressão
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
NCM	Nomeclatura Comum do Mercosul
<i>P.</i>	<i>Propionibacterium</i>
PD	Ponton e Donaldson
PR	Peng-Robinson
RCP	<i>Recipe cycle time</i>
RK	Redlich-Kwong
Sinopec	Companhia Petroquímica da China
SRK	Soave-Redlich-Kwong

NOMENCLATURA MATEMÁTICA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
a	Fator de economicidade.	-
$a'; b'$	Parâmetros da equação de Watson modificada.	$M L^2 \theta^{-2}$; -
$A'; B'; C'$	Coefficientes da equação de Antoine.	- ; θ ; θ
C_P	Capacidade calorífica a pressão constante.	$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$
D	Diâmetro interno do biorreator.	L
E	Eficiência de soldagem fracionária.	-
F	Fator de correção do material do biorreator.	-
G	Espessura do biorreator.	L
h	Altura dos tampos do biorreator.	L
H	Altura do mosto no biorreator.	L
H'	Entalpia.	$M L^2 T^{-2}$
I	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>	-
k	Constante de proporcionalidade entre preço e volume útil de biorreator.	$\$ L^{-3a}$
K	Constante de saturação ou constante de inibição (avaliar o índice subscrito).	$M L^{-3}$
K'	Volatilidade.	-
L	Altura da seção cilíndrica do biorreator.	L
m	Massa.	M
\dot{m}	Vazão mássica.	$M T^{-1}$
m'	Coefficiente específico de manutenção	T^{-1}
n	Número de mols.	N
N	Número de biorreatores.	-
p	Preço do biorreator.	$\$$
P'	Concentração de produto.	$M L^{-3}$
P	Pressão.	$M L^{-1} T^{-2}$
q	Qualidade da alimentação da coluna de destilação.	-
\dot{Q}	Taxa de calor.	$M L^2 T^{-1}$
R	Constante universal dos gases.	$M L^2 T^{-2} N^{-1} \theta^{-1}$
R^2	Coefficiente de determinação.	-

R'	Razão de refluxo.	-
S'	Concentração de substrato.	$M L^{-3}$
t	Tempo.	θ
T	Temperatura.	θ
V	Volume.	L^3
W	Peso do biorreator.	M
x	Fração molar no líquido.	-
X'	Concentração de biomassa.	$M L^{-3}$
y	Fração molar no vapor.	-
Y	Coefficiente de rendimento.	-
Z	Máxima tensão permitida para o material do biorreator na temperatura de projeto.	$M L^{-1} T^{-2}$

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
α	Volatilidade relativa.	-
$\bar{\alpha}$	Volatilidade relative média.	-
γ	Coefficiente de atividade.	-
λ	Coefficiente de contribuição volumetrica.	-
μ	Taxa específica de crescimento.	T^{-1}
ρ	Densidade.	$M L^{-3}$
ϑ	Coefficiente estequiométrico	-
φ	Vazão de mosto descarregada pelo biorreator.	$L^3 T^{-1}$
Φ	Coefficiente de fugacidade.	-
ω	Fator acêntrico.	-

SOBRESCRITOS

Símbolo	Descrição
l	Líquido.
sat	Saturação.
v	Vapor.

SUBSCRITOS

Símbolo	Descrição
0	Inicial.
ano	Ano de referência.

<i>AP</i>	Ácido propiônico.
<i>AS</i>	Ácido succínico.
<i>B</i>	Refervedor.
<i>d</i>	Projeto.
<i>D</i>	Destilado.
<i>e</i>	Econômico.
<i>E</i>	Entrada.
<i>F</i>	Fermentação.
<i>HK</i>	Chave-pesado.
<i>i</i>	Componente genérico <i>i</i> .
<i>L</i>	Associado à altura do mosto no biorreator.
<i>LK</i>	Chave-leve.
<i>m</i>	Máximo.
<i>mín</i>	Mínimo.
<i>M</i>	Associado ao material do biorreator.
<i>n</i>	Nominal.
<i>o</i>	Operação.
<i>p'</i>	Produto.
<i>P' / S'</i>	Associado ao coeficiente de rendimento do produto em relação ao substrato.
<i>PL</i>	Associado ao custo de escadas e plataformas de acesso ao biorreator.
<i>r</i>	Reduzida.
<i>s</i>	Aço carbono.
<i>S</i>	Saída.
<i>S'</i>	Substrato.
<i>tot</i>	Total.
<i>u</i>	Útil.
<i>V</i>	Associado ao custo do biorreator vazio feito de aço carbono.
<i>X'</i>	Biomassa.
<i>X' / S'</i>	Associado ao coeficiente de rendimento da biomassa em relação ao substrato.

CAPÍTULO 1 APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.1 INTRODUÇÃO

O ácido propiônico é um ácido orgânico de ocorrência natural, muito importante para a agricultura por sua habilidade em conservar grãos e alimentos para consumo humano e animal, além de servir como insumo para a produção de herbicidas e fungicidas (ICIS, 2007). A demanda mundial de ácido propiônico cresce junto com a atividade agrícola, que possui previsão de crescimento de 70 % até 2050 (MORDOR INTELLIGENCE, 2019). Poucas empresas dominam esse mercado (MARKET WATCH, 2019), estimado em cerca de 450 mil toneladas por ano, sendo Alemanha e EUA os principais países produtores (MORDOR INTELLIGENCE, 2019). Em 2019 o Brasil importou cerca de 7 mil toneladas do ácido e a demanda nacional vem crescendo ano após ano (COMEX STAT, 2019).

Industrialmente, a produção de ácido propiônico se dá principalmente pela reação de eteno com monóxido de carbono e água, processo Reppe, ou pela reação de eteno com gás de síntese seguido de oxidação, processo oxo (ICIS, 2009). Apesar de ainda não serem capazes de competir com as rotas químicas, rotas biotecnológicas vêm sendo estudadas por sua capacidade em utilizar matérias-primas renováveis, proporcionar condições mais amenas de processamento e oferecer independência em relação ao petróleo (STOWERS; COX; RODRIGUEZ, 2014). Além dos benefícios citados, o ácido propiônico derivado de biomassa foi identificado como um dos 30 compostos mais importantes em um universo de 300 candidatos com grande potencial para uso como bloco de construção (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2004), isto é, compostos capazes de originar uma ampla gama de compostos derivados de maior valor agregado.

A bactéria *Propionibacterium acidipropionici* está entre os microorganismos mais estudados para a produção biotecnológica de ácido propiônico (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017) e pode utilizar diferentes substratos como fonte de carbono, tais como glicose, lactose, xilose, sorbitol e glicerol (VIDRA; NÉMETH, 2017). O glicerol foi escolhido como o substrato desse trabalho, devido à necessidade de encontrar novas formas de uso desse composto, que acaba sendo produzido em excesso como subproduto da síntese de biodiesel (PEITER *et al.*, 2016).

No Brasil, em 2018, 440.628 m³ de glicerina (nome comercial do glicerol) foram gerados a partir da produção de biodiesel (GIAZZON, 2020), sendo a maior parte exportada para a China (EPE, 2020). 10 kg de glicerol são gerados a cada 100 kg de biodiesel e a absorção insuficiente por parte do mercado pode até mesmo levar a estocagens sem destino definido (PEITER *et al.*, 2016). A necessidade de encontrar formas de mitigar esse excesso originou uma área de estudos chamada gliceroquímica, que tem como objetivo usar o glicerol como bloco de construção para a síntese de outros compostos.

Buscando estudar a obtenção biotecnológica de ácido propiônico por glicerol, Coêlho (2014) avaliou diversos parâmetros pertinentes à fermentação com *P. acidipropionici*, como a presença ou ausência de atmosfera inerte no biorreator, a concentração inicial de substrato e a temperatura de fermentação. Os resultados obtidos foram usados como referência de condições de fermentação no presente trabalho, que visou a obtenção de um processo de obtenção de ácido propiônico a partir de glicerol em escala industrial.

Para a elaboração da planta de processo, simuladores de processo foram usados, sendo o *SuperPro Designer*[®] da Intelligen o simulador principal, e o *Aspen Plus*[®] e o *Aspen HYSYS*[®] da AspenTech, os simuladores auxiliares, usados para a realização de tarefas que o primeiro era incapaz de realizar. Um simulador de processo é um programa de computador usado para a criação de fluxogramas de processo e execução de balanços de massa e energia, estimação de propriedades físico-químicas, cálculo de equipamentos e avaliação econômica (SEIDER *et al.*, 2016). Uma vez definidas as condições de entrada de correntes e equipamentos, o simulador é capaz de executar as tarefas mencionadas e exibe os resultados de saída encontrados, permitindo assim, a análise de um processo e o efeito de modificações de modo quase instantâneo. A esse procedimento, dá-se o nome de simulação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Conceber e avaliar um processo industrial de produção biotecnológica de ácido propiônico a partir de glicerol e *Propionibacterium acidipropionici* usando o simulador de processos *SuperPro Designer*[®]. O glicerol usado foi oriundo da produção de biodiesel de uma usina brasileira.

1.2.2 Objetivos específicos

- Levantar informações acerca da síntese e do mercado de ácido propiônico;
- Especificar o número econômico de biorreatores batelada e a programação de etapas dos biorreatores de modo a gerar um processo contínuo;
- Elaborar em *SuperPro Designer*[®] um fluxograma de processos composto por um setor de purificação de matéria-prima, um setor de fermentação e um setor de purificação de produto;
- Aplicar técnicas de integração energética para reduzir o consumo de utilidades da planta;
- Usar o *SuperPro Designer*[®] para a realização de avaliação econômica preliminar e verificar a viabilidade dos processos gerados e possíveis pontos de melhoria.

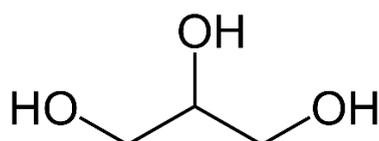
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em duas partes principais. Na primeira discute-se sobre o glicerol: aplicações, métodos de obtenção e a problemática acerca do excedente como subproduto da Indústria de Biodiesel. Na segunda, há um enfoque no ácido propiônico, abordando: aplicações, aspectos mercadológicos e as rotas químicas e bioquímicas de obtenção. Um capítulo a parte foi reservado para a discussão sobre simuladores de processo e sua importância, com foco no modo geral de funcionamento do *SuperPro Designer*[®].

2.1 GLICEROL

O glicerol (N° CAS 56-81-5), também chamado de propano-1,2,3-triol, segundo a nomenclatura União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), se apresenta como um líquido transparente, viscoso, de sabor adocicado (do grego; *glykos* = doce), cuja fórmula pode ser vista na Figura 1. O glicerol é altamente polar, sendo bastante solúvel em água e insolúvel em hidrocarbonetos (MIRANDA; MOURA, 2017).

Figura 1 - Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Mota, Pinto e Lima (2017).

O glicerol ocorre na natureza na forma de triglicerídeos (moléculas formadas pela combinação de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo), que por sua vez, são os constituintes de óleos vegetais e gorduras animais (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

2.1.1 Aplicações do glicerol

O glicerol é amplamente empregado em alimentos e bebidas, agindo como umectante, adoçante e conservante. Pode ainda ser usado como emulsificante e estabilizante quando associado a um ácido graxo, formando um monoglicerídeo. Queijo, iogurte, leite em pó, leite condensado, vinagre, mostarda, adoçantes, manteiga, doces e algumas bebidas alcólicas podem conter glicerol em sua composição. Na Indústria de Cosméticos, é um importante ingrediente em cremes para a pele, loções, espumas de barbear, desodorantes, pastas de dente, maquiagem e sabonetes. Na Indústria Farmacêutica, pode servir como solvente, emoliente e umectante em aplicações como pomadas, cremes para a pele, supositórios e drogas veterinárias. É também usado na fabricação de nitroglicerina, empregada como vasodilatador e como componente explosivo da dinamite (MOTA; PINTO; LIMA, 2017).

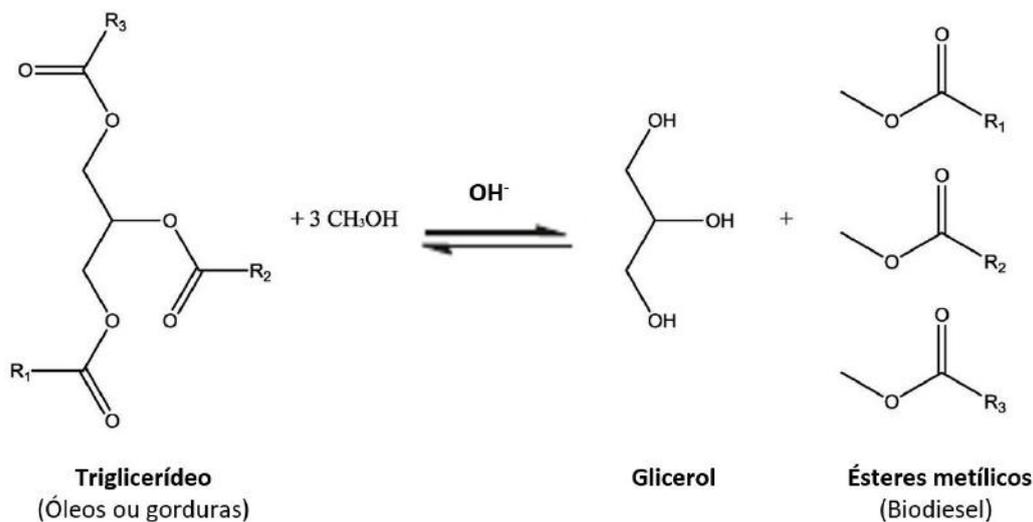
2.1.2 Glicerol oriundo da produção de biodiesel

A maior fonte de glicerol atualmente é a produção de biodiesel (MOTA; PINTO; LIMA, 2017). O biodiesel consiste em alquil ésteres de ácidos graxos, produzidos pela transesterificação e/ou esterificação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, podendo ser usado para substituir combustíveis fósseis em motores de combustão interna por compressão. Por regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel comercializado no Brasil pode ser apenas uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (MIRANDA; MOURA, 2017).

A principal matéria-prima usada no Brasil para a produção de biodiesel é o óleo de soja. Sua transformação em biodiesel pode ser feita por meio de catálise alcalina, catálise ácida ou catálise enzimática, sendo a catálise alcalina o método comercial predominante. Os principais catalisadores nesse método são o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH) e o metóxido de sódio (CH₃ONa) (MOTA; PINTO; LIMA, 2017). Já o álcool usado é geralmente o metanol (CH₃OH), uma vez que é mais barato e, ao contrário do etanol, não facilita a formação de emulsão entre as fases de glicerol e ésteres formadas após a reação, o que

dificultaria a separação entre essas fases. Há também a necessidade de adição de álcool em excesso para o deslocamento do equilíbrio da reação em direção aos produtos (MIRANDA; MOURA, 2017). A Figura 2 mostra a equação química envolvida na síntese de biodiesel metílico por catálise alcalina.

Figura 2 - Síntese alcalina de biodiesel metílico.



Fonte: Adaptado de Bagnato *et al.* (2017).

Ao término da reação de transesterificação, a fase polar, formada majoritariamente por glicerol, possui também metanol não reagido, catalisador básico e resquícios de sabão e água, originados em reações paralelas indesejadas. Essa fase é comumente chamada de glicerina bruta, isto é, a glicerina originada da reação de transesterificação, repleta de contaminantes e sem nenhum tipo de tratamento (POSADA-DUQUE; CARDONA-ALZATE, 2010).

A glicerina bruta e o biodiesel formado podem ser separados por decantação ou centrifugação. Água pode ser adicionada para auxiliar nessa separação e costuma-se adicionar ácido clorídrico ao sistema para transformar os sabões presentes na glicerina em ácidos graxos, permitindo assim sua transferência da fase polar para a fase apolar. Essa etapa também neutraliza o catalisador básico transformando-o em sal. A essa glicerina tratada com ácido, dá-se o nome de glicerina loira. Em geral, essa glicerina possui cerca de 80 % de glicerol e apresenta uma coloração amarelada e mais clara que a glicerina bruta (PRATES, 2012). O Quadro 1 mostra a composição média da glicerina de usinas brasileiras após a etapa de tratamento ácido.

Quadro 1 - Composição média da glicerina loira em usinas brasileiras.

Componente	% em massa
Glicerol	80
Água	7
Metanol	1
Cloreto de Sódio	12

Fonte: Adaptado de Mota, Pinto e Lima (2017).

Para ser utilizada em suas diversas aplicações, há a necessidade de refinar ainda mais a glicerina. Esse refino adicional pode ser empregado por meio de destilação para a retirada de água e metanol, obtendo uma pureza de aproximadamente 95 %. Etapas posteriores podem ser empregadas para a retirada do sal remanescente, como destilação a vácuo e membranas de troca iônica, sendo o primeiro método o mais comum (GROOS *et al.*, 2009).

Apesar de certas usinas de biodiesel purificarem a glicerina a teores próximos de 100 %, muitos produtores costumam não ir além da glicerina loira devido aos altos custos associados com o refino a graus elevados (BIODIESEL BR, 2011).

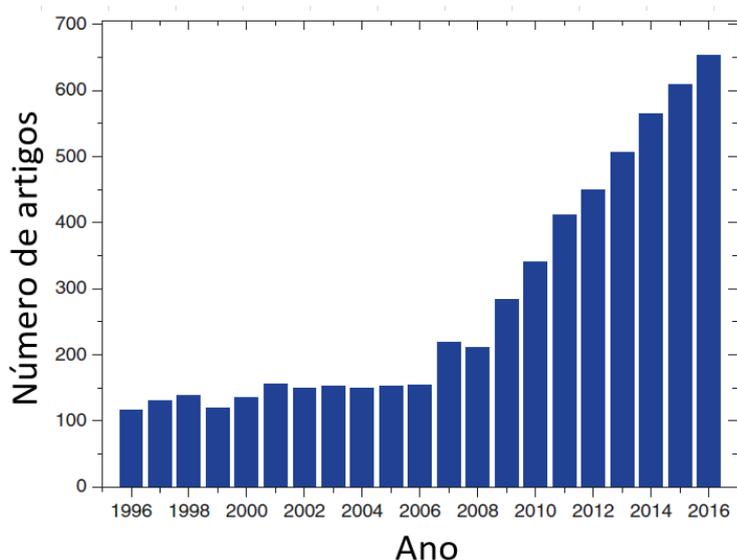
2.1.3 Excesso de glicerol e a gliceroquímica

A cada 100 kg de biodiesel produzido, 10 kg de glicerol são gerados. Inevitavelmente, o crescimento da Indústria do Biodiesel levou a um grande excesso de glicerol (MOTA; PINTO; LIMA, 2017), sendo 65 % de sua produção mundial oriunda da fabricação desse biocombustível (MIRANDA; MOURA, 2017). Não há demanda suficiente para absorver todo o glicerol gerado, de modo que o excesso de oferta leva a queda de preços e a estocagens sem destino definido (PEITER *et al.*, 2016).

Em 2019, o Brasil exportou 283 mil toneladas de glicerol, sendo a China o principal comprador, representando 90 % do total (EPE, 2020). É fundamental, portanto, buscar novas aplicações para o glicerol viabilizando seu consumo em larga escala e agregando valor à cadeia produtiva de biodiesel (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

A Figura 3 ilustra a importância dada à valorização do glicerol na última década pelo salto na quantidade de artigos científicos publicados tendo “*glycerol*” ou “*glycerin*” como palavras-chave.

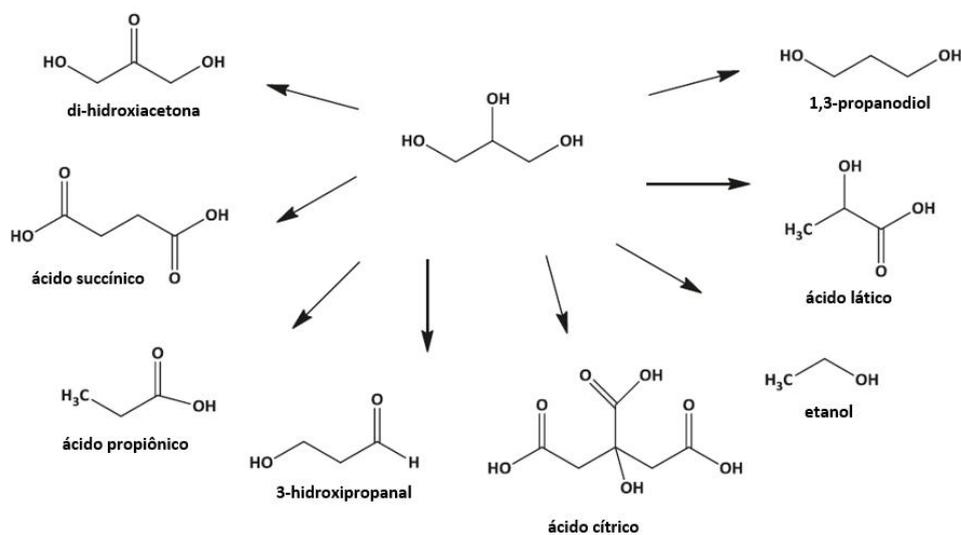
Figura 3 - Número de artigos publicados sobre glicerol ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado de Mota, Pinto e Lima (2017).

A busca por novos produtos oriundos da glicerina deu origem a uma área de estudos conhecida como gliceroquímica. A Figura 4 mostra alguns compostos que podem ser obtidos por transformação bioquímica da glicerina. Dentre os produtos possíveis, está o ácido propiônico.

Figura 4 - Alguns produtos obtidos por transformação bioquímica do glicerol.

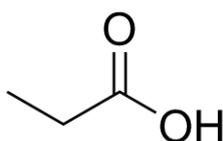


Fonte: Adaptado de Mota, Pinto e Lima (2017).

2.2 ÁCIDO PROPIONICO

O ácido propiônico (N° CAS 79-09-4), também chamado de ácido propílico ou ácido propanóico, segundo a nomenclatura da IUPAC, se apresenta como um líquido corrosivo, transparente, de aspecto oleoso e odor pungente (intenso e desagradável) (CDC, 2018). Sua fórmula química é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ e trata-se de um ácido monocarboxílico saturado, cuja fórmula estrutural pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Fórmula estrutural do ácido propiônico.



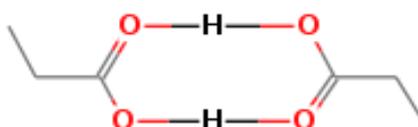
Fonte: Carl Roth (2019).

O ácido propiônico é um ácido orgânico de ocorrência natural, oriundo do processo fermentativo de bactérias do gênero *Propionibacterium* e encontrado em meios diversos, estando presente em produtos lácteos, no estômago de animais ruminantes e até mesmo no metabolismo humano. Tais bactérias, chamadas de forma geral de propionibactérias, participam do processo de maturação do queijo suíço, por exemplo, e convertem ácido láctico e lactatos em ácido propiônico e dióxido de carbono, sendo este último o responsável pelos buracos característicos nesse tipo de queijo (BORGES, 2011). Em bovinos, participam da digestão da celulose contida no pasto e liberam ácido propiônico e ácido acético no estômago desses animais (BASF, 2006). Já em humanos, o ácido é produzido em pequenas quantidades pela quebra de aminoácidos e oxidação de ácidos graxos (DOW, 2015). O ácido oriundo destas quebras é um dos constituintes do suor e é sintetizado por diversas espécies de bactérias propiônicas encontradas na pele humana. Dentre estas espécies, a *Propionibacterium acnes*, é a mais notável. Esta bactéria vive principalmente nas glândulas sebáceas da pele e é a principal causadora da acne (ARA *et al.*, 2006).

O ácido propiônico possui propriedades intermediárias entre os ácidos orgânicos de menor massa molar (ácidos fórmico e acético) e os ácidos graxos de maior massa molar e apresenta reações comuns aos ácidos carboxílicos, podendo ser convertido a amida, éster, anidrido, cloreto de ácido e carboxilato. É solúvel em

água em todas as proporções, mas pode ser separado da mesma pela adição de sais (efeito de *salting out*) (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Assim como os demais ácidos monocarboxílicos, suas moléculas podem dar origem a duas ligações de hidrogênio, o que faz com que as moléculas de ácido propiônico interajam fortemente entre si e se apresentem na forma de dímeros (SABLINSKAS *et al.*, 2010), como mostra a Figura 6. A presença dessas ligações de hidrogênio faz com que tanto seu vapor como suas soluções se afastem da idealidade.

Figura 6 - Dímero do ácido propiônico.



Fonte: NIST (2018).

O Quadro 2 apresenta alguns valores referentes às propriedades do ácido propiônico.

Quadro 2 - Propriedades físico-químicas do ácido propiônico.

Massa Molar	74,079 g/mol
Ponto de Fusão	- 20,5 °C
Ponto de Ebulição	141,15 °C
Ponto de Fulgor	52 °C
Temperatura de Autoignição	465 °C
Densidade (@ 25 °C)	0,9882 g/cm ³
Viscosidade (@ 25 °C)	1,030 mPa.s
pKa (@ 25 °C)	4,87
Solubilidade em H ₂ O	Miscível

Fonte: Lide (2009).

A descoberta do ácido propiônico se deu pelo químico austríaco Johann Gottlieb em 1844, que o observou dentre os produtos de degradação do açúcar. Nos anos seguintes, o ácido chegou a ser produzido por diferentes químicos e diferentes rotas, sem que soubessem que se tratava da mesma substância. O

esclarecimento veio apenas em 1847, sendo o químico francês Jean-Baptiste Dumas, o responsável pela descoberta. Dumas foi quem concebeu o termo “ácido propiônico”, com base nas palavras gregas “*protos*” (primeiro) e “*pion*” (gordura). Tal nomeação deve-se ao fato de que o ácido propiônico é o menor ácido monocarboxílico a exibir propriedades de ácidos graxos, como a produção de uma camada oleosa sobre a água quando separado por *salting out* e por dar origem a um sal de potássio saponáceo. A primeira produção por via fermentativa foi reportada por Freudenreich e Orla-Jensen em 1906, que isolaram o microorganismo responsável por sua síntese e o estudaram extensivamente, principalmente com relação à produção de queijo (SIVAKUMAAR; JOE; SUKESH, 2010).

2.2.1 Aplicações do ácido propiônico

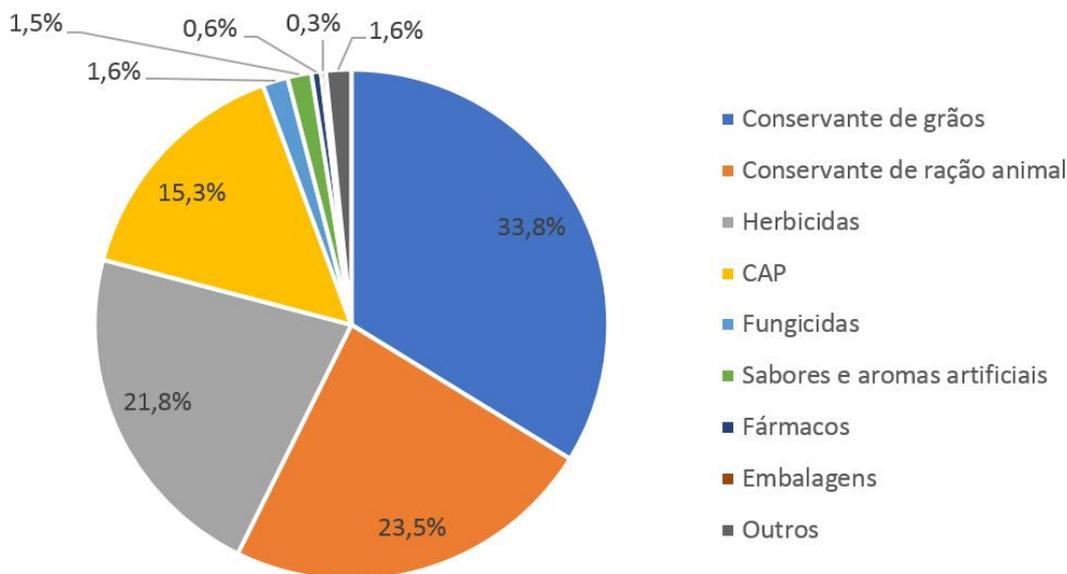
O ácido propiônico é considerado um importante bloco de construção químico (LIU *et al.*, 2012), isto é, sua molécula pode ser convertida em uma série de compostos secundários, que darão origem a uma grande variedade de produtos (BIO-TIC, 2014). Sua relevância é tal que em um estudo do Departamento de Energia dos EUA sobre blocos de construção derivados de biomassa, ele foi selecionado entre os 30 compostos com maior potencial em um universo de mais de 300 candidatos (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2004).

Devido a suas propriedades antimicrobianas, tanto o ácido propiônico como seus derivados, chamados de propionatos ou propanoatos, tem como principal função agir como conservantes em grãos e alimentos para consumo animal e humano (SIVAKUMAAR; JOE; SUKESH, 2010). O ácido propiônico também é usado como intermediário químico na produção de herbicidas, na síntese de propionato acetato de celulose (CAP), fármacos, cosméticos, perfumes, corantes, em sabores e aromas artificiais de frutas, em ésteres usados como solventes, em plastificantes e produtos de borracha.

A Figura 7 mostra a distribuição percentual do ácido propiônico quanto às suas aplicações, ficando evidente a grande participação do ácido como conservante (57,3 %) e na produção de herbicidas (21,8 %) e CAP (15,3 %), um importante termoplástico usado como formador de filmes em tintas de impressão,

em vernizes claros de impressão sobreposta e em esmaltes extra-brilho (Polymer Properties Database, 2018).

Figura 7 - Uso global do ácido propiônico.



Fonte: Elaboração própria com dados de ICIS (2007).

2.2.1.1 Conservantes

A aplicação do ácido propiônico como conservante se dá pelo uso de soluções do ácido puro ou de seus sais de potássio, cálcio, sódio ou amônio. Para a preservação de ração animal, o ácido propiônico é um conservante ideal, podendo manter a ração em boas condições por cerca de um ano. A solução é borrifada sobre a ração para prevenir o crescimento de bolores, cujas toxinas podem causar problemas digestivos, de fertilidade, e imunodeficiência nos animais. Também combate o crescimento de leveduras, bactérias e insetos como o caruncho-do-trigo, que pode causar perdas consideráveis em rações e grãos armazenados. O ácido é totalmente digerido pelos animais e pode também ser aplicado em seus bebedouros, uma vez que impede o crescimento de algas e outros microorganismos na água, evitando sua contaminação (BASF, 2006).

Na agricultura, segundo dados da empresa norte-americana Dow, 75 % do ácido propiônico é usado na forma de propionato de amônio, por ser menos corrosivo aos equipamentos agrícolas. O propionato em solução pode ser aplicado

em grãos de alta umidade estocados internamente como a aveia, o milho, a cevada, o trigo e o sorgo; em feno; em superfícies de áreas de armazenamento de silagem e grãos para agir como sanitizador; e em forragens de criadouros de aves (DOW, 2015).

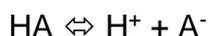
Na Indústria Alimentícia, o ácido propiônico e seus sais de sódio, cálcio e potássio recebem os códigos E 280, E 281, E 282 e E 283, respectivamente, e são usados para inibir o crescimento de bolores em pães, bolos, queijos, carnes, frutas, vegetais e salsichas enlatadas (BOYAVAL; CORRE, 1995). Segundo a empresa alemã BASF, aproximadamente um quinto do ácido propiônico vendido é destinado ao uso como conservante alimentício, sendo os pães os alimentos que mais demandam esses aditivos (BASF, 2006). Além de não atacarem as leveduras de panificação, o ácido e seus propionatos também inibem o crescimento de bactérias *Bacillus mesentericus*, causadoras de *rope* (LÜCK; JAGER, 1997), uma infecção que faz com que o miolo do pão adquira um cheiro desagradável e se torne úmido e pegajoso, formando longas tiras viscosas entre seus pedaços (ESPAÇO DO GOURMET, 2015). Com relação aos queijos, certas variedades já apresentam certa quantidade de ácido propiônico, produzido naturalmente durante sua maturação, mas o ácido presente não é suficiente para a proteção do alimento e soluções de propionato de cálcio e sódio devem ser aplicadas em pequena quantidade (LÜCK; JAGER, 1997).

No Brasil, o ácido e seus propionatos são conservantes aprovados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e não possuem um limite máximo de ingestão diária aceitável (ANVISA, 2009). Além disso, constam na lista de produtos geralmente reconhecidos como seguros (Generally Recognized as Safe) da agência federal americana Food and Drug Administration (FDA), o que significa que especialistas atestam que a adição de tais substâncias aos alimentos não apresenta riscos à saúde (FDA, 2018).

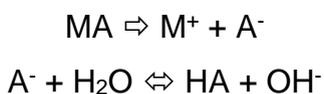
Mecanismo de ação

A propriedade antimicrobiana é comum aos ácidos carboxílicos. Além do ácido propiônico, os ácidos acético, sórbico e benzóico são exemplos de conservantes bem estabelecidos (CHAIA *et al.*, 1994). Apesar de terem estruturas diferentes, todos inibem os microorganismos de maneira semelhante e são mais efetivos em

ambientes com baixo pH (STRATFORD; ANSLOW, 1998). Os parágrafos a seguir abordam o mecanismo de ação desses ácidos em microorganismos. Os ácidos carboxílicos são ácidos fracos e ao serem solubilizados em água, parte das moléculas de ácido são desprotonadas e forma-se um equilíbrio entre as formas dissociadas (H^+ e A^-) e não dissociada (HA):



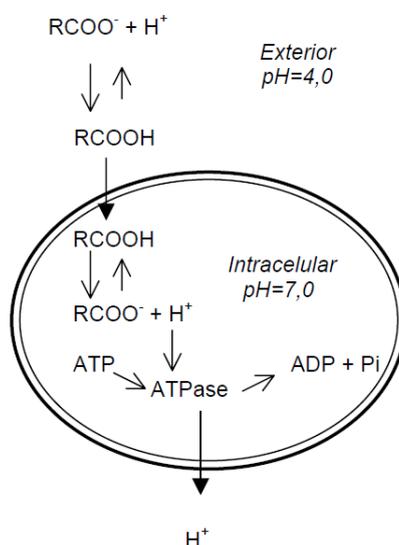
Equilíbrio semelhante é estabelecido na dissolução de sais (MA) desses ácidos, os quais após serem dissociados em água, sofrem reação de hidrólise com a mesma e dão origem a moléculas do ácido que o originou:



Em ambos os casos, o equilíbrio no sentido da forma não dissociada do ácido é favorecido quando o meio em que se encontra é pouco alcalino, ou seja, tem pH menor. Essa é a razão pela qual os conservantes ácidos são mais efetivos em valores de pH mais baixos (STRATFORD; ANSLOW, 1998).

A Figura 8 ilustra bem o que ocorre na célula microbiana quando em contato com soluções desses ácidos:

Figura 8 - Mecanismo de ação dos conservantes ácidos em contato com célula microbiana.



Fonte: Bernardes (2006).

A forma não dissociada pode atravessar as camadas lipídicas da membrana plasmática das células microbianas por difusão. Dentro do citoplasma, onde o pH é aproximadamente 7 e, portanto, maior do que na solução ácida, as moléculas de ácido se dissociam liberando prótons e os ânions correspondentes. As espécies carregadas não conseguem passar de volta pela membrana lipídica, impermeáveis a íons e espécies polares, e há um acúmulo no meio. O aumento de prótons diminui o pH citoplasmático e para contra-balancear esse efeito, uma quantidade extra de adenosina trifosfato (ATP) é consumida pela enzima H⁺-ATPase, fornecendo energia para que haja transporte do próton para fora da célula (CORAL *et al.*, 2008). O uso desse transporte diminui a quantidade de ATP disponível (GU; GLATZ; GLATZ, 1998) e inibe o metabolismo celular, em particular, as enzimas glicolíticas, responsáveis pela oxidação da glicose e geração de ATP (STRATFORD; ANSLOW, 1998). O efeito final é a inibição do crescimento dos microorganismos em contato com a solução.

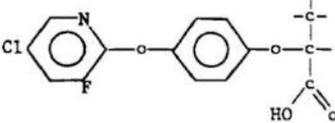
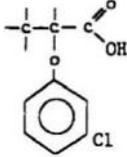
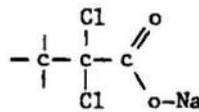
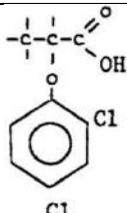
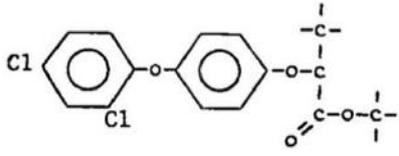
2.2.1.2 Herbicidas

Herbicidas são uma classe de pesticidas destinada ao combate de ervas daninhas e podem ser seletivos ou não-seletivos. Os herbicidas seletivos são usados na agricultura e tem como objetivo atacar plantas indesejadas que crescem no mesmo solo e competem pelos mesmos nutrientes que determinado plantio; a cultura principal não é atacada e permanece inalterada. Já os herbicidas não-seletivos destroem todas as formas de vida vegetal do local onde é aplicado e costumam ser usados para limpar o solo para construções civis ou industriais, trilhos de trem e aterros sanitários (ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, 2019).

O ácido propiônico e seu derivado clorado, o ácido 2-cloropropiônico, são usados na síntese de dezenas de herbicidas (SCHAECHTER, 2009). O 2,2-dicloropropionato de sódio, conhecido como Dalapon, foi o exemplo mais encontrado durante esta pesquisa bibliográfica, sendo citado em Liu *et al.* (2012) e Ahmadi, Khosravi-Darani e Mortazavian (2017), mas dezenas de outros compostos e suas rotas de síntese podem ser encontrados em Unger (1996).

O Quadro 3 apresenta uma lista de alguns herbicidas que usam o ácido propiônico como intermediário químico e pode ser usada como exemplo do potencial do ácido propiônico como bloco de construção.

Quadro 3 - Lista de alguns herbicidas produzidos a partir de ácido propiônico.

Nome genérico	Nomes comerciais	Uso em plantações de	Fórmula estrutural
Clodinafop	Celio [®] , Topik [®] .	Cereais.	
Cloprop	Fruitone CPA [®] .	Abacaxi, ameixa.	
Dalapon	Dowpon [®] , Radapon [®] , Basfapon [®] .	Grama, cana- de-açúcar, borracha, café, azeitona, banana, batata.	
Dichlorprop	Cornox [®] .	Cereais, grama, turfa.	
Diclofop-Methyl	Hoe Grass [®] , Hoelon [®] , Illoxan [®] .	Trigo, cevada, centeio, soja, batata, girassol, tomate.	

Fonte: Elaboração própria com dados de UNGER (1996).

2.2.2 Mercado de ácido propiônico

O mercado de ácido propiônico é um mercado concentrado (MARKET WATCH, 2019), ou seja, dominado por poucas empresas, sendo quatro as responsáveis por 90 % do fornecimento global: BASF SE (31 %) com planta própria em Ludwigshafen, Alemanha, e em joint-venture com a Sinopec (Companhia

Petroquímica da China) em Nanjing, China; The Dow Chemical Company (25 %) em Texas City, EUA; Eastman Chemical Company (20 %) em Kingsport e Longview, EUA; e The Perstorp Group (14 %) em Stenungsund, Suécia (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2017).

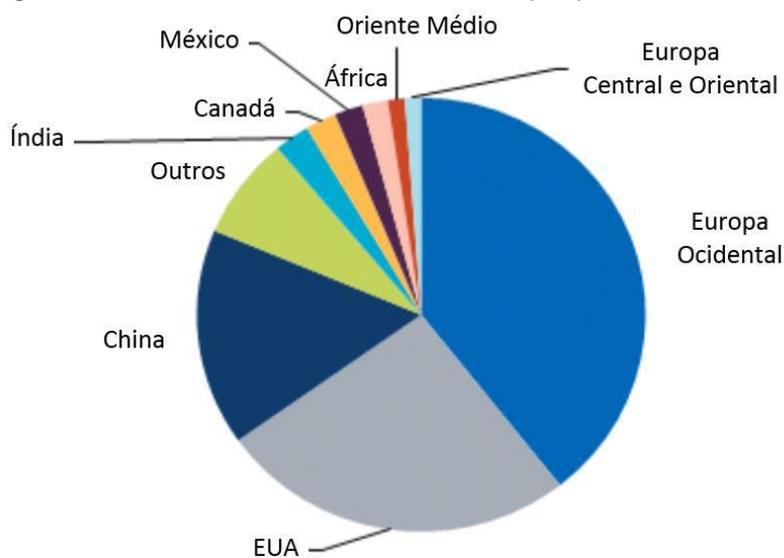
Outras empresas produtoras, citadas como "*key players*" em relatórios sobre esse mercado são: A.M. Food Chemical Co. Ltd. (China); BIOMIN Holding GmbH (Áustria); Celanese Corporation (EUA); Daicel Corporation (Japão); Hawkins, Inc. (EUA); Krishna Chemicals (Índia); Macco Organiques Inc. (República Tcheca); Sasol (África do Sul); Shanghai Jianbei Organic Chemical Co., Ltd. (China); Yancheng Hongtai (China); e Yancheng Huade (China) (BENZINGA, 2019), (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019), (STEEMIT, 2018).

A produção mundial de ácido propiônico é estimada em cerca de 450 mil toneladas por ano com crescimento anual de 2,7 % e preço variando de \$2,00 - \$3,00/kg (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2017). O preço varia de acordo com a pureza, sendo o ácido com grau alimentício ("food grade") vendido com pureza \geq 99,5 % e o ácido grau técnico ("technical grade") com pureza de 85 %.

A Europa domina o mercado, com a Alemanha sendo o maior mercado da região (MORDOR INTELLIGENCE, 2019), seguida pelos EUA (MARKET WATCH, 2019). Além do ácido propiônico em si, tanto a Europa Ocidental quanto a América do Norte são as maiores produtoras e exportadoras de propionatos de cálcio e sódio, que são preferíveis em relação ao ácido propiônico para aplicações em alimentação humana e animal, já que são menos corrosivos e mais fáceis de manusear. A exportação para a Ásia, América do Sul, Europa Central, Europa Oriental, e o Oriente Médio é um fator preponderante para o aumento do consumo do ácido nessas duas regiões. Em 2016, a Europa Ocidental foi responsável por 40 % do consumo mundial de ácido propiônico, seguida pela América do Norte, com 30 %, e pela Ásia, com 23 % (IHS MARKIT, 2016). A

Figura 9 mostra as proporções entre o consumo do ácido em diversas regiões do globo em 2016.

Figura 9 - Consumo mundial de ácido propiônico em 2016.



Fonte: Adaptado de IHS MARKIT (2016).

No Brasil, as importações de ácido propiônico vêm crescendo, tendo aumentado em 2,8 vezes em seis anos. Dados obtidos no Portal Comex Stat, do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, mostram as quantidades importadas e exportadas a cada ano, bem como o valor FOB (*free on board*, isto é, o valor sem custos de frete e seguro da mercadoria) correspondente em dólares. Tais dados podem ser encontrados fornecendo o NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul) 29155010 do ácido propiônico e estão expostos na Tabela 1 e na Tabela 2, abrangendo o período de janeiro de 2013 a dezembro de 2019.

Tabela 1 - Dados de importação do ácido propiônico no Brasil.

Ano	Valor FOB (US\$)	Peso Líquido (kg)
2019	9.178.229	7.291.613
2018	8.178.646	6.660.118
2017	5.322.294	5.180.162
2016	4.511.578	4.516.482
2015	5.098.062	4.381.007

2014	5.222.379	4.176.097
2013	3.149.665	2.621.919

Fonte: Comex Stat (2019).

Tabela 2 - Dados de exportação do ácido propiônico no Brasil.

Ano	Valor FOB* (US\$)	Peso Líquido (kg)
2019	85.531	101.970
2018	32.870	39.962
2017	1.543	4
2015	1.190	200

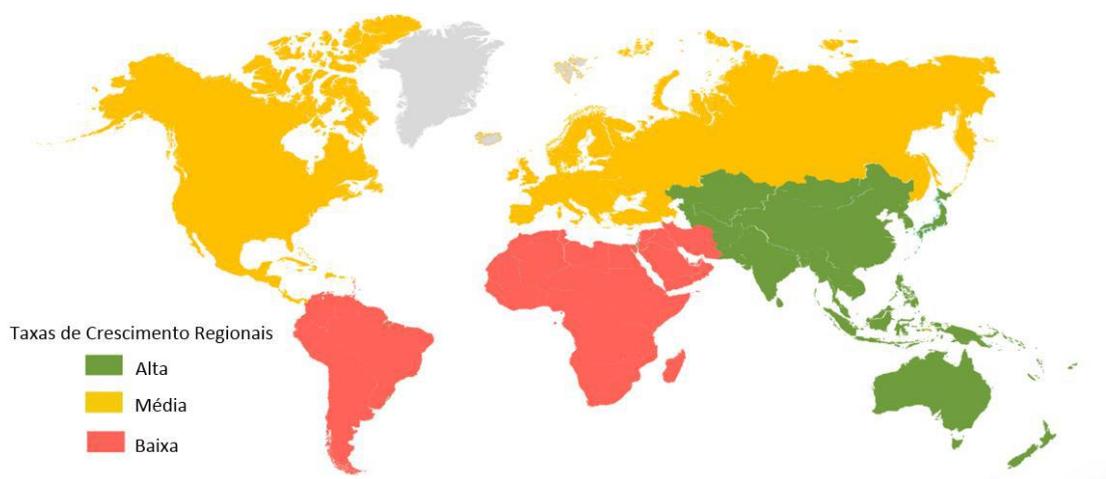
Fonte: Comex Stat (2019).

Analisando-se as tabelas, percebe-se que as quantidades de ácido exportadas são ínfimas quando comparadas às importações, representando apenas 0,4 % das movimentações de 2013 a 2019.

Quanto à perspectivas futuras, a expectativa de diversas empresas de consultoria que elaboraram relatórios sobre o mercado global de ácido propiônico, como Mordor Intelligence (MORDOR INTELLIGENCE, 2019), Persistence Market Research (PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2016), Market Watch (MARKET WATCH, 2019), Fact.Mr (FACT.MR, 2018), Market Research Future (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019) e IHS Markit (IHS MARKIT, 2016), é de que o crescimento desse mercado continue ao longo dos anos. Segundo a Market Watch, a necessidade do ácido propiônico sempre existirá independentemente da situação econômica, já que é largamente dependente dos setores de grãos, alimentação animal, produtos de panificação e enlatados (MARKET WATCH, 2019). A empresa Mordor Intelligence, que fez projeções para o período de 2019 a 2024, cita como principais fatores para o crescimento, a crescente demanda por conservantes de grãos e alimentação animal, a necessidade por parte da Indústria de Alimentos e o uso da matéria prima para produção de CAP (MORDOR INTELLIGENCE, 2019). Já a Persistence Market Research, ao fazer projeções para o período de 2016 a 2026, cita também a produção de herbicidas como um setor importante no consumo futuro do ácido (PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2016).

Espera-se que a Europa continue a dominar o mercado nos próximos 5 anos e que região do Pacífico-Asiático tenha as maiores taxas de crescimento (MORDOR INTELLIGENCE, 2019), devido à presença de países majoritariamente agrícolas como Índia, Tailândia e Vietnã e ao aumento na quantidade de alimentos processados na região (MARKET RESEARCH FUTURE, 2019). A Figura 10 mostra as taxas (baixa, média ou alta) esperadas de crescimento do mercado de ácido propiônico para os diferentes países do globo. Nota-se que é esperada uma taxa de crescimento baixa para a América do Sul e África no período.

Figura 10 - Mercado de ácido propiônico: Taxa de crescimento por região, 2019-2024.



Fonte: Adaptado de Mordor Intelligence (2019).

A longo prazo a demanda pelo ácido continuará crescendo. Projeta-se que em 2050, haverão 9,1 bilhões de pessoas no mundo e que será necessário aumentar a produção mundial de alimentos em 70 %. O crescimento resultante na agricultura mundial consequentemente trará um aumento considerável no consumo de ácido propiônico por muitas décadas (MORDOR INTELLIGENCE, 2019).

2.2.3 Produção por rota química de ácido propiônico

Industrialmente, o ácido propiônico é obtido a partir de matérias-primas provenientes da Indústria Petroquímica. Mais de uma rota é possível e três modos de obtenção foram usados pela empresa Market Watch em seu relatório de 2019

(MARKET WATCH, 2019) para segmentar o mercado de ácido propiônico: o processo Reppe, o processo oxo e processos onde o ácido propiônico é um subproduto.

O processo Reppe, usado pela BASF, consiste em uma reação de eteno com monóxido de carbono e água; o processo oxo, usado pela Dow e pela Eastman (ICIS, 2009), consiste em uma reação de eteno e gás de síntese formando propanal, seguido de oxidação do aldeído formado; a obtenção de ácido propiônico como subproduto de outros processos, é oriunda basicamente do processo de produção de ácido acético por oxidação de hidrocarbonetos, usado pela Celanese, Daicel e British Petroleum (BP).

O processo Larson também é citado em algumas fontes como Gonzalez-Garcia *et al.* (2017), Vidra e Németh (2017), e Boyaval e Corre (1995), como sendo um dos processos mais usados, mas não foram encontradas mais informações sobre ele, o que leva a crer que talvez não seja um método tão empregado como elas afirmam. Nesse processo, etanol e monóxido de carbono são transformados em ácido propiônico na presença de trifluoreto de boro.

As três principais metodologias industriais de obtenção do ácido propiônico são detalhadas nas páginas a seguir.

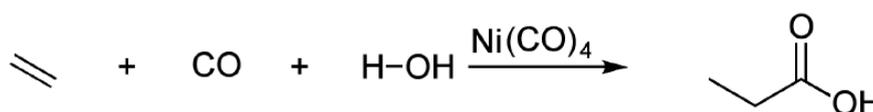
2.2.3.1 O processo Reppe

O processo Reppe consiste em uma reação de hidrocarboxilação de etileno, sendo hidrocarboxilação o nome dado à reação entre um composto insaturado com monóxido de carbono e água (ULLMANN, 2011). O processo Reppe foi desenvolvido na BASF pelo químico Walter Reppe, em 1941, com o intuito de produzir monômeros de propionato de vinila. Reppe descobriu que poderia sintetizar ácido propiônico a partir de etileno e 10 anos depois foi construída uma planta piloto do processo. Em 1960, a primeira planta em larga escala de ácido propiônico entrou em operação no complexo químico de Ludwigshafen, na Alemanha (CPP, 2010).

O processo Reppe consiste em uma reação exotérmica de etileno com monóxido de carbono e água, na presença de um catalisador de tetracarbonilníquel, como mostra a Figura 11. A reação acontece em um reator

cilíndrico vertical, em fase líquida, sob condições de 250 – 320 °C e 150 – 300 atm (HOHENSCHUTZ *et al.*, 1974).

Figura 11 - Síntese de ácido propiônico pelo processo Reppe.

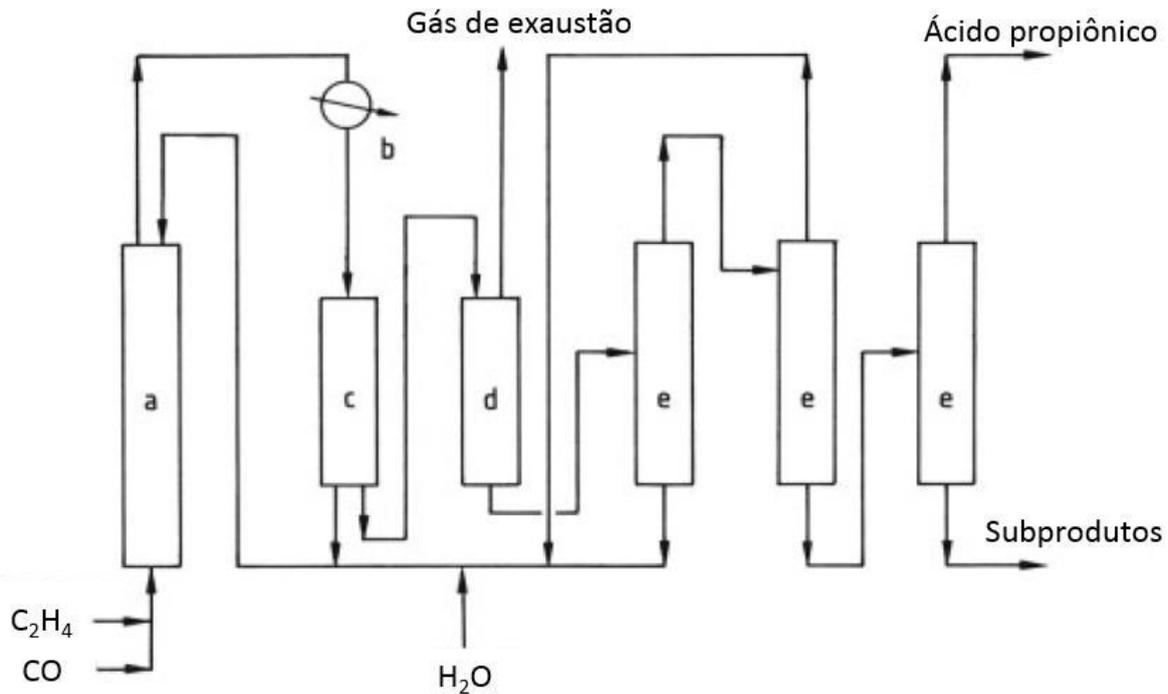


Fonte: Adaptado de Wang (2009).

Etileno e monóxido de carbono são geralmente usados em proporção volumétrica de 1:1 a 1:1,5, enquanto 1,8 a 2,1 mols de água são usados por mol de etileno. O catalisador de níquel pode ser adicionado já na forma de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ou pode ser produzido *in situ*, pela adição de sais graxos de níquel, como o propionato de níquel ou pela simples adição do metal puro. De uma forma ou de outra, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ será produzido sob as condições reacionais. A quantidade a ser usada é de 1 a 2% em massa de níquel com relação à massa de etileno (HOHENSCHUTZ *et al.*, 1974).

A Figura 12 mostra o fluxograma de processo desta síntese.

Figura 12 - Fluxograma de produção de ácido propiônico pelo processo Reppe.



Fonte: Adaptado de Ullmann (2011).

Etileno e monóxido de carbono são comprimidos e continuamente alimentados no reator de alta pressão (a). O ácido propiônico impuro sai pelo topo do reator e é resfriado em um trocador de calor (b). No separador (c), parte do meio reacional resfriado é reciclado para o reator, para controle de temperatura, e a outra parte entra no vaso de expansão (d), dividindo-se em uma corrente de gás e uma corrente ácida. Níquel presente na corrente gasosa é recuperado e volta para o reator e o restante do gás é queimado para recuperação de calor. A corrente ácida é então desidratada e passa por torres de destilação (e), para a obtenção final do ácido propiônico (ULLMANN, 2011).

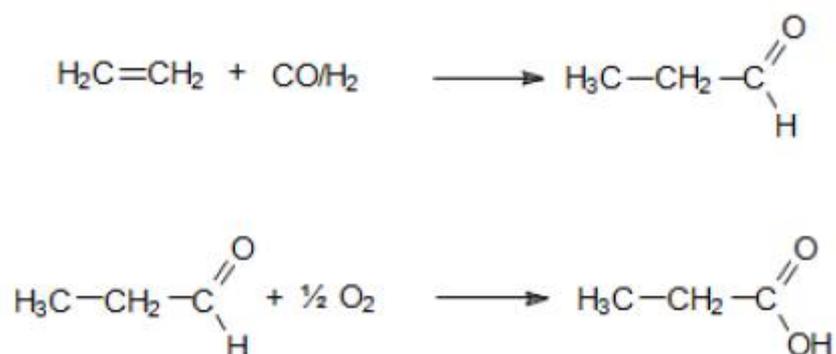
2.2.3.2 O processo oxo

Hidroformilação de olefinas ou processo oxo é o nome dado à síntese de aldeídos, a partir da reação entre olefinas e gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) na presença de um catalisador homogêneo; atualmente, a reação de hidroformilação acontece na presença de catalisadores de ródio (Rh), mas até 1974 os catalisadores de cobalto (Co) eram dominantes na indústria. Nesta síntese, o aldeído formado apresenta um átomo de carbono a mais que a olefina

da qual se originou. Tais reações foram descobertas pelo químico Otto Roelen em 1938 e constituem o principal método de obtenção de aldeídos contendo pelo menos três átomos de carbono, sendo os principais produtos obtidos na faixa de C₃ – C₁₉ (ULLMANN, 2011).

As reações para a produção de ácido propiônico pelo processo oxo, mostradas na Figura 13, consistem na hidroformilação do etileno com monóxido de carbono e água, gerando propanal, e, em uma unidade separada, na oxidação do propanal em ácido propiônico (DOW, 2015).

Figura 13 - Síntese de ácido propiônico pelo processo oxo.

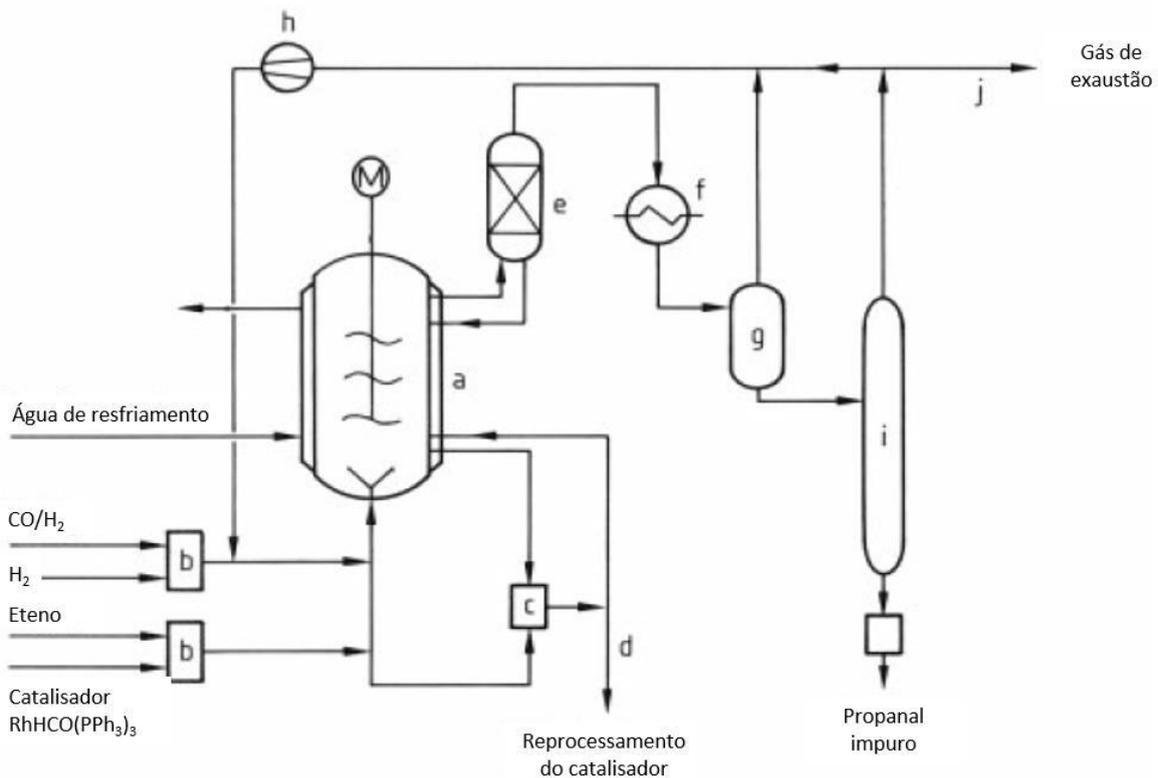


Fonte: Adaptado de Dow (2015).

O processo oxo a baixa pressão (LPO), catalizado com hidreto de carbonilo tris(trifenilfosfina)ródio (RhHCO(PPh₃)₃), é o processo mais importante de produção de propanal. Foi desenvolvido pela Union Carbide (comprada pela Dow em 2001) em parceria com as empresas Davy McKee Corp. e Johnson Matthey (ULLMANN, 2011).

A Figura 14 mostra um fluxograma do processo LPO.

Figura 14 - Fluxograma de produção de propanal pelo processo LPO.



Fonte: Adaptado de Ullmann (2011).

A reação acontece em pressão aproximada de 20 bar e temperaturas entre 85 e 115 °C, em um reator de tanque agitado (a), feito de aço inoxidável e resfriado por uma jaqueta com água para absorver o calor da reação. Os reagentes e o catalisador de reposição são alimentados pelo fundo do reator, sendo purificados (b) para evitar envenenamento do catalisador por impurezas. Para manter a atividade catalítica, é necessário retirar e reprocessar continuamente uma parte do meio reacional (c). De tempos em tempos, todo o catalisador deve ser retirado e reprocessado (d). Os produtos da reação e gases não reagidos saem do reator e passam por um eliminador de névoa (e), um condensador (f) e um vaso de separador (g). Reagentes e parte do etano formado como subproduto são reciclados ao reator pelo compressor (h). A quantidade de etano no sistema é ajustada por meio da linha de purga (j). Na coluna de stripping (i), o eteno residual é eliminado e o propanal, ainda impuro, segue para purificação por destilação (ULLMANN, 2011).

A oxidação do propanal acontece em fase líquida, em temperaturas relativamente baixas (50 – 100 °C). Pode-se usar ar ou oxigênio puro e geralmente catalisadores são adicionados para diminuir o tempo de reação e a temperatura do processo (ULLMANN, 2011). Sais de metais de transição são geralmente usados

para esse fim, sendo sais de manganês e cobalto, os mais indicados (LANGDON; SCHWOEGLER, 1951). Não foram encontrados fluxogramas do processo de oxidação.

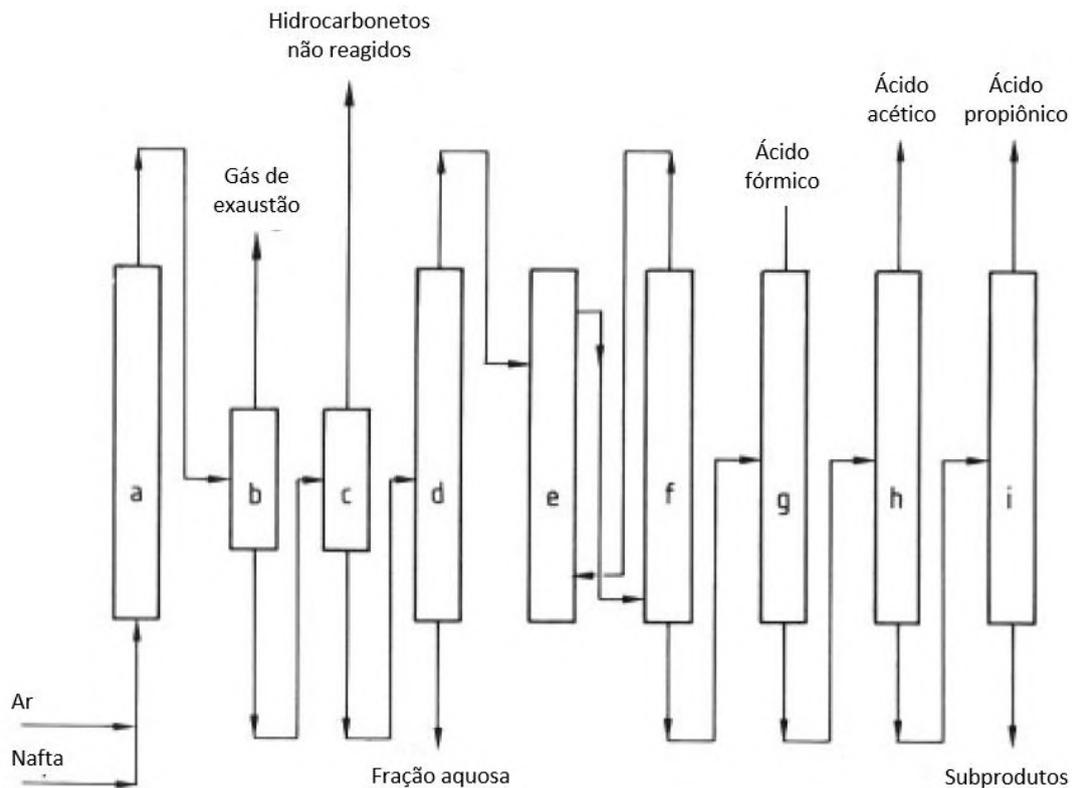
2.2.3.3 Ácido propiônico como subproduto

Uma grande quantidade de ácido propiônico pode ser obtida por oxidação direta de hidrocarbonetos. Esse processo é principalmente empregado para a produção de ácido acético e é usado pelas empresas BP, Celanese e Daicel, sendo o ácido propiônico, o ácido fórmico e uma mistura de isômeros de ácido butírico formados como subprodutos. A proporção de ácido propiônico formado varia com a matéria-prima usada, sendo por exemplo, 31 % para metilpentano como reagente inicial e 10 - 15 % para nafta (reagente mais comumente usado).

A Figura 15 ilustra o processo de obtenção usado pela BP.

Nafta é pré-aquecida a 170 °C e oxidada com ar em uma pressão de 40 – 45 bar em vários reatores (a) em série. A descarga dos reatores é resfriada e passa por um separador gás-líquido (b), onde gases são eliminados. O líquido, composto por uma fração aquosa e uma fração de hidrocarbonetos, segue para um separador líquido-líquido (c), onde os hidrocarbonetos são separados da fase aquosa. Esta, passa então por uma coluna de destilação (d), onde os ácidos são separados da água e passam por uma coluna de extração (e) para remoção de humidade. Em (f) o agente de extração é separado e a mistura de ácidos segue para torres de destilação (g) – (i), onde cada ácido será separado dos demais.

Figura 15 - Fluxograma de produção de ácido propiônico como subproduto da oxidação de nafta.



Fonte: Adaptado de Ullmann (2011).

Esse tipo de produção requer uma etapa de recuperação de produtos relativamente complexa e sua viabilidade econômica está atrelada aos mercados dos diferentes produtos obtidos (ULLMANN, 2011). Grandes quantidades de ácido propiônico já foram obtidos por esse meio, mas modificações nos processos de obtenção de ácido acético reduziram muito a obtenção desse ácido como subproduto (ZIM, 2010).

2.2.4 – Produção por rota biotecnológica de ácido propiônico

A produção de ácido propiônico por rotas biotecnológicas tem como grande vantagem a independência de matérias-primas provenientes do petróleo, que além de não ser um recurso renovável, sofre grande volatilidade de preços e tem disponibilidade limitada em certas regiões (STOWERS; COX; RODRIGUEZ, 2014). As rotas fermentativas usam matérias-primas renováveis, e podem ser usadas no reaproveitamento de resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, o melão e o glicerol oriundo da produção de biodiesel (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017).

A produção biotecnológica, entretanto, ainda não consegue competir economicamente com a produção de origem petroquímica. Longos tempos de fermentação, baixa produtividade, baixa concentração final de ácido, baixo rendimento e formação de subprodutos que dificultam e encarecem a recuperação e purificação do ácido propiônico são os fatores que dificultam a implantação industrial do bioprocessos (VIDRA; NÉMETH, 2017). Assim como em outros processos biotecnológicos de obtenção de ácidos orgânicos, os microorganismos produtores de ácido propiônico sofrem inibição pelo produto, que penetra em suas células, acidifica seu citoplasma e desregula sua atividade metabólica, como mencionado na seção 2.2.1, onde o mecanismo de ação do ácido como conservante foi abordado.

Para melhorar a viabilidade da produção fermentativa, além da possibilidade de usar matérias-primas baratas como os rejeitos da Agroindústria (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017), é crucial aumentar a eficiência dos biorreatores e dos processos de separação (KUMAR; BABU, 2006). Avanços recentes em engenharia metabólica aumentaram a tolerância ao ácido das bactérias produtoras, entretanto, a separação dos subprodutos ainda é um problema. Esse problema é agravado pelo fato de que a especificação geral do ácido propiônico é de 99,5 % de pureza e embora esse valor seja atingido com certa facilidade pelos processos petroquímicos, ainda é difícil de ser atingido biologicamente. Deste modo, a melhoria da bactéria produtora permanece como uma opção mais viável e econômica (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2017).

2.2.4.1 Vias fermentativas

Existem três grandes classes de vias metabólicas que levam à produção de ácido propiônico: as vias fermentativas; as vias de catabolismo de aminoácidos; e as vias biossintéticas, que produzem propionato por meio de anabolismo de acetil-CoA com piruvato ou CO₂. Esta seção irá abordar apenas as vias fermentativas; mais informações sobre as vias de catabolismo de aminoácidos e as vias biossintéticas podem ser encontradas em GONZALEZ-GARCIA *et al.* (2017).

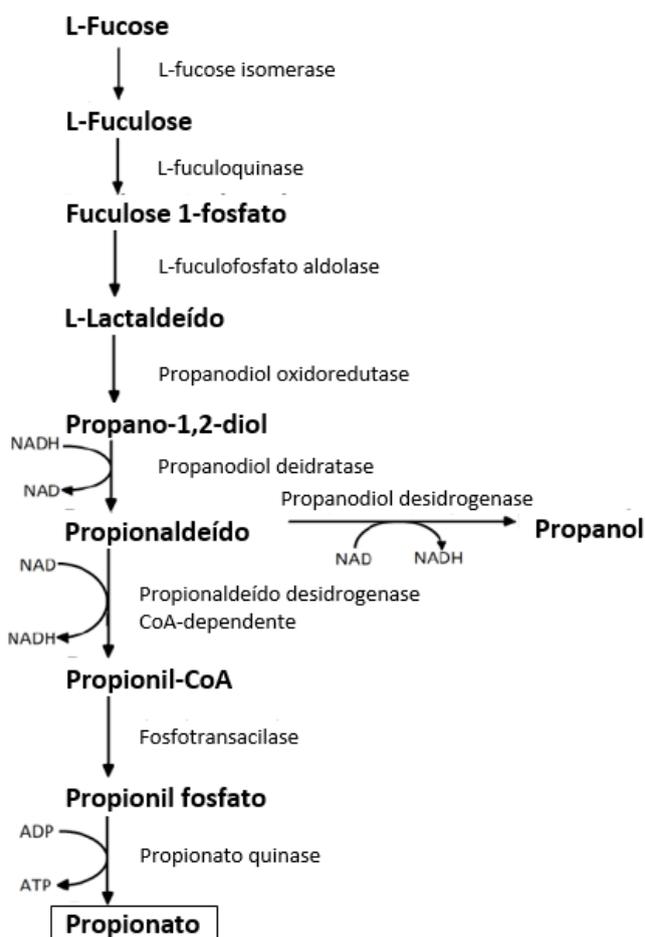
Três vias fermentativas são conhecidas para a produção de ácido propiônico: a via do propano-1,2-diol, a via do acrilato ou ácido acrílico, e a via do succinato ou ácido dicarboxílico (VIDRA; NÉMETH, 2017).

Via do propano-1,2-diol

Esta via é empregada pelas bactérias *Roseburia inulinivorans*, *Salmonella enterica* sorovar *Typhimurium* e *Lactobacillus* genus e tem propano-1,2-diol como intermediário. O propano-1,2-diol pode ser produzido pelo uso de desoxiaçúcares (açúcares nos quais um grupo OH foi substituído por um H) como substrato, como a fucose e a ramnose (VIDRA; NÉMETH, 2017), além de dihidroxiacetona e lactato (PIWOWAREK *et al.*, 2017).

A Figura 16 mostra a rota bioquímica de produção de propionato a partir de L-fucose.

Figura 16 - Via do propano-1,2-diol usando L-fucose como substrato.



Fonte: Adaptado de Vidra e Németh (2017).

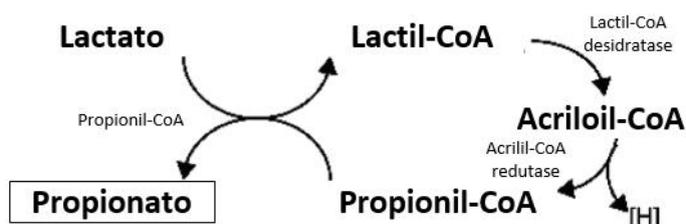
Após uma série de transformações, há geração de propano-1,2-diol, que é convertido em propionaldeído e dá origem a propanol e propionil-CoA. Propionil-CoA é transformado em propionil fosfato e, por fim, propionato. Embora a produção biotecnológica de propano-1,2-diol seja uma área de pesquisa ativa, seu uso para a produção de ácido propiônico não tem sido explorado devido ao maior valor do propano-1,2-diol em relação ao ácido (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2017).

Via do acrilato

Essa via possibilita a conversão de lactato a propionato e é empregada pelas bactérias *Clostridium propionicum*, *Clostridium homopropionicum*, *Coprococcus catus*, *Megasphaera elsdenii* e *Prevotella ruminicola*.

A Figura 17 mostra a via de produção de propionato segundo a rota do acrilato. Piruvato obtido via glicólise é convertido a lactato pela enzima lactato desidrogenase (PIWOWAREK *et al.*, 2017). O lactato é então convertido a lactil-CoA, acrilil-CoA, propionil-CoA, e por fim, chega a propionato. A enzima propionil-CoA transferase é responsável pela transferência da coenzima A do propionil-CoA para o lactato, de modo a proporcionar a formação do lactil-CoA e do propionato.

Figura 17 - Via do acrilato.



Fonte: Adaptado de Gonzalez-Garcia *et al.* (2017).

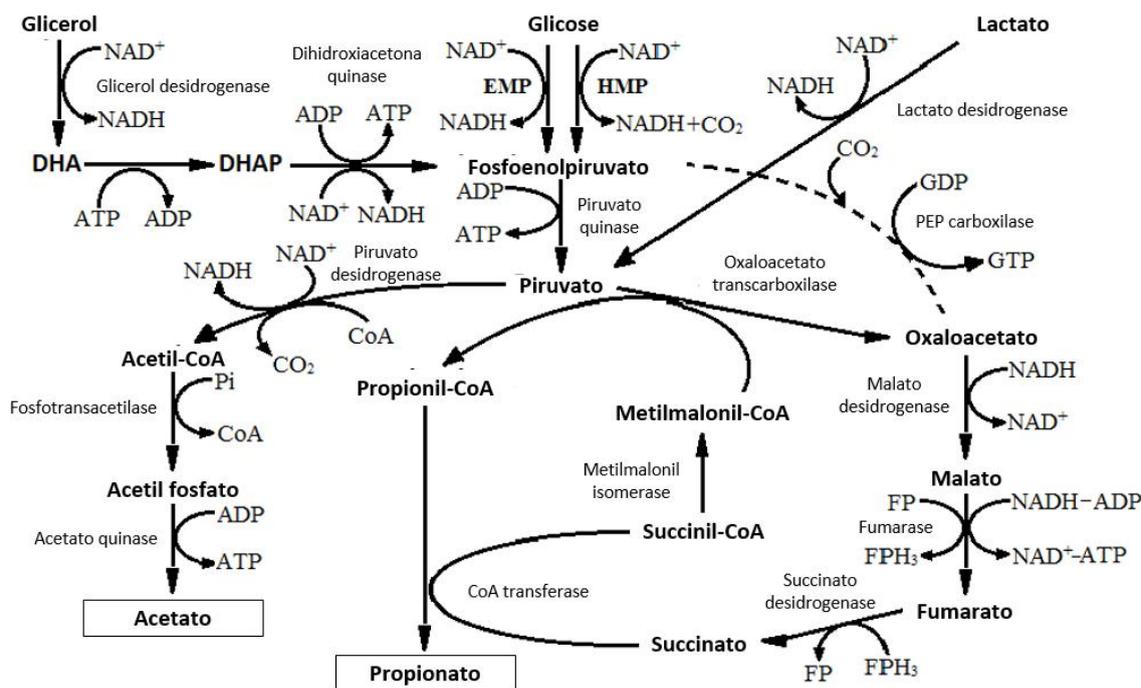
Essa via é ineficiente uma vez que o acrilil-CoA é tóxico às células, causando inibição das mesmas. Além disso, a presença do acrilil-CoA aumenta a proporção de ácido acético produzido como subproduto do ácido propiônico, dificultando a etapa de separação.

Via do succinato

A via do succinato é a via empregada pelas bactérias do gênero *Propionibacterium*, mencionadas na seção 2.1, e pelas bactérias *Veillonella alcalescens* e *Selenomonas ruminantium* (PIWOWAREK *et al.*, 2017) e está disposta na Figura 18.

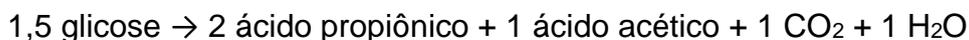
A figura mostra o caminho metabólico de três substratos distintos (glicose, glicerol e lactato) até serem transformados em propionato e acetato, subproduto comum nas produções biotecnológicas do ácido propiônico. Os três substratos são convertidos no intermediário piruvato, e parte das moléculas do intermediário formado seguem por uma rota formadora de propionato enquanto o resto segue para a formação de acetato.

Figura 18 - Via do succinato em propionibactérias.



Fonte: Adaptado de Vidra e Németh (2017).

Teoricamente, as proporções entre os reagentes e os produtos formados são dadas pelas reações a seguir (LIU *et al.*, 2012):

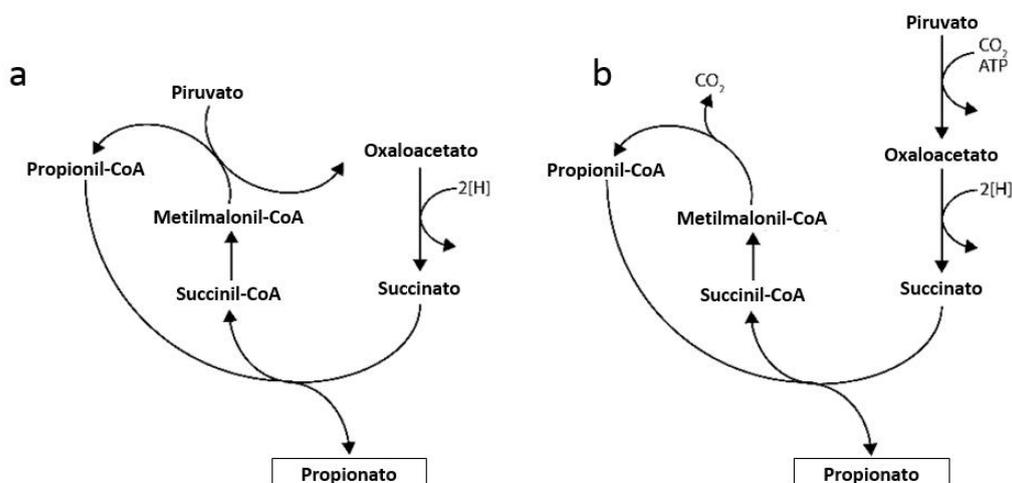


Os rendimentos teóricos são de 0,548 g de ácido propiônico por grama de glicose/ácido láctico ou 0,805 g de ácido propiônico por grama de glicerol.

As equações para a glicose e para o ácido láctico são conhecidas como equações de Fitz e derivam dos primeiros trabalhos sobre fermentação propiônica (BOYAVAL; CORRE, 1995). Apesar de estas reações químicas terem um equacionamento bem definido, experimentos como os de Seshadri e Mukhopadhyay (1993) e Farhadi *et al.* (2013) mostraram que a proporção entre os ácidos formados pode variar com o pH, a temperatura, e o microorganismo empregado durante o cultivo. Além disso, há relatos na literatura de subprodutos que não constam nas reações apresentadas anteriormente: Coêlho (2014) e Goswami e Srivastava (2000) relataram a presença de ácido succínico em fermentações de glicerol e lactose respectivamente, enquanto que Barbirato, Chedaille e Bories (1997) obtiveram ácido succínico, ácido fórmico e propanol em fermentações com glicerol. Sendo assim, as espécies apresentadas nas reações e suas proporções devem ser encaradas apenas como um referencial e não podem ser tomadas como verdades absolutas.

Retornando à discussão da via metabólica, vale salientar que a via do succinato tem pequenas variações no que diz respeito à transformação de piruvato em oxaloacetato e metilmalonil-CoA em propionil-CoA, dando origem a dois mecanismos distintos: o ciclo de Wood-Werkman (Figura 19-a) e a via de bombeamento de sódio (Figura 19-b).

Figura 19 - a) Ciclo de Wood-Werkman; b) Via de bombeamento de sódio.



Fonte: Adaptado de Gonzalez-Garcia *et al.* (2017).

O ciclo de Wood-Werkman é encontrado majoritariamente nas propionibactérias e corresponde ao mecanismo exibido na Figura 18. É caracterizado pela transferência de um grupo carboxila do metilmalonil-CoA para o piruvato, gerando propionil-CoA. Já na via de bombeamento de sódio, encontrada em *Propionigenium modestum*, essa perda de carboxila pelo metilmalonil-CoA e o ganho pelo piruvato ocorre de forma separada e é acoplada ao bombeamento de dois íons sódio pela membrana celular, sendo necessário o consumo de uma molécula de ATP. Esse gasto de ATP não ocorre no ciclo de Wood-Werkman, o que faz com que ele seja o mecanismo mais eficiente da via do succinato. De fato, dentre todas as vias fermentativas conhecidas para a produção de propionato, o ciclo de Wood-Werkman caracteriza-se como o mais eficiente energeticamente, sendo um dos fatores favoráveis ao uso de propionibactérias para a produção de ácido propiônico (GONZALEZ-GARCIA *et al.*, 2017).

2.2.4.2 Microorganismos produtores

As bactérias do gênero *Propionibacterium* são as mais comumente estudadas e usadas para a produção de ácido propiônico e por isso serão o foco do trabalho, mas elas não são as únicas. Além das bactérias citadas nas diferentes vias fermentativas de obtenção de ácido propiônico, constam como outros exemplos de microorganismos capazes de sintetizar o ácido: *Anaerovibrio lipolytica*, *Propionispira arboris*, *Bacteroides fragilis* e *Bacteroides rumenicola* (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017).

As propionibactérias são bacilos, Gram-positivas, catalase-positivas, não móveis, não formadoras de esporos e aeróbias facultativas (CORAL *et al.*, 2008). Se dividem em dois grupos: propionibactérias lácteas e cutâneas. As cutâneas podem agir como patógenos oportunistas (RABAH; CARMO; JAN, 2017), enquanto as lácteas são atóxicas e não patogênicas, sendo seus produtos seguros para consumo humano e amplamente usadas na produção de queijo Suíço, vitamina B12 e ácido propiônico (VIDRA; NÉMETH, 2017). O Quadro 4 mostra alguns exemplos das espécies de cada grupo.

Quadro 4 - Exemplos de propionibactérias lácteas e cutâneas.

Propionibactérias lácteas	Propionibactérias cutâneas
<i>P. acidipropionici</i>	<i>P. acidifaciens</i>
<i>P. cyclohexicum</i>	<i>P. acnes</i>
<i>P. freudenreichii</i> ssp. <i>freudenreichii</i>	<i>P. australiense</i>
<i>P. freudenreichii</i> ssp. <i>shermanii</i>	<i>P. avidum</i>
<i>P. jensenii</i>	<i>P. granulosum</i>
<i>P. microaerophilum</i>	<i>P. propionicum</i>
<i>P. thoenii</i>	<i>P. humerusii</i>

Fonte: Cousin *et al.* (2012).

Diversas propionibactérias, como *P. acidipropionici*, *P. beijngense*, *P. freudenreichii*, *P. jensenii*, *P. shermanii*, *P. thoenii* e *P. zaeae* tem sido estudadas com propósitos biotecnológicos. *P. acidipropionici* e *P. freudenreichii* ssp. *shermanii* tem se destacado por sua capacidade de produção de ácido propiônico, sendo *P. acidipropionici* a espécie mais comumente usada para fins industriais. Embora culturas mistas tenham sido reportadas como uma possível alternativa para a produção do ácido, elas ainda não foram desenvolvidas o suficiente e apresentam baixa produtividade, de modo que sistemas fermentativos de ácido propiônico são tradicionalmente feitos com culturas puras (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017).

As propionibactérias podem crescer em diferentes fontes de carbono, tais como: glicose, lactose, lactato, xilose, arabinose, glicerol e sorbitol. Extrato de levedura, caldo de tripticase de soja, milhocina, farinha de soja e tripton são as fontes de nitrogênio mais usadas. Geralmente, biotina (vitamina B8) e ácido pantotênico (vitamina B5) são usados como suplementos vitamínicos no meio de cultura (VIDRA; NÉMETH, 2017).

As condições ótimas de crescimento desse gênero são temperatura de 30 °C e pH 7, podendo sobreviver em faixas de pH entre 4,5 e 8,0 (PIWOWAREK *et al.*, 2017).

2.2.4.3 Efeito do pH

O pH pode impactar na fase de aclimação, na taxa de produção, no rendimento, e na proporção ácido propiônico:ácido acético (AP:AA) (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Além disso, o não controle do pH do sistema pode levar à interrupção precoce da produção, uma vez que caso sejam atingidos valores menores que 4,5, o crescimento celular cessa.

Seshadri e Mukhopadhyay (1993) estudaram a influência do pH usando *Propionibacterium acidipropionici* em meio contendo glicose como substrato, mantendo sistemas com diferentes valores de pH entre 4,0 e 7,5. Os autores observaram que: os menores tempos de aclimação e as maiores taxas específicas de crescimento, se deram entre 6,0 e 7,0; os maiores rendimentos de ácido propiônico foram obtidos com os maiores valores de pH; e as maiores razões AP:AA se deram nos menores valores.

Baseando-se nesses resultados, é possível montar uma estratégia de controle de pH em dois estágios, que permite aumentar a produtividade e o rendimento. Inicialmente o pH do sistema é mantido em um valor onde a taxa de crescimento celular é máxima e, posteriormente, o pH é reduzido, para que a taxa de produção de ácido propiônico aumente. O elevado número de células do primeiro estágio aliado à elevada produção do produto leva a melhores resultados que um sistema a pH constante. Isso foi feito por Feng *et al.* (2008) usando *Propionibacterium freudenreichii* com glicose em sistemas em batelada e batelada alimentada.

Quando o controle de pH não é feito, os valores finais atingidos pelo meio podem depender do substrato utilizado. Coral *et al.* (2008) estudaram o crescimento de *Propionibacterium acidipropionici* em melão, glicerol e lactato, sem sistema de controle de pH e verificaram que dentre esses meios, o lactato foi o que apresentou menor variação, sendo o meio mais indicado dentre os três para casos em que um controle de pH não possa ser aplicado.

2.2.4.4 Efeito da temperatura

A temperatura também influencia no rendimento de ácido obtido, na proporção entre os ácidos e no crescimento celular. Seshadri e Mukhopadhyay (1993) também estudaram a influência da temperatura sobre o cultivo de *Propionibacterium acidipropionici* usando glicose. Mantendo o pH em 6,8, cinco sistemas, com temperaturas de 26 °C, 30 °C, 34 °C, 37 °C e 40 °C foram avaliados. A taxa de crescimento específico aumentou até 34 °C e permaneceu praticamente constante até 37 °C, caindo abruptamente em seguida, com nenhum crescimento em 40 °C. Já o rendimento do ácido propiônico aumentou de 26 °C para 30 °C, caindo nas temperaturas posteriores e zerando em 40 °C, o que indica que a temperatura ótima de formação de produto (30 °C) não é necessariamente a mesma para o crescimento celular (34-37°C). Por fim, a proporção AP:AA foi maior em 26 °C e caiu progressivamente com o aumento da temperatura.

Coral *et al.* (2008), por sua vez, avaliaram o desempenho de seus três meios de cultivo com relação à temperatura usando sistemas a 30 °C e 36 °C. Em todos os casos, tanto a produção de ácido propiônico quanto de biomassa foram maiores a 30 °C.

Farhadi *et al.* (2013) avaliaram o efeito da temperatura no cultivo de culturas mistas de *Propionibacterium ssp. Shermanii* e *Lactobacillus acidophilus* em leite desnatado. Foram realizados experimentos com diferentes proporções entre as bactérias sob temperaturas de 30 °C, 35 °C e 40 °C. Em todos os casos, as concentrações de ácido propiônico e as proporções AP:AA foram maiores em 30 °C e caíram com o aumento de temperatura.

2.2.4.5 Efeito das fontes de carbono

As fontes de carbono podem afetar a produtividade, o rendimento e o metabolismo celular (COELHO, 2014).

Coral *et al.* (2008), analisando a fermentação propiônica em melaço, lactato e glicerol, obtiveram o maior rendimento em ácido propiônico usando glicerol (0,724 g/g), enquanto o lactato apresentou a maior produtividade (0,113 g/L.h) e o melaço proporcionou a maior concentração celular (7,55 g/L). A maior

produtividade do lactato advém do fato de que não há necessidade de passagem pela via glicolítica, sendo convertido diretamente a piruvato (Figura 18). Outra vantagem associada ao lactato, mencionada na seção 2.5.3, é a menor variação de pH do meio durante a fermentação, dispensando sistemas de controle de pH. As altas concentrações, taxas de crescimento e produtividades de biomassa obtidas com o melaço por sua vez, são características desejáveis para a produção simultânea de ácido propiônico e vitamina B12 (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Já o alto rendimento obtido com glicerol se deu porque não houve detecção de ácido acético, sendo a proporção AP:AA estimada em 100:1. A não formação ou baixa formação de subprodutos oriunda da fermentação de glicerol constitui uma grande vantagem uma vez que facilita e barateia processos de recuperação e purificação do produto.

A formação de subprodutos como o ácido acético e o ácido succínico está associada ao balanço redox proporcionado pela via metabólica e pelo substrato usado. Segundo Vidra e Németh (2017), a via metabólica de produção de ácido propiônico deve, idealmente, ter um nível redox equilibrado e ser capaz de gerar ATP, caso contrário os microorganismos produtores atingirão o balanço redox por meio da formação de subprodutos, o que levará à diminuição do rendimento. Os autores analisaram as três vias fermentativas de produção de ácido propiônico para glicose, lactose e glicerol e mostraram que dentre os três substratos, apenas o glicerol possui um nível redox equilibrado, o que explica o resultado observado por Coral *et al.* (2008) e a equação teórica de consumo de glicerol com apenas água e dióxido de carbono como subprodutos.

Além disso, quanto menor o estado de oxidação da fonte de carbono, mais favorável é a formação de ácido propiônico devido à uma maior taxa de regeneração de NAD⁺ (cofator que age como acceptor de elétrons na célula) (LIU *et al.*, 2012). E por seu menor estado de oxidação, quando comparado ao lactato, glicose e demais carboidratos, o glicerol favorece a produção de metabólitos mais reduzidos (ZHANG; YANG, 2009), enquanto que glicose e ácido láctico favorecem metabólitos mais oxidados (BARBIRATO; CHEDAILLE; BORIES, 1997).

2.2.4.6 Sistemas de cultivo

Estudos de produção de biotecnológica de ácido propiônico já foram realizados por meio de diversas formas de cultivo.

As fermentações em batelada são as formas mais comuns já que são de mais fácil controle. As maiores dificuldades são o crescimento lento da bactéria e a forte inibição do ácido formado. Processos em batelada convencionais apresentam baixas concentrações de ácido propiônico (< 40 g/L), baixos rendimentos (< 0,5 g/g) e baixas produtividades (< 1 g/L.h) (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Alguns estudos também mostraram que glicose, lactato e glicerol em altas concentrações são desfavoráveis ao crescimento celular e que altas concentrações de ácido propiônico no meio alteram o metabolismo, levando ao aumento da produção de subprodutos como ácido acético e ácido succínico. Ambos os efeitos acabam levando a menores rendimentos (LIU *et al.*, 2012).

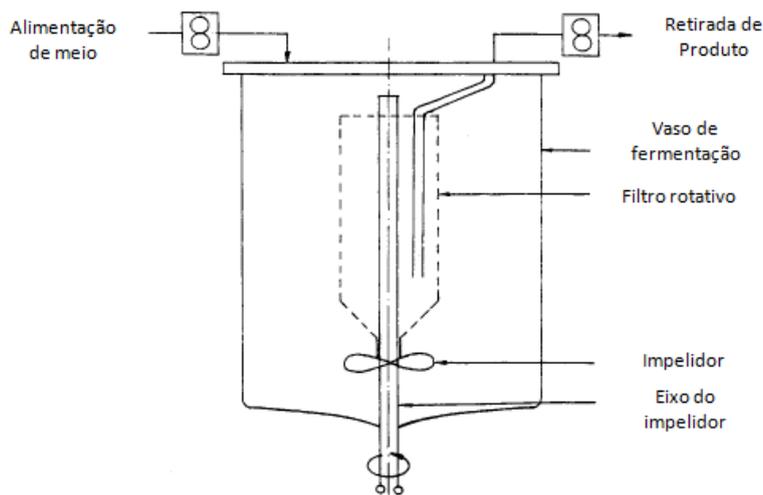
Para compensar o efeito de inibição do substrato, estudos com fermentação em batelada alimentada foram realizados sendo a adição do substrato em intervalos o método mais comum de alimentação (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Os maiores valores atingidos para o ácido propiônico foram uma concentração de 44,62 g/L e produtividade de 0,20 g/L.h, em um sistema por alimentação constante de glicerol usando *P. acidipropionici* (LIU *et al.*, 2012).

Sistemas com fermentação extrativa são uma maneira de solucionar o problema de inibição dos ácidos formados, além de proporcionar um bom controle de pH do meio (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). O ácido propiônico e demais ácidos formados, principalmente o ácido acético, são continuamente removidos por extração à solvente em um extrator. O extrato vai então para um segundo extrator, onde é misturado a uma solução básica que regenera o solvente original e concentra os ácidos (LIU *et al.*, 2012). Com esse sistema é possível atingir maiores valores de produtividade, rendimento e concentração, além de reduzir as quantidades produzidas de ácido acético e ácido succínico (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). Entretanto, esse método possui algumas desvantagens: a seleção do solvente é difícil uma vez que quase todos são, em maior ou menor grau, nocivos aos microorganismos;

a extração fermentativa é altamente dependente do pH, sendo mais favorecida em pH's baixos, onde não há crescimento celular; o custo da extração fermentativa é relativamente alto (LIU *et al.*, 2012).

Sistemas com imobilização de células são capazes de fornecer um rápido aumento na densidade celular e melhorar expressivamente a produção de ácido propiônico. Matrizes de alginato de cálcio e fibra de algodão são geralmente empregadas para a imobilização celular. Goswami e Srivastava (2001) desenvolveram um sistema de fermentação contínua com retenção celular *in situ* de ácido propiônico usando filtros rotativos de 5 µm de diâmetro de poro e conseguiram aumentar a produtividade em 3,6 vezes em comparação ao valor comum de fermentação batelada (0,25 g/L.h), atingindo 0,9 g/L.h. O reator é dotado de um filtro acoplado ao eixo do impelidor, que serve como barreira à passagem das células mas permite a passagem do meio e as substâncias dissolvidas no mesmo. Desse modo, o caldo fermentado pode ser retirado continuamente sem que haja remoção de células, aumentando assim, a densidade celular no meio e evitando o acúmulo de produtos que causam sua inibição. Um esquema do reator usado está disposto na Figura 20.

Figura 20 - Fermentação contínua com retenção celular *in situ* com filtro rotativo.



Fonte: Adaptado de Goswami e Srivastava (2001).

Existem diversos sistemas de imobilização celular além do reator com filtro rotativo. No geral os sistemas de imobilização celular podem ser agrupados em quatro grupos, de acordo com o método empregado para a adesão celular. Eles podem ser: por adesão ou adsorção em superfície; por aprisionamento em uma

matriz porosa; por floculação ou auto-agregação; e por contenção em barreira. As principais vantagens desse tipo de sistema são as altas densidades celulares atingidas, a facilidade de separação de células do meio, possibilidade de operação contínua com altas taxas de diluição e aumento de produtividade. Entretanto, há um decréscimo considerável de transferência de massa, dificuldade de quantificação celular, a matriz de imobilização pode ser custosa e o processo não está muito bem estabelecido em escala industrial (BELGRANO, 2018). É necessária a busca por materiais mais baratos de imobilização celular e maiores pesquisas com relação à aplicação do método em escala industrial. Cabe ressaltar que a associação desse método com a extração fermentativa pode ser uma forma ainda mais interessante de se produzir ácido propiônico de forma eficiente (LIU *et al.*, 2012). O Quadro 5 dispõe resumidamente os diversos experimentos realizados utilizando diferentes sistemas de cultivo para *P. acidipropionici*.

Quadro 5 - Estudos diversos sobre a produção de ácido propiônico com *P. acidipropionici* em diferentes sistemas de cultivo.

Modo de cultivo	Substrato	Concentração de AP (g/L)	Produtividade (g/L.h)	Referência
Batelada alimentada	Glicerol	44,62	0,20	Zhu <i>et al.</i> , 2010
Bioreator de leito fibroso	Glicerol/glicose/lactato	~100	-	Zhang and Yang, 2009a, 2009b
Fermentação extrativa	Lactose	75	~1	Jin and Yang, 1998
Batelada	Lactato/glicose/melaço	15,06	0,26	Coral <i>et al.</i> , 2008
Bioreator de leito fibroso	Glicose	71,8	-	Suwannakham <i>et al.</i> , 2006;
Batelada	Soro de queijo	3,30	-	Morales <i>et al.</i> , 2006
Batelada alimentada	Glicose/lactato	~30	-	Martinez-Campos, 2002
Fermentação com imobilização de células	Lactato	18,61	0,31	Coronado <i>et al.</i> , 2001
Fermentação com reciclo de células	Xilose	-	2,7	Carrondo <i>et al.</i> , 1988
Batelada/batelada alimentada/fermentação extrativa	Lactose/glicose/lactato	~15	-	Hsu and Yang, 1991; Lewis and Yang, 1992b, 1992c
Batelada	Glicose/glicerol	~42	0,167	Barbirato <i>et al.</i> , 1997

Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2012).

2.2.4.7 Separação e purificação

Aproximadamente metade dos custos associados à produção de ácido propiônico são oriundos da seção de downstream (VIDRA; NÉMETH, 2017). Portanto, processos eficientes de separação e recuperação podem fazer uma grande diferença na viabilidade do processo como um todo.

A remoção de células é geralmente o primeiro passo para a recuperação de um produto extra-celular de um caldo fermentado. Isso pode ser feito por meio de filtração ou centrifugação.

O próximo passo consiste na remoção do ácido do seio do mosto. No caso das fermentações, o principal contaminante é a água e sua separação do produto desejado é determinante para os custos de produção (VIDRA; NÉMETH, 2017). Existem diversos métodos para recuperação de ácidos orgânicos em soluções aquosas: precipitação, eletrodialise, adsorção, osmose reversa, extração reativa, etc (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017).

A precipitação por hidróxido de cálcio é um método tradicional de separação de ácidos orgânicos. Nesse método, adiciona-se hidróxido de cálcio ao mosto fermentado para que o sal de cálcio formado precipite e possa ser separado do meio aquoso por filtração. Em seguida, adiciona-se ácido sulfúrico ao precipitado para que haja a recuperação do ácido e o sólido de sulfato de cálcio é então filtrado. O inconveniente desse procedimento é a grande quantidade de sulfato de cálcio gerada como resíduo sólido e as grandes quantidades de ácido sulfúrico utilizadas (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017). No caso específico do ácido propiônico, esse método não é uma boa alternativa já que a solubilidade do propionato de cálcio é relativamente alta (49 g/100 mL a 0 °C - 55,8 g/100 mL a 100 °C) e grandes quantidades de ácido seriam perdidas (GU, 1998).

A eletrodialise é um método no qual membranas de troca iônica são usadas para a remoção de espécies iônicas de uma solução aquosa sob a influência de um campo elétrico (KUMAR; BABU, 2006). A eletrodialise requer um alto consumo de energia elétrica, sendo muito cara para ser utilizada na recuperação do ácido propiônico, ainda mais pelo fato do ácido ser uma commodity (GU, 1998). Ela seria mais adequada para a recuperação de produtos com alto valor agregado.

A adsorção e a extração são os métodos de recuperação primária dominantes na literatura. Enquanto a adsorção é geralmente conduzida em leitos

recheados, a extração geralmente utiliza diferentes tipos de reatores agitados. Em ambos os casos, a recuperação dos adsorventes e do solvente extrator são cruciais, uma vez que são caros e difíceis de tratar (VIDRA; NÉMETH, 2017).

Ainda no ramo da extração com solvente, a extração reativa vem se apresentando como um método promissor. Nesse tipo de extração, o extrato na fase orgânica reage com o ácido na fase aquosa e o produto resultante é extraído para a fase orgânica (VIDRA; NÉMETH, 2017). Aminas alifáticas de cadeia longa são boas escolhas para a extração reativa de ácidos carboxílicos de soluções aquosas e são geralmente empregadas diluídas em solventes orgânicos. Esse método tem permitido a obtenção de maiores concentrações e produtividades e menores custos de produção (AHMADI; KHOSRAVI-DARANI; MORTAZAVIAN, 2017).

CAPÍTULO 3 REFERENCIAL TEÓRICO DE SIMULAÇÃO

Um simulador de processo é um programa de computador usado para realização de balanços de massa e energia em um determinado fluxograma de processo, estimação de propriedades físico-químicas de substâncias, cálculo de projeto ou análise de equipamentos, otimizações e avaliações econômicas de processo (SEIDER *et al.*, 2016).

Simuladores são uma ótima ferramenta para o desenvolvimento de um novo projeto ou a análise de um projeto existente, possibilitando a execução de uma enorme quantidade de cálculos em poucos segundos. Além disso, são dotados de diversos bancos de dados que possibilitam rápido acesso a variados tipos de informação.

É possível simular operações em regime estacionário (contínuo) ou dinâmico (semi-contínuo ou batelada), sendo alguns simuladores totalmente dedicados a um modo de operação enquanto outros possuem modo de operação misto.

Em geral, quatro ações básicas são necessárias para a simulação de um processo:

- 1) Registro dos componentes químicos que serão usados na simulação;
- 2) Escolha dos métodos termodinâmicos adequados;
- 3) Representação do processo por meio de um fluxograma;
- 4) Inserção de dados de entrada como, por exemplo, composição e condição das correntes iniciais e performance desejada nos equipamentos. No caso de processos em regime batelada ou semi-contínuo, também é necessário criar um cronograma das operações e equipamentos a serem utilizados.

Dentre as etapas mencionadas, a etapa de escolha dos métodos termodinâmicos merece atenção especial, uma vez que a escolha do método inadequado pode levar a erros ou até mesmo impedir que a simulação ocorra.

Os métodos termodinâmicos em um simulador definem as equações de equilíbrio líquido-vapor a serem usadas, definindo assim a composição de

correntes e a partição de componentes entre as diferentes fases. Além disso, eles possibilitam a predição dos efeitos de interação entre os componentes em uma mistura e mudanças em propriedades físico-químicas decorrentes dessa interação.

Por fim, terminada a simulação, dados de vazão, composição, estado físico, pressão e temperatura de cada uma das correntes de processo ficam disponíveis, podendo ser analisados pelo usuário.

O Quadro 6 mostra alguns dos simuladores de processo existentes e seus modos de operação:

Quadro 6 - Exemplos de simuladores de processo.

Simulador	Desenvolvedor	Modo de Operação
<i>Aspen HYSYS</i> [®]	<i>Aspen Technology</i>	Estacionário e dinâmico.
<i>Aspen Plus</i> [®]	<i>Aspen Technology</i>	Estacionário.
<i>CHEMCAD</i> [®]	<i>Chemstations</i>	Estacionário.
<i>EMSO</i> [®]	<i>ALSOC Project</i>	Estacionário e dinâmico.
<i>PRO/II</i> [®]	<i>AVEVA</i>	Estacionário.
<i>SuperPro Designer</i> [®]	<i>Intelligen</i>	Estacionário e dinâmico.
<i>UniSim Design</i> [®]	<i>Honeywell</i>	Estacionário e dinâmico.

Fonte: Elaboração própria.

As seções a seguir tratam dos simuladores de processo usados no trabalho: *SuperPro Designer*[®], *Aspen Plus*[®] e *Aspen HYSYS*[®]. Maior atenção será dada ao *SuperPro Designer*[®] uma vez que quase todo o trabalho foi desenvolvido nele, sendo os softwares *Aspen* usados pontualmente para realizar determinações que o software da *Intelligen* não é capaz de fazer.

3.1 SUPERPRO DESIGNER[®]

O *SuperPro Designer*[®] é um simulador de processos capaz de operar de modo contínuo, semi-contínuo e batelada, que foi desenvolvido pelo Centro de Engenharia de Processos Biotecnológicos do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) em 1991 (INTELLIGEN, 2020a).

A escolha desse simulador para ser o principal ambiente de desenvolvimento desse trabalho se deu pelo seu foco em processos biotecnológicos e pela possibilidade de operar processos em batelada.

3.1.1 Configuração inicial

O *SuperPro Designer*[®] permite iniciar uma simulação em dois modos de operação distintos: *Batch Mode* e *Continuous Mode*. Em ambos os casos há opção de incluir equipamentos operando de modo batelada ou contínuo, servindo esta escolha apenas como uma configuração inicial dos equipamentos e de alguns dos resultados fornecidos, como a vazão das correntes ou o tempo de batelada. Independente do modo de operação escolhido, o usuário deve inserir o tempo de operação anual disponível da planta, sugerido pelo programa como sendo de 7920 horas (90 % do período de um ano). O tempo restante seria reservado a paradas para manutenção dos equipamentos.

Ao registrar os componentes que serão usados na simulação há duas opções possíveis: *Pure Components* e *Stock Mixtures*. Na primeira opção o usuário escolhe componentes puros de um banco de dados e na segunda cria misturas a partir dos componentes puros escolhidos e de composição definida.

3.1.2 Métodos de cálculo de equilíbrio líquido-vapor e densidade de misturas

O *SuperPro Designer*[®] considera em suas simulações a presença de apenas duas fases: uma fase vapor e outra fase formada por líquidos e sólidos. Essa abordagem ignora possíveis distribuições de fase do tipo sólido-líquido, líquido-líquido ou sólido-líquido-líquido, mas simplifica os cálculos de balanços de massa e energia, o que leva a um menor esforço computacional. Segundo os fabricantes, a perda de acurácia nos cálculos não afeta de forma expressiva os resultados da simulação (INTELLIGEN, 2020b).

Uma vez que uma determinada corrente de processo seja definida pelo usuário pela inserção de componentes e seus valores de massa/vazão mássica, pressão e temperatura, o programa se utilizará de diferentes métodos para determinar: as fases existentes, a distribuição dos componentes entre as fases e a densidade total da corrente. O usuário pode especificar o método mais

adequado para cada corrente ou equipamento ou pode deixar que o programa use seus métodos padrão de cálculo.

As seções a seguir discorrem sobre as opções disponíveis no programa para esses fins.

3.1.2.1 Cálculos de densidade

O cálculo da densidade das fases na simulação irá implicar no valor da vazão volumétrica das correntes e no tamanho de tanques de armazenamento ou reatores.

O programa determina a densidade das misturas pelo cálculo do volume das fases. Existem diferentes formas de cálculo e o usuário deve ser capaz de entendê-las para escolher o método mais apropriado. Uma vez calculado o volume, o programa divide a massa total da mistura pelo volume encontrado para determinar a densidade (ρ).

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V_{tot}} \quad (\text{Equação 1})$$

Cálculo da densidade da fase líquida/sólida

Existem três maneiras de calcular a densidade da fase líquida/sólida:

- 1) Modelo de mistura ideal
- 2) Modelo de coeficientes volumétricos
- 3) Valor de densidade definido pelo usuário

O modelo de mistura ideal considera que todos os componentes contribuem igualmente para o volume da mistura e calcula o volume total (V_{tot}) como a soma dos volumes de cada componente (V_i). Esses por sua vez, são obtidos a partir das massas individuais (m_i) e suas respectivas massas específicas (ρ_i), já registradas no programa.

$$V_{tot} = \sum V_i = \sum \frac{m_i}{\rho_i} \quad (\text{Equação 2})$$

Já o modelo de coeficientes volumétricos, atribui um peso, chamado de coeficiente de contribuição volumétrica (λ_i), a cada componente, sendo $0 \leq \lambda_i \leq 1$. Cada um possui um λ_i padrão mas o usuário é livre para alterar esses valores. Para sólidos completamente solúveis na mistura, aconselha-se usar $\lambda_i = 0$, já para sólidos que formam lodos, são sugeridos valores entre 0,2 e 0,3 (INTELLIGEN, 2020b). O volume total é então calculado como na (Equação 3):

$$V_{tot} = \sum V_i = \sum \lambda_i \frac{m_i}{\rho_i} \quad (\text{Equação 3})$$

Por fim, a terceira opção permite ao usuário definir um valor de densidade da fase líquida/sólida, tendo esta sido obtida da literatura ou por meio experimental.

Cálculo da densidade da fase vapor

Existem duas maneiras de calcular a densidade da fase vapor:

- 1) Modelo de gás ideal
- 2) Valor de densidade definido pelo usuário

O modelo de gás ideal usa a equação dos gases ideais para o cálculo do volume:

$$V_{tot} = \frac{RT}{P} \sum n_i \quad (\text{Equação 4})$$

A segunda opção permite ao usuário definir manualmente um valor de densidade para a fase gasosa.

3.1.2.2 Cálculos de equilíbrio líquido-vapor

A distribuição dos componentes entre as fases vapor ou líquida/sólida pode ser feita por duas abordagens diferentes no *SuperPro Designer*[®]: “*Shortcut Physical State Toolbox*” ou “*Rigorous Physical State Toolbox*”. Ambas as abordagens possuem diversos subtipos que proporcionam variadas formas de cálculo.

A abordagem *Shortcut* usa apenas propriedades dos componentes puros para determinar a partição dos componentes em líquido ou vapor, enquanto a abordagem *Rigorous* emprega modelos termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor, que além de considerar propriedades dos componentes puros, considera também a interação entre eles na mistura. Essa última abordagem proporciona simulações mais realistas mas depende da disponibilidade de parâmetros físico-químicos.

A abordagem *Shortcut* é o padrão do *SuperPro Designer*[®] mas determinados equipamentos como tambores de flash ou colunas de destilação, dependem da abordagem rigorosa para funcionar, sendo esta a única opção possível nesses equipamentos.

Shortcut Physical State Toolbox

Os métodos disponíveis nesta abordagem são:

- 1) *Normal Boiling Point*
- 2) *Vapor Pressure (Antoine)*
- 3) *Pure Liquid/Solid*
- 4) *Pure Vapor*
- 5) *Set Vapor Fraction*

No método 1, se a temperatura de ebulição normal ($P = 1 \text{ atm}$) de um componente é maior que a temperatura da corrente ou do equipamento, então o componente estará na fase líquida/sólida, caso contrário, estará na fase vapor.

No método 2, calcula-se a temperatura de ebulição do componente de acordo com a pressão da corrente ou do equipamento usando a equação de Antoine (Equação 5). Se a temperatura de ebulição obtida for maior que a temperatura da corrente ou do equipamento, então o componente estará na fase líquida/sólida, caso contrário, estará na fase vapor.

$$\ln P^{sat} = A' - \frac{B'}{T + C'} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- P^{sat} é a pressão de vapor saturado à temperatura T ;
- A' , B' e C' são os coeficientes de Antoine; constantes que dependem do componente.

No método 3, assume-se que o componente se encontra exclusivamente na fase líquida/sólida, sem que haja consideração das condições da corrente ou do equipamento.

No método 4, assume-se que o componente se encontra exclusivamente na fase vapor, sem que haja consideração das condições da corrente ou do equipamento.

No método 5, o usuário determina o percentual do componente na fase vapor, sem que haja consideração das condições da corrente ou do equipamento.

Rigorous Physical State Toolbox

Os métodos disponíveis nesta abordagem são:

- 1) *Raoult's Law*
- 2) *Hybrid Raoult's law/Custom vapor fraction model*
- 3) *Modified Raoult's Law*
- 4) *Equation of State (EOS) Models*
- 5) *Gamma-Phi Models*

O método 1 emprega a lei de Raoult (Equação 6), o modelo termodinâmico mais simples de equilíbrio líquido-vapor (SMITH *et al.*, 2018). Considera-se que o vapor se comporta como gás ideal e o líquido se comporta como solução ideal. Esse método precisa dos coeficientes de Antoine dos componentes para ser usado em cálculos de pressão de vapor.

$$x_i P_i^{sat} = y_i P \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

- x_i é fração molar do componente i no líquido;
- y_i é fração molar do componente i no vapor;

- P é a pressão do sistema.

Caso os coeficientes de Antoine de um determinado componente não estejam disponíveis, o programa permite ao usuário especificar a fração de vapor do componente que falta, empregando para isso o método 2.

O método 3 (Equação 7) assume uma fase vapor ideal e uma fase líquida não ideal, descrita por modelos de coeficiente de atividade de Wilson ou NRTL. Caso os coeficientes de atividade não estejam disponíveis, o modelo se torna idêntico ao da lei de Raoult.

$$x_i \gamma_i^l P_i^{sat} = y_i P \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

- γ_i^l é o coeficiente de atividade do componente i no líquido.

Ao usar o método 4 (Equação 8), assume-se comportamento não ideal tanto para o vapor quanto para o líquido e usa-se equações de estado para prever ambas as fases. Os modelos de equação de estado disponíveis nessa opção são: Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR). Esses modelos são ideais para uso com misturas de hidrocarbonetos a temperaturas subcríticas, mas ruins para prever o comportamento de líquidos polares. Dependem de parâmetros críticos e de coeficientes de interação binária.

$$x_i \Phi_i^l P = y_i \Phi_i^v P \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

- Φ_i^l é o coeficiente de fugacidade do componente i no líquido;
- Φ_i^v é o coeficiente de fugacidade do componente i no vapor.

O método 5 (Equação 9) usa equações de estado para descrever o comportamento do vapor e um modelo de coeficiente de atividade para descrever a fase líquida. Os modelos de equação de estado disponíveis são: Van der Waals, Redlich-Kwong (RK), SRK, PR e Virial. Já os modelos de coeficiente de atividade

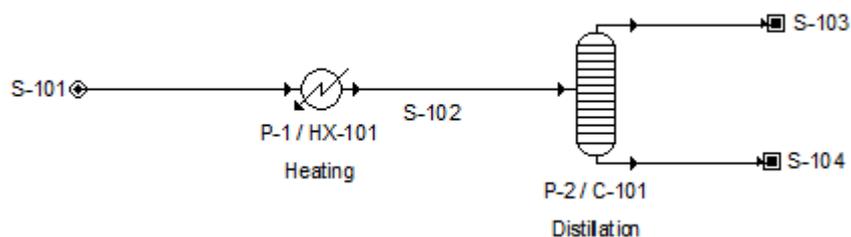
são: Wilson e NRTL. Essa opção pode ser usada com todos os tipos de mistura, incluindo misturas polares, a temperaturas subcríticas. É o método mais acurado, mas seu uso é limitado devido à necessidade de parâmetros de interação binária e coeficientes de atividade.

$$x_i \gamma_i^l P_i^{sat} = y_i \phi_i^v P \quad (\text{Equação 9})$$

3.1.3 Unit Procedures

A construção do fluxograma de processo se dá pelo arranjo de ícones dos equipamentos ligados por correntes de processo, que indicam a direção do fluxo material indo de um equipamento a outro, como indicado na Figura 21.

Figura 21 - Trecho de fluxograma construído no *SuperPro Designer*® mostrando um aquecedor, uma coluna de destilação e correntes de processo.



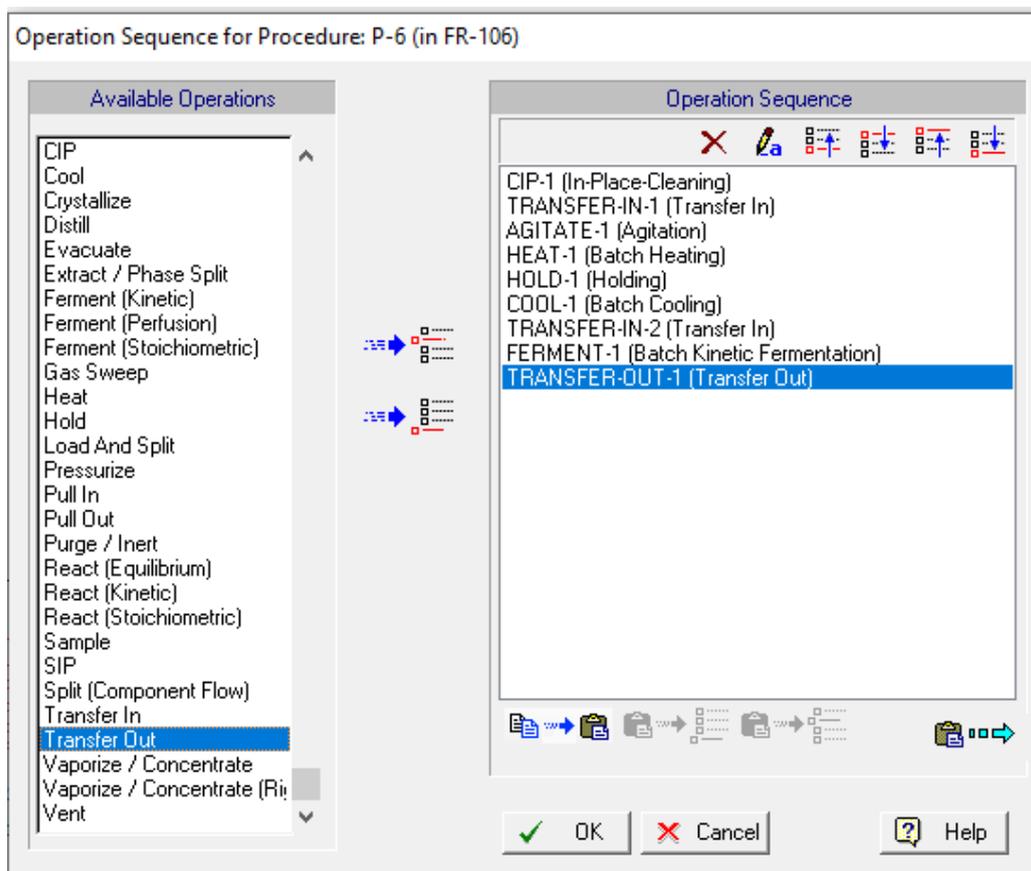
Fonte: *SuperPro Designer*®.

Os códigos indicados na figura são criados pelo simulador de modo automático e indicam a ordem em que os elementos foram inseridos no fluxograma. No caso dos equipamentos, há um segundo código que referencia o tipo desse equipamento. Sendo assim, ao colocar um segundo aquecedor no fluxograma da Figura 21 ele apareceria com os códigos P-3 / HX-102.

Em processos contínuos, um dado aparelho realiza uma mesma ação de modo contínuo, sendo esta ação reconhecida como a operação unitária desse aparelho. No caso de operações em batelada, um dado equipamento executa várias ações sequenciais ou paralelas, de modo a completar um ciclo de operações (limpeza, carregamento de matéria-prima, aquecimento, agitação, etc). O *SuperPro Designer*® usa a terminologia *Unit Procedures* (procedimentos unitários)

para designar as operações unitárias no caso de processos contínuos e para designar um ciclo de operações em processos batelada (INTELLIGEN, 2020b). A Figura 22 mostra um exemplo de um ciclo de operações realizadas por um fermentador.

Figura 22 - Exemplo de um procedimento unitário em um fermentador.



Fonte: SuperPro Designer®.

Cada uma das operações pode ser programada com relação aos horários em que será empregada e em relação aos parâmetros de processo necessários, como vazão, temperatura, componentes envolvidos e outras especificações.

O SuperPro Designer® permite também configurar os equipamentos que representam os procedimentos unitários por meio das opções *Rating Mode* e *Design Mode*. Na primeira opção, o usuário especifica a quantidade de unidades de um dado equipamento e suas dimensões; na segunda opção, especifica-se o tamanho máximo de um equipamento e o programa se encarregará de calcular suas dimensões de acordo com os dados de processo inseridos pelo usuário. Caso haja necessidade de superar o valor máximo, o programa considera a existência de unidades iguais de menor capacidade operando em paralelo.

3.2 ASPEN PLUS® E ASPEN HYSYS®

Aspen é um acrônimo para **Advanced System for Process Engineering**. Lançado em 1982, o *Aspen Plus*® foi o primeiro produto da *Aspen Technology* e teve origem em um projeto liderado pelo professor de engenharia química Larry Evans do MIT em parceria com o Departamento de Energia dos EUA (ASPENTECH, 2020).

O simulador *HYSYS*®, acrônimo de **Hyprotech Systems**, foi lançado em 1996 e é originário da antiga companhia canadense *Hyprotech*, fundada por pesquisadores da Universidade de Calgary. A *Hyprotech* foi adquirida pela *Aspen Technology* em 2002 e o *HYSYS*® passou a ser um produto *Aspen* (ORTEGA, 2020).

Em geral, costuma-se usar o *Aspen HYSYS*® para simular hidrocarbonetos e sistemas oriundos da Indústria Petrolífera enquanto o *Aspen Plus*® é usado para processos químicos em geral, química fina, sistemas eletrolíticos e polímeros. Entretanto, ambos os softwares são muito semelhantes e podem ser usados quase de maneira intercambiável, além de serem vendidos em conjunto no pacote AspenOne da AspenTech (ORTEGA, 2020).

Tanto o *Aspen Plus*® quanto o *Aspen HYSYS*® são líderes de mercado dentre os simuladores de processo no mundo todo (ASPENTECH, 2020).

CAPÍTULO 4 METODOLOGIA

O presente trabalho teve como principal referência às informações obtidas por Coêlho (2014) em seu estudo experimental sobre síntese de ácido propiônico a partir de glicerina com *P. acidipropionici*. Coêlho (2014) fez a seleção do meio de cultura, realizou fermentações em escala de bancada em condições de anaerobiose total (*headspace* preenchido com nitrogênio) e parcial (*headspace* preenchido com ar), determinou a influência da temperatura e da concentração inicial de substrato e obteve um modelo cinético para a fermentação em anaerobiose parcial, visto que esta foi a condição que proporcionou melhores resultados.

Utilizou-se *Propionibacterium acidipropionici* CTC 4843 (NRRL B-3569), obtido pela Coleção de Culturas da Fundação André Tosello de Pesquisa e Tecnologia. Os inóculos eram feitos com concentrados de células obtidos por centrifugação e água destilada, perfazendo um total de 10 % do volume útil do fermentador. As fermentações foram realizadas em meio de cultura, com a seguinte composição: 1 g/L K_2HPO_4 (Ecibra); 3 g/L $(NH_4)H_2PO_4$ (Ecibra); 0,01 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Ecibra); 0,0025 g/L $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Ecibra); 0,005 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Ecibra); 0,01 g/L $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (Ecibra); 0,01 g/L $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Ecibra); 10 g/L extrato de levedura (Oxoid). Tal meio era esterilizado em autoclave a 121 °C e 15 psi por 15 minutos. Para as fermentações, foram utilizados os biorreatores Bioflo III e Bioflo 3000, ambos da empresa New Brunswick Scientific e com volume de trabalho de 1 L. A agitação foi feita com turbina de 6 pás planas, com rotação de 100 min^{-1} e o pH do meio foi mantido em 6,0 com o auxílio de solução de hidróxido de sódio 10 N. As temperaturas usadas variaram de 30 a 36 °C e as concentrações de substrato limitante (glicerina 95 %, Chemco) variaram de 20 a 70 g/L.

Para a simulação do processo industrial de produção de ácido propiônico, considerou-se uma planta, dividida em três seções: seção de tratamento da glicerina, seção de fermentação e seção de purificação do ácido propiônico.

A planta opera com reatores batelada operando em tempos alternados, de modo a fornecer, de maneira contínua, líquido fermentado para o setor de separação e purificação.

O glicerol utilizado como substrato é oriundo da glicerina loira obtida da produção de biodiesel metílico de soja e é previamente tratado para elevar sua

pureza a 95 %. A glicerina loira foi escolhida como substrato porque poucas usinas possuem instalações para a purificação a teores maiores que 80 % de glicerol (BIODIESEL BR, 2011).

Os valores de temperatura, concentração inicial de substrato e concentração inicial de células utilizados no processo, foram escolhidos com base nas melhores condições encontradas por Coêlho (2014), especificadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições experimentais ótimas para a fermentação de glicerol por *P. acidipropionici*.

T	30 °C
P	1 atm
pH	6
Anaerobiose	Parcial
Aeração	Não
t_F	138 h
S'_0	60,54 g/L
X'_0	0,10 g/L
S'	0 g/L
X'	4,93 g/L
P'_{AP}	56,19 g/L
P'_{AS}	10,83 g/L

Fonte: Adaptado de Coêlho (2014).

Onde:

- t_F é o tempo de fermentação;
- S'_0 é a concentração inicial de substrato;
- X'_0 é a concentração inicial de biomassa;
- S' é a concentração final de substrato;
- X' é a concentração final de biomassa;
- P'_{AP} é a concentração final de ácido propiônico;
- P'_{AS} é a concentração final de ácido succínico.

As seções a seguir discorrem sobre o desenvolvimento da planta, a simulação no *SuperPro Designer*[®] e a avaliação econômica.

4.1 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO ECONÔMICO DE BIORREATORES

Dada uma determinada vazão de produção, o volume necessário de meio em cada biorreator dependerá do número de biorreatores instalados na fábrica. Quanto maiores os reatores, menos unidades serão necessárias; em contrapartida, o custo unitário será maior. O número econômico de biorreatores (N_e) corresponde à quantidade de reatores, de mesmo volume, que proporcionam o menor custo de compra para o empreendimento. Borzani (1975) sugeriu uma metodologia para o cálculo de N_e para uma instalação que fornece continuamente fermentado ao setor de recuperação e purificação:

$$N_e = \frac{2}{1 - a} \quad (\text{Equação 10})$$

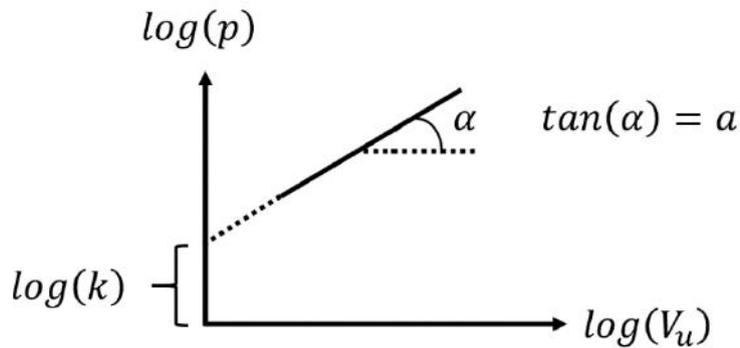
A constante a , chamada de fator de economicidade, é um dos parâmetros econômicos oriundos da (Equação 11), que prevê o preço (p) de um reator com base em seu volume útil (V_u), designado como o volume de reator ocupado pelo mosto.

$$p = kV_u^a \quad (\text{Equação 11})$$

Para a determinação de a , é necessário aplicar o logaritmo à (Equação 11), e dispor de uma série de preços para diversos volumes úteis de reatores. Ao plotar um gráfico de $\log(p) \times \log(V_u)$ e fazer uma regressão linear dos dados, a corresponderá ao coeficiente angular da equação de reta obtida, como ilustrado na (Equação 12) e na Figura 23.

$$\log(p) = \log(k) + a \log(V_u) \quad (\text{Equação 12})$$

Figura 23 - Gráfico de $\log(p) \times \log(V_u)$ e o fator de economicidade a .



Fonte: Elaboração própria.

Para a obtenção dos preços em função de diferentes valores de volume útil, foi necessário determinar o material de construção dos biorreatores e suas dimensões. As próximas seções tratam da metodologia empregada para tais escolhas, abordando também a determinação final de a .

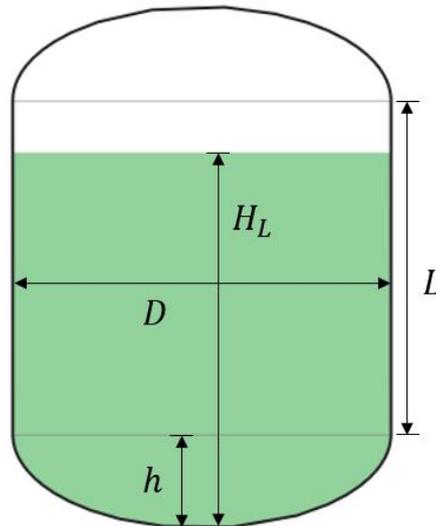
4.1.1 Determinação do material de construção dos biorreatores

O material de construção escolhido para os biorreatores foi o aço inoxidável AISI 316. Os aços inoxidáveis, quando comparados com os aços carbono, possuem maior resistência à corrosão, suportam temperaturas mais elevadas e são usados em serviços nos quais não se pode haver contaminação do fluido circulante (TELLES, 2001). O AISI 316 é o mais utilizado em biorreatores, uma vez que quando comparado a outros aços inoxidáveis, como o AISI 304, possui maior resistência ao ataque de íons cloreto, presentes em praticamente todos os meios de fermentação (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

4.1.2 Determinação das dimensões dos biorreatores

A geometria dos biorreatores e suas dimensões estão representadas na Figura 24.

Figura 24 - Geometria dos biorreatores.



Fonte: Adaptado de CHECALC (2015).

Onde:

- D é o diâmetro interno;
- L é a altura da seção cilíndrica;
- H_L é a altura de mosto;
- h é a altura dos tampos inferior e superior e equivale a $\frac{1}{4}$ de D ;
- $H_L = D$.

A decisão em manter $H_L = D$ teve como princípio manter a mesma proporção utilizada por Coêlho (2014) em seus biorreatores de bancada.

O primeiro passo para a estimativa dos preços consistiu em determinar as dimensões dos reatores partindo de uma faixa de volumes variando de 25 a 400 m³, com incrementos de 5 m³.

Uma vez que o nível do líquido esteja na região cilíndrica do reator, seu volume pode ser calculado pela (Equação 13) (JONES, 2003):

$$V_u = \frac{\pi D^2}{4} \left(H_L - \frac{h}{3} \right) \quad (\text{Equação 13})$$

Sendo $H_L = D$ $H_L = D$ e $h = D/4$, a equação pode ser rearranjada para o cálculo do diâmetro em função do volume de meio:

$$D = \left(\frac{48V_u}{11\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{Equação 14})$$

O volume de *headspace* de um biorreator varia entre 20 a 30 % do volume total (SINGH; KAUSHIK; BISWAS, 2014) e o volume de acessórios internos do reator, como chicanas, impelidores, eixo de agitação e serpentinas de transferência de calor, ocupam de 0,5 a 5 % do espaço interno (KRESTA *et al.*, 2016). Sendo assim, considerou-se 20 % de *headspace* e 5 % de ocupação interna e calculou-se o volume nominal (V_n) correspondente segundo a (Equação 15):

$$V_n = \frac{100}{75} V_u \quad (\text{Equação 15})$$

Na prática, a inserção dos acessórios internos causaria um aumento do nível de meio e na quebra da relação $H_L = D$, mas isso foi desconsiderado para simplificação dos cálculos.

A altura da seção cilíndrica, representada pela (Equação 17), foi calculada com base no volume nominal obtido, igualando a (Equação 15) com a (Equação 16), que representa a soma do volume da seção cilíndrica com a soma dos volumes dos tampos:

$$V_n = \frac{\pi D^2 L}{4} + \frac{\pi D^3}{12} \quad (\text{Equação 16})$$

$$L = \frac{16V_u}{3\pi D^2} - \frac{D}{3} \quad (\text{Equação 17})$$

4.1.3 Determinação dos preços dos biorreatores

O método mais acurado de estimação de preços de equipamentos é por meio de cotações fornecidas diretamente pelo fornecedor. Para estimativas preliminares de custo, que demandam uma acurácia menor, podem ser utilizados preços de equipamentos antigos atualizados para a data e capacidade atual ou fórmulas desenvolvidas na literatura (TURTON *et al.*, 2018).

Os preços FOB de aquisição dos biorreatores foram calculados com base em fórmulas disponíveis em Seider *et al.* (2016), usando o método de Mulet,

Corripio e Evans (1981a,b). O método é usado para o cálculo de vasos de pressão verticais e horizontais com seção cilíndrica e tampos elípticos 2:1 (o diâmetro dos tampos é duas vezes maior que a altura formada pela junção dos mesmos). Além de estipular o preço de reatores, esse método pode ser empregado para tambores de refluxo, vasos de flash, colunas de destilação, sedimentadores, vasos de mistura, vasos de armazenamento, dentre outros.

Os biorreatores foram tratados como vasos verticais e seus preços, em dólar, calculados pela (Equação 18):

$$p = F_M p_V + p_{PL} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

- p_V é o preço do vaso vazio, em aço carbono, e inclui bocais, bocas de visita e suportes;
- F_M é o fator de correção correspondente ao material aplicado e é igual a 2,1 para o aço inoxidável 316;
- p_{PL} é um custo adicional para a inclusão de escadas e plataformas de acesso.

Pode-se observar que não estão incluídos nos cálculos de p os custos dos acessórios internos, como o sistema de lavagem, sistema de agitação, controle de temperatura e controle de pH. Tais custos teriam que ser considerados em estimativas de custo detalhadas e seriam obtidos por meio de cotações com os fabricantes.

Para vasos verticais, p_{PL} depende do diâmetro interno (D) e do comprimento da seção cilíndrica do vaso (L) com ambas as dimensões em pés (ft). Para vasos com $3 < D < 21$ ft e $12 < L < 40$ ft, p_{PL} é dado pela (Equação 19).

$$p_{PL} = 410D^{0,73960}L^{0,70684} \quad (\text{Equação 19})$$

p_V depende do peso (W) em libras (lb) do reator para vasos verticais na faixa de $4.200 < W < 1.000.000$ lb e é obtida pela (Equação 20).

$$p_V = \exp\{7,1390 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (\text{Equação 20})$$

W depende de D , L , da densidade do aço carbono ($\rho_s = 0,284 \text{ lb/in}^3$) e da espessura de parede da seção cilíndrica e dos tampos. Assumindo-se que a espessura (G_s) seja a mesma para todas as partes, W é calculado por:

$$W = \pi(D + G_s)(L + 0,8D)G_s\rho \quad (\text{Equação 21})$$

Nesta equação, D , L e G_s estão em polegadas (in).

Na ausência de considerações de corrosão, vento e terremotos e desconsiderando operação em vácuo, a espessura do vaso, em polegadas, pode ser calculada pela fórmula:

$$G_s = \frac{P_d D}{2ZE - 1,2P_d} \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

- P_d , dado em psig, é a pressão manométrica de projeto;
- Z , dado em psi, é a máxima tensão permitida para o material do vaso na temperatura de projeto (T_d);
- E é a eficiência de soldagem fracionária.
- D está em polegadas (in).

P_d deve ser maior que a pressão de operação (P_o), de modo que:

$$P_d = \begin{cases} 10 \text{ psig} & \text{se } 0 < P_o < 10 \text{ psig} \\ \exp\{0,60608 + 0,91615[\ln(P_o)] + 0,0015655[\ln(P_o)]^2\} & \text{se } 10 < P_o < 1.000 \text{ psig} \\ 1,1P_o & \text{se } P_o > 1.000 \text{ psig} \end{cases} \quad (\text{Equação 23})$$

Z depende do material e de T_d , dada em relação à temperatura de operação (T_o) pela relação:

$$T_d = T_o + 50 \text{ } ^\circ\text{F} \quad (\text{Equação 24})$$

O aço carbono SA-285, grau C, é comumente empregado e, na faixa de -20 °F a 650 °F (-28,9 °C a 343,3 °C), possui $Z = 13.750$ psi.

E leva em conta a integridade da solda na costura longitudinal e, para o aço carbono SA-285, é dado por:

$$E = \begin{cases} 0,85 & \text{se } t_s \leq 1,25 \text{ in} \\ 1,00 & \text{se } t_s > 1,25 \text{ in} \end{cases} \quad (\text{Equação 25})$$

Tanto a pressão de operação quanto a temperatura de operação foram escolhidas com base nas condições as quais os reatores seriam submetidos durante o procedimento de esterilização ($P = 1$ atm = 14,70 psig e $T = 121^\circ\text{C} = 249,80^\circ\text{F}$), já que esses são os maiores valores de P e T a ocorrer no reator.

Uma vez que a eficiência de soldagem fracionária é dependente do valor da espessura do vaso e esta depende de E , considerou-se o valor inicial de $E = 0,85$ para o cálculo de G_s e verificou-se posteriormente se esse valor continuava adequado ou se precisava ser alterado para 1,00.

As equações apresentadas nos parágrafos anteriores fornecem preços referentes ao ano de 2013. Para a correção de valores para o ano base de 2019, é necessário usar a (Equação 26) e os índices de custo (I) apropriados, sendo o *Chemical Engineering Plant Cost Index* o índice mais comum em relação à Indústria Química (TURTON *et al.*, 2018). No caso em questão, os índices médios de 2013 e 2019 correspondem, respectivamente, a 567 e 607,5 (JENKINS, 2020).

$$p_{2019} = p_{2013} \left(\frac{I_{2019}}{I_{2013}} \right) \quad (\text{Equação 26})$$

A Tabela 4 mostra os resultados dos cálculos para a determinação dos preços dos biorreatores com base em volume útil.

Alguns dos volumes da faixa estudada foram omitidos da tabela pois não satisfazem alguma das condições pré-estabelecidas para o cálculo do preço:

- a) Para $V_u \leq 50 \text{ m}^3$, $L < 12 \text{ ft}$, não satisfazendo a condição de $12 < L < 40 \text{ ft}$ da (Equação 19).
- b) Para $V_u \geq 190 \text{ m}^3$, $D > 21 \text{ ft}$, não satisfazendo a condição de $3 < D < 21 \text{ ft}$ da (Equação 19).

Tabela 4 - Determinação dos preços dos biorreatores.

V_u (m ³)	$D = H_L$ (m)	V_n (m ³)	L (m)	h (m)	G_s (cm)	W (kg)	p_V (\$)	p_{PL} (\$)	p_{2013} (\$)	p_{2019} (\$)
55	4,24	73,33	3,77	1,06	0,41	2970,89	36.927,57	17.016,90	94.564,79	101.319,41
60	4,37	80,00	3,88	1,09	0,41	3240,97	38.866,83	17.745,98	99.366,32	106.463,91
65	4,49	86,67	3,99	1,12	0,41	3511,05	40.753,10	18.444,23	104.025,74	111.456,15
70	4,60	93,33	4,09	1,15	0,43	3781,13	42.592,21	19.115,17	108.558,81	116.313,01
75	4,71	100,00	4,18	1,18	0,43	4051,21	44.388,97	19.761,73	112.978,55	121.048,45
80	4,81	106,67	4,27	1,20	0,46	4321,29	46.147,41	20.386,32	117.295,87	125.674,15
85	4,91	113,33	4,36	1,23	0,46	4591,37	47.870,95	20.991,00	121.520,00	130.200,00
90	5,00	120,00	4,44	1,25	0,46	4861,45	49.562,53	21.577,53	125.658,85	134.634,48
95	5,09	126,67	4,53	1,27	0,48	5131,53	51.224,68	22.147,42	129.719,25	138.984,92
100	5,18	133,33	4,60	1,29	0,48	5401,61	52.859,61	22.701,98	133.707,17	143.257,68
105	5,26	140,00	4,68	1,32	0,48	5671,70	54.469,27	23.242,35	137.627,82	147.458,37
110	5,35	146,67	4,75	1,34	0,51	5941,77	56.055,37	23.769,55	141.485,82	151.591,95
115	5,43	153,33	4,82	1,36	0,51	6211,86	57.619,43	24.284,49	145.285,29	155.662,81
120	5,50	160,00	4,89	1,38	0,51	6481,94	59.162,83	24.787,95	149.029,89	159.674,88
125	5,58	166,67	4,96	1,39	0,51	6752,02	60.686,79	25.280,66	152.722,92	163.631,69
130	5,65	173,33	5,02	1,41	0,53	7022,10	62.192,41	25.763,27	156.367,34	167.536,44
135	5,72	180,00	5,09	1,43	0,53	7292,18	63.680,71	26.236,36	159.965,86	171.392,00
140	5,79	186,67	5,15	1,45	0,53	7562,26	65.152,60	26.700,46	163.520,93	175.201,00
145	5,86	193,33	5,21	1,47	0,53	7832,34	66.608,91	27.156,06	167.034,78	178.965,83
150	5,93	200,00	5,27	1,48	0,56	8102,42	68.050,41	27.603,58	170.509,45	182.688,70
155	5,99	206,67	5,33	1,50	0,56	8372,50	69.477,80	28.043,45	173.946,83	186.371,61
160	6,06	213,33	5,38	1,51	0,56	8642,58	70.891,73	28.476,03	177.348,66	190.016,42
165	6,12	220,00	5,44	1,53	0,56	8912,67	72.292,79	28.901,66	180.716,52	193.624,85
170	6,18	226,67	5,49	1,55	0,58	9182,74	73.681,55	29.320,67	184.051,91	197.198,48
175	6,24	233,33	5,55	1,56	0,58	9452,83	75.058,50	29.733,34	187.356,20	200.738,78
180	6,30	240,00	5,60	1,57	0,58	9722,91	76.424,15	30.139,94	190.630,66	204.247,13
185	6,36	246,67	5,65	1,59	0,58	9992,99	77.778,92	30.540,74	193.876,49	207.724,81

Fonte: Elaboração própria.

Tais informações, portanto, não foram usadas para a determinação do fator de economicidade e apenas valores de 55 a 185 m³ foram utilizados.

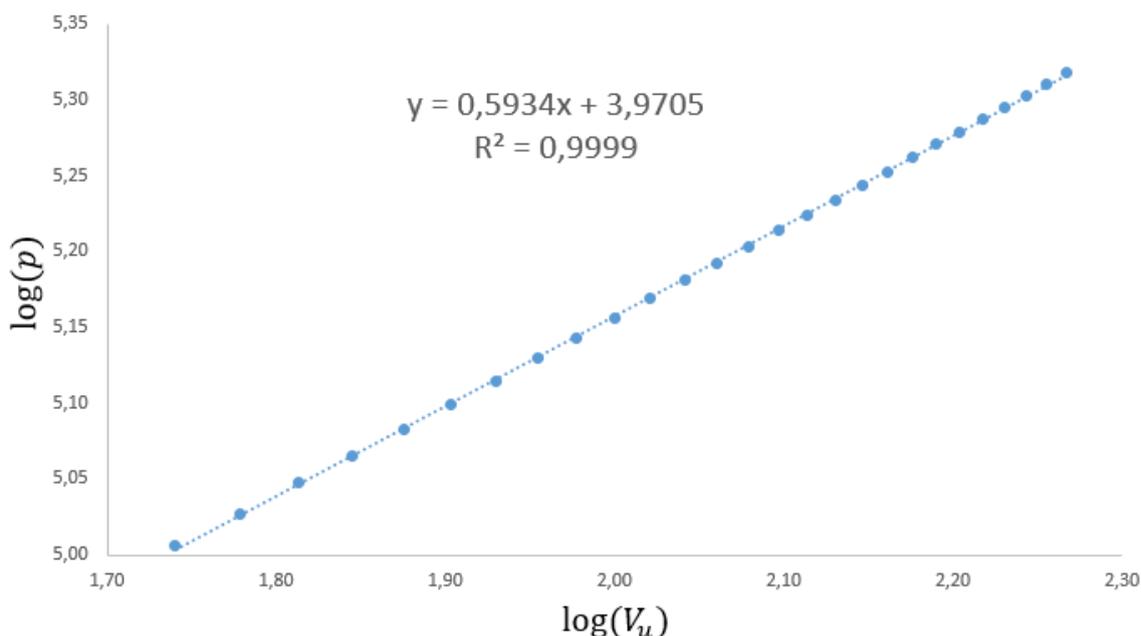
4.1.4 Determinação do fator de economicidade e do número econômico de biorreatores

De posse dos custos FOB em função do volume útil dos biorreatores, construiu-se um gráfico de dispersão em *Microsoft Excel*[®] e determinou-se a equação da reta correspondente por meio de regressão linear, como exemplificado

anteriormente pela Figura 23 e pela (Equação 12). O fator de economicidade obtido foi usado para o cálculo do número econômico de biorreatores por meio da (Equação 10).

A Figura 25 mostra o gráfico de $\log(p) \times \log(V_u)$ construído com as informações válidas da Tabela 4, a equação de reta obtida e o respectivo coeficiente de determinação (R^2). Analisando a equação da reta, verificou-se que o fator de economicidade a é igual a $0,5934 \approx 0,6$. Ao inserir a na (Equação 10), obtém-se $N_e = 5$. Foram usados, portanto, 5 biorreatores batelada na simulação.

Figura 25 - Determinação do fator de economicidade (a).



Fonte: Elaboração própria.

4.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA

A composição da corrente de glicerina loira usada como corrente de entrada da simulação encontra-se no Quadro 7 e tem como referência a glicerina usada por Silva e Mota (2011), sendo oriunda da planta de fabricação de biodiesel de soja da Granol, em Anápolis, Goiás. A Granol é a maior produtora de biodiesel do Brasil e conta com três usinas, com capacidade total instalada de 887 milhões de litros por ano (GRANOL, 2020).

Quadro 7 - Composição da glicerina loira usada como corrente de entrada da simulação.

Componente	Composição (g/kg)	Composição (%)
Glicerol	800	80
Água	70	7
Metanol	2	0,2
Cloreto de Sódio	128	12,8

Fonte: Adaptado de Silva e Mota (2011).

Deve-se observar que o uso da usina da Granol teve o propósito de servir apenas como referência de valores reais para o trabalho, não havendo intenção de projetar uma planta acoplada à usina em questão. A Granol atualmente purifica sua glicerina a graus superiores à 99,0 % (GRANOL, 2020), de modo que um setor de purificação de glicerina não seria necessário caso o processo elaborado fosse acoplado à usina.

4.3 DETERMINAÇÃO DA BASE DE CÁLCULO

Para projetar a planta de processo, deve-se ter como referência alguma base de cálculo. Essa base servirá para definir a vazão de produção da planta e a vazão necessária de matéria-prima, que implicarão no dimensionamento dos equipamentos utilizados na planta e no custo do processo.

Sendo assim, estimou-se a vazão de glicerina loira produzida pela usina da Granol em Anápolis e estudou-se três alternativas para escolher a base de cálculo adequada:

- 1) Tratar toda a glicerina da usina e transformá-la em ácido propiônico.
- 2) Produzir o suficiente para suprir toda a importação nacional.
- 3) Produzir uma quantidade inferior à quantidade importada e que proporcionasse um biorreator com volume útil dentro da faixa usada para o cálculo de a .

As seções seguintes tratam do raciocínio empregado para essa determinação.

4.3.1 Estimação da vazão de glicerina loira da usina de Anápolis e potencial produção de ácido propiônico

Em 2019 foram produzidos na unidade 352.274 m³ de biodiesel (ANP, 2020), o que equivale a uma produção média de 40,21 m³/h. Usando a (Equação 27), desenvolvida por Cavalcante (2010) para a predição da densidade do biodiesel em função da temperatura, com parâmetros do biodiesel metílico de soja, encontrou-se para $T = 25 \text{ °C}$, $\rho = 874,0 \text{ kg/m}^3$. Logo, usando 2019 como referência, a produção de biodiesel da usina corresponde a 35.146,97 kg/h.

$$\rho = -0,0007 \times T + 0,8915 \quad (\text{Equação 27})$$

Onde:

- ρ é a densidade em g/cm³;
- T é a temperatura em °C.

Uma vez que são produzidos 10 kg de glicerol a cada 100 kg de biodiesel, a produção de glicerol da usina é de 3.514,70 kg/h. Considerando a composição da glicerina loira definida anteriormente e desconsiderando perdas no tratamento da glicerina bruta, a vazão da corrente de glicerina loira que sai da usina equivale a 4.393,37 kg/h.

Com base no rendimento encontrado por Coêlho (2014) de 0,928 g de ácido propiônico por grama de glicerol, e desconsiderando perdas no refino da glicerina loira e na purificação do ácido, teria-se uma vazão de 3261,64 kg/h de ácido propiônico, o que corresponderia a 25832,20 t/ano. Essa quantidade supera substancialmente a importação brasileira de ácido propiônico em 2019, que foi de aproximadamente 7 mil toneladas. Sendo assim, não haveria como tratar toda a glicerina da usina com o intuito de transformá-la em AP, já que não haveria demanda para tanto produto no Brasil.

4.3.2 Estimação do volume de biorreator necessário para suprir a demanda nacional

Para suprir a demanda nacional de ácido propiônico, a planta teria que produzir aproximadamente 7 mil toneladas de ácido. Sabe-se que a vazão de glicerina oriunda da usina de Anápolis seria mais que suficiente para suprir essa demanda. Portanto, buscou-se analisar qual seria o volume de biorreator necessário para proporcionar a produção necessária, tendo como base o número econômico de 5 biorreatores.

Foi usada então a (Equação 28), que determina o volume econômico útil de biorreatores batelada operando de modo a fornecer mosto continuamente para a seção de recuperação.

$$V_e = \frac{\varphi t_F (1 - \alpha)}{2\alpha} \quad (\text{Equação 28})$$

Para uma vazão de 7000 t/ano de ácido propiônico, com 7920 horas de operação disponíveis por ano, desconsiderando perdas na etapa de purificação e usando como base a produção de 56,19 g/L de ácido propiônico dada por Coêlho (2014), a vazão de mosto indo para a seção de recuperação (φ) seria equivalente a 15,73 m³/h. Usando esta vazão, o fator de economicidade ($\alpha = 0,6$) e o tempo de fermentação ($t_F = 138$ h), calculou-se $V_e = 723,56$ m³. Esse volume ultrapassa os volumes usados como referência para encontrar o fator de economicidade, de modo que seu uso não é adequado.

4.3.3 Estimação da vazão de produto proporcionada por um biorreator de 185 m³

De modo a usar biorreatores que se encontram dentro da faixa válida para o cálculo do fator de economicidade (Tabela 4), decidiu-se tomar o biorreator de 185 m³ de volume útil como referência e calcular qual seria a vazão de produto vinda de uma planta com reatores com esse volume.

O primeiro passo foi calcular a vazão de descarga de um biorreator isolando φ na (Equação 28):

$$\varphi = \frac{2\alpha V_e}{t_F(1 - \alpha)} \quad (\text{Equação 29})$$

Fazendo $V_e = 185 \text{ m}^3$, $\alpha = 0,6$ e $t_F = 138 \text{ h}$, obteve-se $\varphi = 4,02 \text{ m}^3/\text{h}$ de mosto.

Usando como referência a concentração de 59,16 g/L de ácido propiônico registrada por Coêlho (2014), a vazão de AP seria equivalente a 297,32 kg/h. Em 7920 h de operação, isso equivale a um total de aproximadamente 1884 toneladas, 27 % das importações brasileiras de 2019.

Tomou-se então esse volume de 185 m³ como a base de cálculo para as demais relações da simulação.

4.4 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Para a simulação do processo, foi usada a versão 9.0 do *SuperPro Designer*[®]. As versões V10 do *Aspen Plus*[®] e do *Aspen HYSYS*[®] foram empregadas em situações pontuais e serão abordadas esporadicamente ao longo do texto.

4.4.1 Preparo do simulador e registro dos componentes

Escolheu-se como configuração inicial do *SuperPro Designer*[®] o modo de operação batelada.

Escolheu-se como tempo de operação anual disponível da planta o valor padrão do simulador de 7920 h/ano.

Glicerol, água, metanol, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, biomassa, ácido propiônico e cicloexano foram registrados como componentes puros.

Houve a necessidade de inserir dados de calor de vaporização para o NaCl e para o NaOH, uma vez que esses não estavam registrados no programa. Os

dados inseridos são parâmetros da equação de Watson modificada, que descreve a relação entre entalpia de vaporização e temperatura:

$$\Delta H'^v = a'(1 - T_r)^{b'} \quad (\text{Equação 30})$$

Sendo $a = 170710$ J/mol para o NaCl, $a' = 281536$ J/mol para o NaOH e $b' = 0,380$ para ambos. Houve também a necessidade de inserção do fator acêntrico do NaOH, dado por $\omega = 0,477$. Os dados foram obtidos de Yaws (1999).

Após o registro dos componentes puros, criou-se uma *Stock Mixture* de NaOH 1 % m/m e outra chamada glicerina loira, com a composição do Quadro 7, na seção 3.2. A solução de NaOH foi criada para a etapa de lavagem dos biorreatores e a glicerina loira para a representação da glicerina oriunda da Granol.

4.4.2 Cálculos de densidade

O método padrão de cálculo de densidades da fase líquida/sólida foi configurado para usar o modelo de coeficientes volumétricos representado pela (Equação 3). Usou-se o valor pré-configurado de 1,0 para os coeficientes de contribuição volumétrica de todos os componentes da simulação. Desse modo, é como se não houvessem efeitos de contração ou expansão ao misturar os componentes e a equação de densidade se torna equivalente à (Equação 2).

Já para o cálculo da densidade da fase vapor, usou-se o modelo de gás ideal representado pela (Equação 4).

4.4.3 Escolha do método termodinâmico de equilíbrio líquido-vapor

Para determinar a distribuição dos componentes entre as fases e suas composições, usou-se a *Shortcut Physical State Toolbox* para equipamentos que não precisam de uma modelagem de equilíbrio líquido-vapor acurada, como centrífugas e fermentadores. Já em equipamentos totalmente dependentes da interação entre essas fases, como tambor de flash e coluna de destilação, empregou-se a opção *Rigorous Physical State Toolbox*.

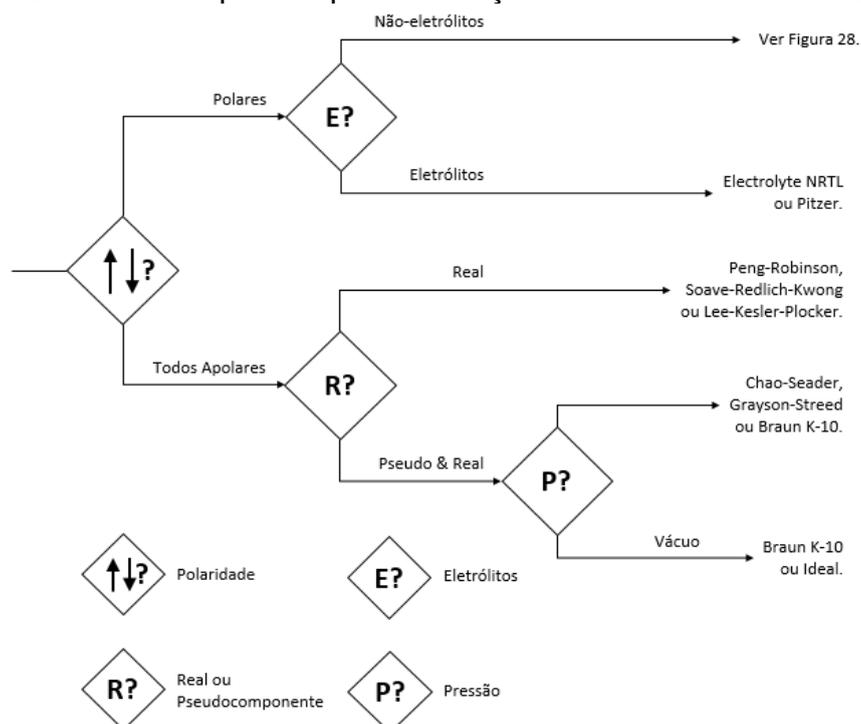
Na opção *Shortcut* definiu-se que cloreto de sódio, hidróxido de sódio e biomassa estariam sempre na fase líquida/sólida, uma vez que tais componentes não apresentam volatilidade. Todos os demais teriam sua distribuição entre fases determinada por sua pressão de vapor na temperatura do sistema, calculada pela equação de Antoine (Equação 5).

Já para a opção *Rigorous Physical State Toolbox*, não existe um método universal que possa ser empregado para qualquer conjunto de componentes. O método empregado dependerá de quatro fatores (CARLSON, 1996):

- 1) Da natureza das propriedades de interesse;
- 2) Da composição da mistura;
- 3) Das amplitudes trabalhadas de pressão e temperatura;
- 4) Da disponibilidade de parâmetros para as equações.

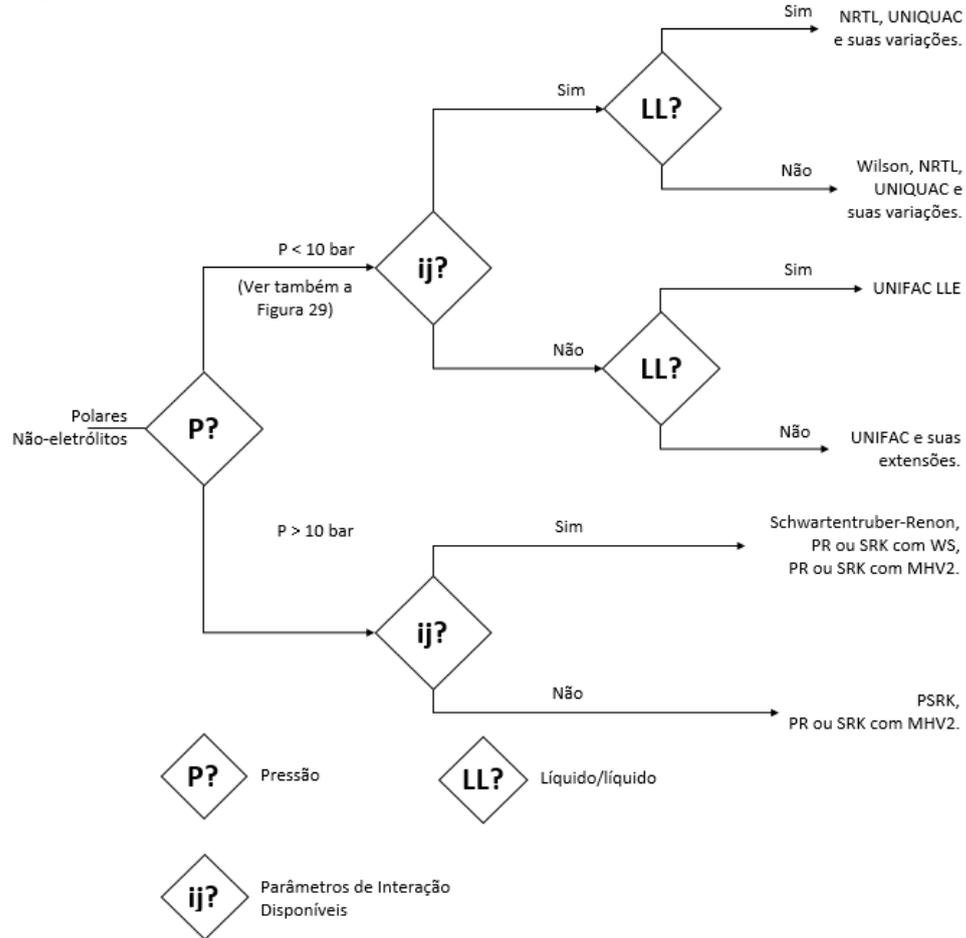
Carlson (1996) disponibilizou árvores de decisão que auxiliam no processo de escolha do método termodinâmico adequado. Essas árvores de decisão foram usadas para a escolha dos métodos empregados durante a simulação e estão dispostas na Figura 26, na Figura 27 e na Figura 28.

Figura 26 - Primeiros passos para a seleção de métodos termodinâmicos.



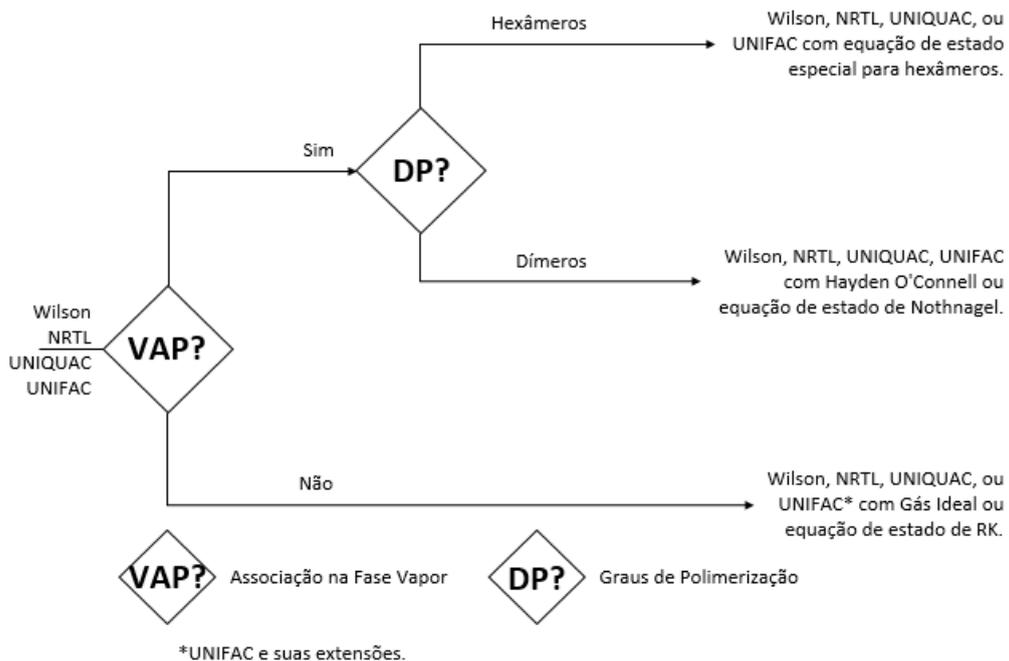
Fonte: Adaptado de Carlson (1996).

Figura 27 - Procedimento para componentes polares não-eletrólitos.



Fonte: Adaptado de Carlson (1996).

Figura 28 - Opções para cálculos de vapor usando coeficientes de atividade.



Fonte: Adaptado de Carlson (1996).

Seguindo as árvores de decisão, determinou-se o método termodinâmico rigoroso a ser empregado nas diferentes seções do fluxograma de processo.

4.4.4 Seção de tratamento da glicerina

A seção de tratamento da glicerina tem como objetivo transformar a glicerina loira, com 80 % de glicerol, em uma glicerina com 95 % de glicerol. 95 % é a concentração da glicerina fornecida pela Chemco, que foi a glicerina usada por Coêlho (2014) em seus experimentos.

Nessa seção, foi necessário usar a opção *Rigorous Physical State Toolbox* para aquecedores e resfriadores de corrente e para um tambor de flash. Para esse fim, usou-se o modelo de Wilson com gás ideal. A escolha se deu pela presença de componentes polares (água, metanol, glicerol e cloreto de sódio), pela consideração da ausência de eletrólitos (baixa ionização da água e baixa solubilidade do cloreto na mistura), pela ausência de pressões maiores que 10 bar, pela disponibilidade de parâmetros de interação binária para o modelo de Wilson, por não haver formação líquido-líquido e por não haver associação das moléculas em fase vapor.

Uma vez que o *SuperPro Designer*[®] conta com poucos parâmetros de interação binária em seu banco de dados, todos os parâmetros usados na simulação tiveram que ser inseridos manualmente no programa. Os parâmetros foram obtidos especificando os componentes da glicerina loira no *Aspen HYSYS*[®] e selecionando o modelo de Wilson com gás ideal. Os parâmetros entre glicerol e metanol não estavam disponíveis e foram obtidos pelo programa selecionando a opção de estimação pelo método UNIFAC. O método UNIFAC usa os grupos funcionais das moléculas para estimar interações entre os componentes e é capaz de prever parâmetros de coeficientes de atividade, sendo usado quando não há parâmetros disponíveis (CARLSON, 1996).

O uso do *Aspen HYSYS*[®] como fornecedor de parâmetros binários para o *SuperPro Designer*[®] foi possível porque ambos empregam o modelo de Wilson com o mesmo formato, o que não acontece com o *Aspen Plus*[®].

A Figura 29 mostra a matriz dos coeficientes interação inseridos e suas posições. As posições na tabela são importantes porque um parâmetro de

interação entre um componente i e um componente j, é diferente de um parâmetro de interação entre um componente j e um componente i. No *SuperPro Designer*[®], os elementos na parte esquerda da tabela são considerados componentes i e os componentes na parte superior são considerados componentes j. No *Aspen HYSYS*[®], essa ordem é inversa.

Figura 29. Janela com os parâmetros de interação binária de Wilson para os componentes da glicerina no *SuperPro Designer*[®].

I (cal/mol)	Glycerol	Methanol	Sodium Chloride	Water
Glycerol		-1138.1840		-1930.0310
Methanol	1795.2070			-52.6050
Sodium Chloride				
Water	1300.3890	620.6310		

Fonte: *SuperPro Designer*[®].

Não foi possível fazer estimativas para o cloreto de sódio já que seus íons não se enquadram nos grupos funcionais reconhecidos pelo método UNIFAC. Nesse caso, as considerações de equilíbrio para esse componente seriam analisadas segundo a lei de Raoult (Equação 6).

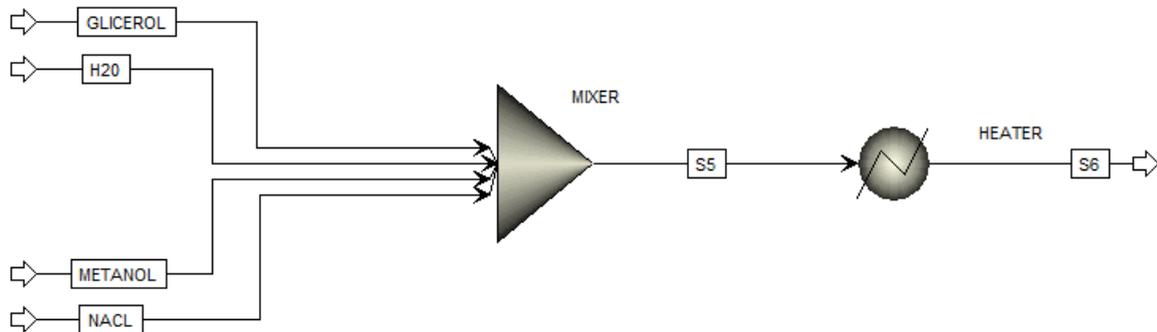
4.4.4.1 Análise da solubilidade do cloreto de sódio na glicerina

Partindo da composição da glicerina loira, decidiu-se analisar a solubilidade do cloreto de sódio na mistura para a possível remoção de sólidos. Para isso, foi empregado no *Aspen Plus*[®], um método utilizado por Denglei *et al.* (2014) que consiste em usar um misturador de correntes e um aquecedor para obter a distribuição do componente desejado na mistura sólido/líquida a uma determinada temperatura.

Glicerol, metanol, água e cloreto de sódio foram registrados como componentes e selecionou-se a opção *Electrolyte Wizard*, um recurso do *Aspen Plus*[®] capaz de simular equilíbrios iônicos. Ao selecionar essa opção, o cloreto de sódio passa a ser representado em sua forma sólida $\text{NaCl}_{(s)}$ e em suas espécies iônicas Na^+ e Cl^- , e o método termodinâmico empregado muda automaticamente para ELECRTL. Definiu-se então um arranjo como o da Figura 30, que representa a mistura de 800 kg/h de glicerol, 70 kg/h de água, 2 kg/h de metanol e 128 kg/h

de $\text{NaCl}_{(s)}$ (composição da corrente de glicerina loira para uma base de cálculo de 1000 kg/h). Todas as correntes a 25 °C e 1 atm.

Figura 30 - Simulação em *Aspen Plus*[®] da solubilidade de NaCl na glicerina loira.



Fonte: *Aspen Plus*[®].

O bloco *mixer* atua como misturador das correntes e o bloco *heater* serve para garantir que a temperatura do sistema permaneça em 25 °C, evitando possíveis variações de temperatura decorrente da mistura.

A simulação mostrou que dos 128 kg/h de $\text{NaCl}_{(s)}$ iniciais, 127,942 kg/h continuaram na forma sólida. Isso significa que 99,95 % do cloreto de sódio na corrente de glicerina está na forma sólida e pode ser removido da mistura.

4.4.4.2 Remoção do cloreto de sódio por centrifugação

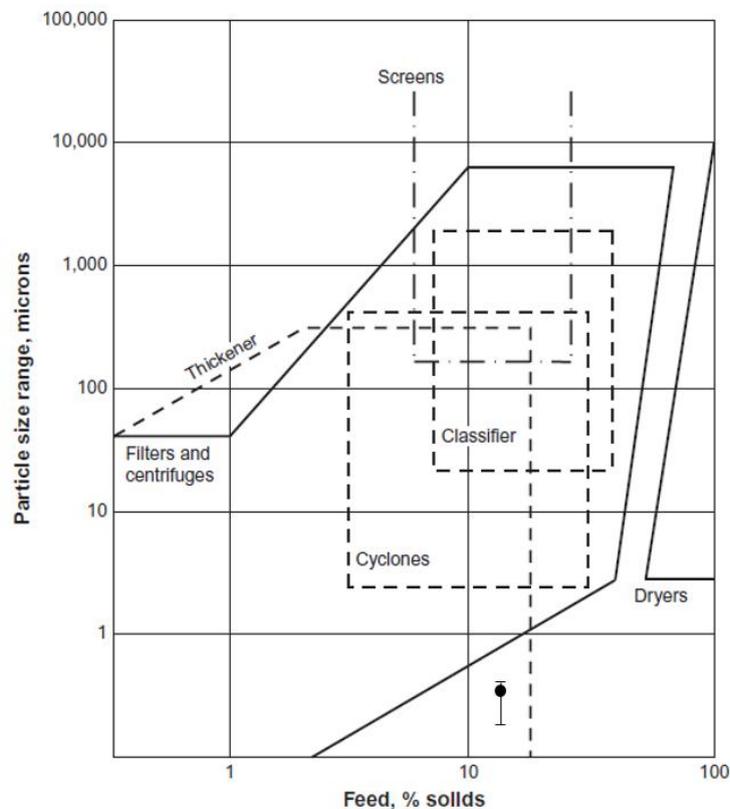
A seleção preliminar de um método de separação de sólidos tem como regra o tamanho de partícula do sólido em questão e a fase na qual ele se encontra (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). A concentração dos sólidos, a vazão da corrente e a natureza das partículas também são fatores a serem considerados. Além disso, no caso de uma separação sólido-líquido, deve-se ter em mente se o objetivo principal é obter um líquido límpido ou um produto sólido (SINNOT; TOWLER, 2019).

O tamanho das partículas de um sólido irá variar de acordo com o processo com o qual o sólido foi submetido ou a forma com que ele foi gerado. Não foram encontrados valores de referência para cloreto de sódio em glicerina então usou-se como base a faixa de diâmetros do sal marinho, que vai de 0,035 a 0,5 μm (ENGINEERING TOOLBOX, 2005). Uma vez que 98 a 99 % desse sal é composto de cloreto de sódio (OBENSCHAIN, 2010), essa aproximação parece razoável. A

fim de obter um valor único de diâmetro para ser usado como referência, escolheu-se o diâmetro intermediário da faixa, obtido pela média aritmética dos valores extremos: 0,3 μm .

A Figura 31 e a Tabela 5 do Seader foram usadas como um método preliminar da escolha da técnica a ser utilizada para a separação. A figura leva em conta o diâmetro de partícula e o percentual de sólidos na corrente; o gráfico está em escala logarítmica. A marcação no gráfico indica a exata posição para 13 % de sólidos e 0,3 μm de diâmetro, bem como a faixa de diâmetros indicada para o cloreto de sódio. O ponto encontra-se mais próximo da região delimitada pela curva de filtros e centrífugas, de modo que esses equipamentos foram considerados para a seleção inicial. Um refino maior pode ser feito analisando a tabela, que fornece a faixa de operação de diferentes equipamentos de separação de sólidos com base no diâmetro de partícula. Os equipamentos de separação sólido-líquido que abrangem o diâmetro em questão são as ultracentrífugas e as centrífugas. Uma vez que ultracentrífugas são mais caras, a escolha final ficou para centrífugas comuns.

Figura 31 - Diagrama para a escolha da técnica de separação de sólidos.



Fonte: Sinnott e Towler (2019).

Tabela 5 - Faixas de diâmetros de partícula para equipamentos de separação de sólido.

Dispositivo de Captura de Partícula	Faixa de tamanho (µm)
Membranas	0,00001 – 0,0001
Ultracentrífugas	0,001 – 1
Precipitadores eletrostáticos	0,002 – 20
Centrífugas	0,05 – 5
Coletores de tecido	0,05 – 500
Painéis de fibras	0,10 – 10.000
Elutriadores	1 – 100
Filtros de ar	2 – 50
Separadores centrífugos	2 – 1.000
Filtros de impacto	5 – 2.000
Ciclones (alta eficiência)	6 – 35
Filtros-prensa	10 – 50
Ciclones (baixa eficiência)	15 – 250
Tecidos e fibras	20 – 1.000
Sedimentadores gravitacionais	45 – 10.000
Grades e filtros metálicos	50 – 1.000
Peneiras	50 – 20.000

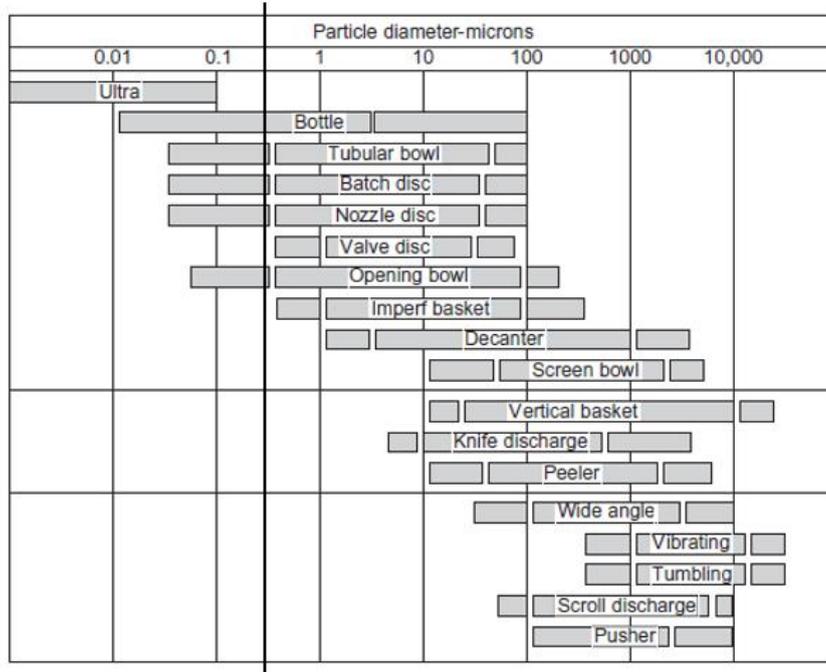
Fonte: Adaptado de Seader, Henley e Roper (2010).

As centrífugas possuem duas categorias: centrífugas sedimentadoras e centrífugas filtrantes. Como regra geral, usa-se centrífugas sedimentadoras quando o líquido clarificado é o produto de interesse e centrífugas filtrantes quando o sólido é o objetivo final. Dentre as centrífugas sedimentadoras, existem quatro tipos principais: centrífuga tubular, centrífuga de disco, centrífuga decantadora e centrífuga batelada (TOWLER; SINNOT, 2013). A centrífuga tubular raramente é usada para suspensões em que os sólidos excedam 1 % em volume. Para 1 % a 15 % de sólidos, o uso das outras três centrífugas é adequado. Para concentrações maiores que 15 %, é recomendável usar a centrífuga decantadora ou a centrífuga batelada, dependendo do modo de operação.

A Figura 32 mostra diferentes tipos de centrífugas sedimentadoras e filtrantes e suas respectivas faixas de aplicação, de acordo com o diâmetro da partícula a ser separada. A linha em preto cruzando o diagrama representa a localização estimada do diâmetro do diâmetro de 0,3 µm. Pode-se observar que dois tipos de centrífugas de disco podem ser utilizadas: a centrífuga de disco batelada e a centrífuga de disco de bocais. Escolheu-se então a centrífuga de disco de bocais, representada na Figura 33 (TARLETON; WAKEMAN, 2007), já que ela permite operação contínua com descarga de sólidos pelos bocais, sem que haja necessidade de parar a operação para limpeza do equipamento. A desvantagem desse equipamento, entretanto, é que os sólidos devem permanecer

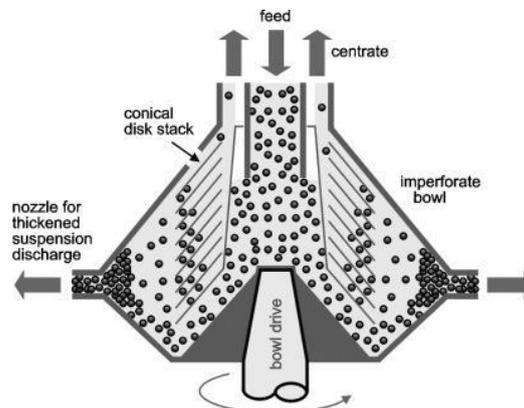
suficientemente molhados para que seja possível escoá-los para fora. Sendo assim, parte do líquido é perdido (DORAN, 2012).

Figura 32 - Classificação de centrífugas por diâmetro de partícula.



Fonte: Towler e Sinnot (2013).

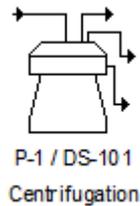
Figura 33 - Representação de uma centrífuga de disco de bocais.



Fonte: Tarleton e Wakeman (2007).

Uma vez selecionada, a centrífuga de disco com bocais foi representada no *SuperPro Designer*[®] pelo procedimento unitário *Disck-Stack Centrifugation*, representado pela Figura 34.

Figura 34 - Representação de uma centrífuga de disco no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

A centrífuga foi inicialmente alimentada com uma corrente de glicerina loira a 750 kg/h com a composição definida no Quadro 7. O valor da vazão foi apenas uma estimativa inicial e representaria a vazão necessária de glicerol para produzir aproximadamente 6000 mil toneladas por ano de ácido propiônico. Após a construção da seção de fermentação (item 3.4.5), essa vazão inicial foi adaptada para que a vazão de saída de glicerina tratada correspondesse à necessidade dos fermentadores. Os parâmetros aqui descritos correspondem, portanto, aos valores finais da simulação, oriundos de uma vazão inicial de 316,383 kg/h de glicerina loira.

A centrífuga foi construída em aço inoxidável para ser mais resistente à corrosão causada pelo cloreto de sódio e seu valor de vazão máxima e sua eficiência foram baseados em tabelas de Perry e Green (2008). Densidades de líquido e sólido e viscosidade de líquido foram obtidos com a simulação em *Aspen Plus*[®] usada para estimar a solubilidade do sólido.

Não foram encontradas na literatura informações sobre o percentual de líquido na corrente de sólidos ejetada pela centrífuga e tal informação não foi disponibilizada pelos fabricantes quando contatados diretamente. Sendo assim, foi feita a consideração de que tal corrente consiste de 80 % de sólido e 20 % de líquido. Com base nessa hipótese, calculou-se o quanto seria perdido de cada componente na corrente de NaCl.

Não foi considerada a opção de condições assépticas e nem de controle de temperatura, já que ambas eram irrelevantes para o sistema em questão.

Os parâmetros usados para a configuração da centrífuga estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros da centrífuga a disco usada na remoção do NaCl.

Vazão de glicerina loira	316,383 kg/h
Configuração	<i>Design Mode</i>
Opção de projeto	Baseado na vazão.
Vazão máxima	90,85 m ³ /h
Material	Aço inoxidável 316.
Condições assépticas?	Não.
Diâmetro mínimo da partícula	0,30 µm
Densidade da partícula	2163,330 kg/m ³
Densidade do líquido	1229,420 kg/m ³
Viscosidade do líquido	107,319 cP
Eficiência de Sedimentação	45,0 %
Remoção de glicerol	3,67 %
Remoção de metanol	3,67 %
Remoção de água	3,67 %
Remoção de cloreto de sódio	99,95 %
Temperatura de saída	Não houve controle de temperatura.

Fonte: Elaboração própria.

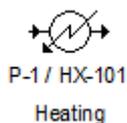
4.4.4.3 Aquecimento da mistura até o ponto de bolha

Após a remoção do sal da corrente de glicerina, o próximo passo consistiria em remover água e metanol por meio de destilação, havendo a necessidade de deixar a corrente em ponto de bolha. Embora uma coluna possa ser projetada para operar com diferentes condições de alimentação, a condição de ponto de bolha permite a obtenção rápida da qualidade da alimentação (q) sem que haja a necessidade de cálculos ou consulta a tabelas, já que nesta condição $q = 1$ (Equação 31).

$$q = \frac{\text{Calor para vaporizar 1 mol de alimentação}}{\text{Calor latente molar de vaporização da alimentação}} \quad (\text{Equação 31})$$

Foi usado, portanto um aquecedor para elevar a temperatura da corrente até o ponto de bolha. No *SuperPro Designer*[®], aquecedores (Figura 35) são a denominação dada a trocadores de calor que usam vapor ou outra utilidade quente para aquecer a corrente desejada, sem que haja troca de energia entre correntes de processo.

Figura 35 - Representação de um aquecedor no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

O aquecedor usado foi configurado como um trocador do tipo casco e tubos com o valor padrão máximo de 100 m² de área de troca térmica, feito de aço carbono e em *Design Mode*. O fluido de aquecimento usado foi vapor saturado de alta pressão a 242 °C.

Para obter a temperatura de ponto de bolha, foi necessário recorrer novamente ao *Aspen HYSYS*[®], já que o *SuperPro Designer*[®] não disponibiliza ferramentas para determinação de ponto de bolha ou orvalho. Foi então criada uma corrente de processo no *Aspen HYSYS*[®], inseridas as informações da corrente vinda da centrífuga e determinou-se que a corrente em questão deveria estar a 1 atm e possuir uma fração de vapor de 10⁻⁶. Após inseridas as informações, o simulador foi capaz de calcular de modo automático a temperatura da corrente, fornecendo o valor de 146,20 °C.

Essa temperatura foi inserida no aquecedor do *SuperPro Designer*[®] e verificou-se a presença de 0,021 % em massa de vapor na corrente de saída do aquecedor. Para verificar se era possível aproximar ainda mais de zero o percentual de vapor, foram testadas temperaturas próximas e verificou-se a qual delas proporcionaria a menor quantidade de vapor.

A menor temperatura capaz de ainda apresentar vapor na corrente de saída correspondeu a 146,06 °C, sendo esse o valor definitivo usado no aquecedor e considerado representativo do ponto de bolha da corrente. Nessa temperatura, o vapor correspondia a uma fração de 7,5x10⁻⁶ da corrente total.

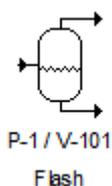
4.4.4.4 Separação de metanol e água por destilação em tambor de *flash*

Tentou-se remover metanol e água da corrente oriunda do trocador usando um procedimento unitário chamado *Continuous (Short-Cut) Distillation*. Esse procedimento unitário simula uma coluna de destilação contínua que usa o método *short-cut* de Fenske-Underwood-Gilliland para a destilação multicomponente. Entretanto, não houve êxito na simulação da coluna pois a razão de refluxo mínima calculada pelo método fornecia um valor negativo.

Segundo Couper *et al.* (2012), um valor de refluxo negativo pode ser um indicativo de que o método usado não é adequado para a situação em questão ou que é possível realizar a separação com menos de um estágio de equilíbrio. Pensando na última possibilidade, testou-se o emprego de um tambor de flash no lugar da coluna de destilação. Em teoria um tambor de *flash* representa um estágio de equilíbrio, mas na prática equilíbrios nunca são completamente alcançados.

Para representar o tambor de *flash*, usou-se o procedimento unitário *Flash*, representado na Figura 36.

Figura 36 - Representação de um tambor de *flash* no *SuperPro Designer*®.



Fonte: *SuperPro Designer*®.

O tambor de flash foi configurado em *Design Mode*, em aço carbono, com volume máximo de 2 m³, relação altura/diâmetro igual a 4,0 e volume útil máximo de 90 % do volume total, valores padrão do simulador. O tambor foi considerado como seguindo as diretrizes ASME (*American Society of Mechanical Engineers*), que garantem a qualidade de construção de vasos de pressão mas aumentam seu custo.

Os parâmetros para obtenção da separação foram conseguidos com base em tentativa e erro, testando diversos valores de perda de glicerol para a corrente de destilado em combinação com diversas pressões e avaliando os resultados obtidos.

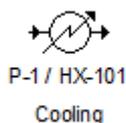
Por fim, definiu-se perda de 0,14 % em mols de glicerol para a corrente de destilado, a uma pressão de 0,5 atm. Usou-se vapor saturado de alta pressão a 252 °C como fluido de aquecimento.

4.4.4.5 Retorno às condições ambientais

Após o procedimento de *flash* tanto a corrente de fundo quanto a de topo tiveram suas pressões e temperaturas corrigidas de volta às condições ambientais: 1 atm e 25 °C. Foram então utilizados resfriadores e bombas centrífugas.

Os resfriadores são equipamentos análogos aos aquecedores, no sentido de que também são trocadores de calor, mas apresentam água e outros fluidos de resfriamento para reduzir a temperatura das correntes. São representados no simulador pelo procedimento unitário *Cooling*.

Figura 37 - Representação de um resfriador no *SuperPro Designer*®.

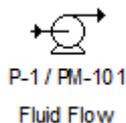


Fonte: *SuperPro Designer*®.

O resfriador usado foi programado para a temperatura de 25 °C e configurado como um trocador do tipo casco e tubos com o valor padrão máximo de 100 m² de área de troca térmica, feito de aço carbono e em *Design Mode*. O fluido de resfriamento usado foi água de *chiller* (equipamento usado para resfriar água) com temperatura de entrada de 5 °C e temperatura de saída de 10 °C.

Para o aumento da pressão das correntes para 1 atm, usou-se o procedimento unitário *Centrifugal Pumping*.

Figura 38 - Representação de uma bomba centrífuga no *SuperPro Designer*®.



Fonte: *SuperPro Designer*®.

A bomba foi configurada em *Design Mode*, feita de aço carbono, com valor padrão máximo de 300 kW de potência. Foi programada para aumentar a pressão em 0,5 atm e considerou-se o valor padrão dado pelo simulador de 70 % de eficiência.

Após passar pelos resfriadores e pelas bombas, ambas as correntes se encontravam a 1 atm e 25 °C. A corrente de topo, constituída basicamente de metanol e água deixou de ser analisada nesse ponto, enquanto a corrente de fundo, com 95 % em massa de glicerol, seguiu para seção de fermentação para servir de substrato aos biorreatores.

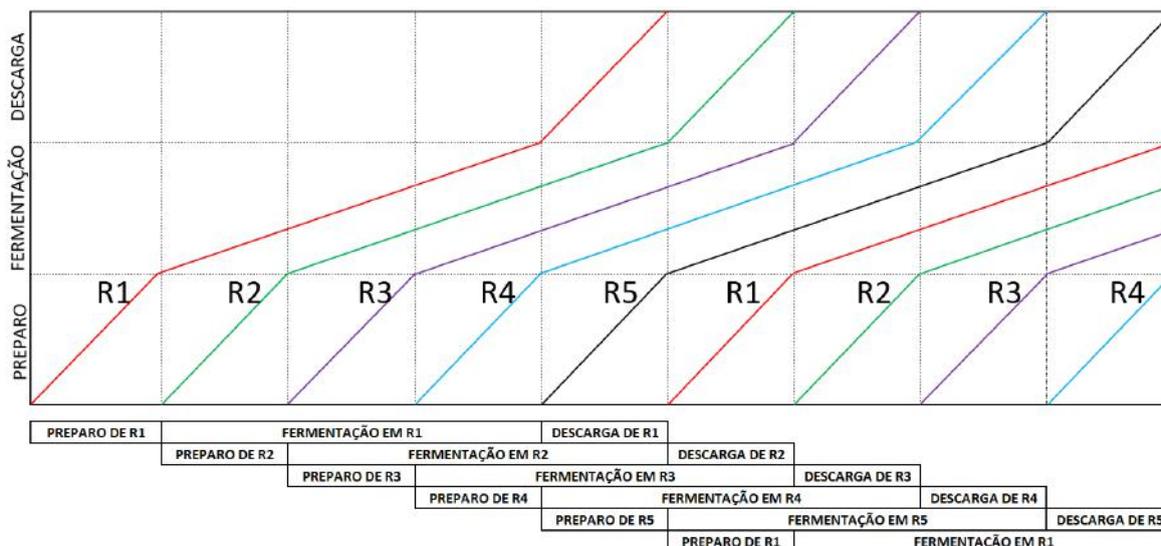
A corrente de topo poderia ser direcionada para uma seção de tratamento de efluentes da planta, armazenada em um tanque para descarte por parte de alguma companhia de destinação de resíduos ou inserida em uma coluna de destilação para possível recuperação e venda de metanol. Tais possibilidades teriam que ser estudadas no caso de uma planta real mas estão além do escopo desse trabalho e, portanto, não foram analisadas.

4.4.5 Seção de fermentação

A seção de fermentação compreende os cinco biorreatores definidos pela (Equação 10), seus respectivos filtros de ar, as correntes que os alimentam com substrato, água e inóculo, e as correntes de descarga que levam o mosto fermentado à seção de purificação do ácido propiônico. Nessa seção todos os equipamentos usaram a opção *Shortcut Physical State Toolbox*.

Como mencionado, a operação dos biorreatores se dá de modo alternado. Sendo assim, mesmo operando em batelada, há descarga contínua de mosto para a seção de recuperação de ácido propiônico. A Figura 39 ilustra de modo simplificado como se dá essa alternância de funcionamento.

Figura 39 - Esquema de funcionamento dos biorreatores.



Fonte: Elaboração própria.

Para que os tempos entre os reatores sejam sincronizados, o tempo de preparo tem que ser o mesmo que o tempo de descarga. Tendo determinado a vazão de 4,02 m³/h na seção 3.3.3 para um volume de 185 m³, o tempo de descarga do mosto foi definido como 46 h. Consequentemente, os tempos de duração das subetapas do preparo dos reatores foram constituídos de modo que a soma total fosse igual a 46 h.

Essa seção é a única que apresenta equipamentos operando em modo batelada, sendo esses os biorreatores e os filtros de ar. Conforme explicado na seção 2.3.1.3, procedimentos unitários operando em batelada requerem uma série de operações individuais. Sendo assim, além de configurar os equipamentos como foi feito na seção de tratamento da glicerina, será necessário abordar cada uma das operações empregadas.

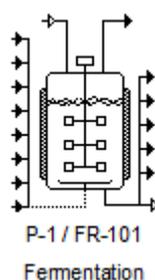
4.4.5.1 Configuração dos equipamentos

As seções a seguir trarão dos principais parâmetros de entrada para cada equipamento.

4.4.5.1.1 Configuração dos biorreatores

Os cinco biorreatores foram representados pelo procedimento unitário *Batch Vessel Procedure in a Fermentor*, representado pela Figura 40. O *SuperPro Designer*[®] diferencia fermentadores de biorreatores de acordo com o produto de interesse: fermentadores seriam destinados à produção de bioprodutos e biorreatores seriam destinados à produção de células. Sendo assim, escolheu-se o equipamento que representa um fermentador no simulador, mesmo que no presente trabalho, esses termos sejam usados como sinônimos.

Figura 40 - Representação de um fermentador no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

O material de construção dos vasos foi o aço inoxidável 316, mencionado na seção 3.1.1, e selecionou-se a opção de seguir os padrões de construção ASME.

Ao contrário dos outros procedimentos unitários, configurados em *Design Mode*, os fermentadores foram colocados em *Rating Mode*. Desta forma, foi necessário fornecer dados relativos à suas dimensões.

Os fermentadores foram construídos tendo como base um volume útil de 185 m³ e 20 % de *headspace*. Sendo assim, possuem volume nominal correspondente a 231,25 m³. O simulador compreende os vasos dos fermentadores como cilindros, de modo que o cálculo do volume em função de diâmetro (*D*) e altura (*L*) segue a (Equação 31).

$$V_n = V_{cilindro} = \frac{\pi D^2}{4} L \quad (\text{Equação 32})$$

Sendo assim, embora o volume nominal tenha sido o mesmo, as dimensões usadas na simulação foram diferentes do planejado ao estimar os custos dos reatores, não representando de modo fidedigno o esquema mostrado na Figura 24.

As novas dimensões foram então calculadas primeiramente com base no volume útil do reator, respeitando a condição de que a altura do líquido fosse igual ao seu diâmetro (Equação 33) e (Equação 34). A partir do diâmetro obtido e do volume nominal, calculou-se a altura do vaso pela (Equação 35). O cálculo das novas dimensões se faz necessário porque o simulador pede a relação altura/diâmetro como dado de entrada. A partir de uma altura de 7,720 m e de um diâmetro de 6,176 m, a relação L/D forneceu o valor de 1,25.

$$V_u = \frac{\pi D^2}{4} H_L, \quad D = H_L \quad (\text{Equação 33})$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V_u}{\pi}} \quad (\text{Equação 34})$$

$$L = \frac{4V_n}{\pi D^2} \quad (\text{Equação 35})$$

Foi necessário também fornecer a pressão de projeto do reator. Essa pressão foi obtida considerando que a etapa de esterilização dos biorreatores seria realizada com uma pressão de operação de 1 atm_g. A pressão foi convertida para 14,70 psig e inserida na (Equação 23). Obteve-se então a pressão de projeto de 21,75 psig, equivalente a 1,48 atm_g.

Embora o *headspace* considerado seja de 20 %, permitiu-se que o simulador trabalhasse com até 90 % de ocupação, já que podem ocorrer variações no volume de líquido, devido a aumentos de temperatura ou mudança de composição após as fermentações.

O simulador também pede para que se defina a capacidade calorífica do fermentador, afim de calcular perdas de energia para o ambiente. Esse valor foi definido como 0 cal/°C pois considerou-se que o mesmo possui uma camada de isolamento externo que impede a troca com o ambiente.

4.4.5.1.2 Configuração dos filtros de ar

Associados à tubulação de exaustão dos fermentadores, foram acoplados filtros de ar, para impedir que possíveis resquícios de material biológico possam ser expelidos do interior dos vasos para o ambiente. Tais filtros não tem muita utilidade na simulação em si, uma vez que se definiu inicialmente que a biomassa sempre permanece na fase líquida/sólida. Entretanto, contribuem para o cálculo do custo final da planta, deixando a avaliação econômica mais próxima de uma avaliação real.

Figura 41 - Representação de um fermentador no *SuperPro Designer*[®].



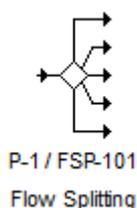
Fonte: *SuperPro Designer*[®].

Os filtros operam em *Design Mode* com o valor padrão de uma vazão máxima de 14400 m³/h e são destinados a gases de exaustão. O material de construção de suas carcaças é aço carbono.

4.4.5.1.3 Configuração dos divisores e do misturador de fluxo

Os divisores de fluxo são procedimentos unitários usados para dividir uma corrente em correntes menores e possibilita definir o quanto de vazão da corrente original passará por cada uma das correntes derivadas. A Figura 42 representa um divisor de fluxo capaz de gerar cinco correntes derivadas.

Figura 42 - Representação de um divisor de fluxo de cinco correntes no *SuperPro Designer*[®].

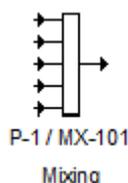


Fonte: *SuperPro Designer*[®].

Os divisores de fluxo atuam dividindo a corrente de glicerina 95 %, a corrente de água e a corrente de inóculo em cinco partes iguais e funcionam de modo contínuo. São feitos de aço carbono, operam em *Design Mode* e tem vazão padrão máxima de 720 t/h.

O misturador de fluxo (Figura 43) realiza a operação inversa dos divisores de fluxo, unindo diferentes correntes em uma corrente única. Ele opera em *Design Mode*, de modo contínuo e também com vazão máxima de 720 t/h. Seu material de construção foi o aço inoxidável, uma vez que esse equipamento recebe o mosto fermentado dos biorreatores.

Figura 43 - Representação de um misturador de fluxo de cinco correntes no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

4.4.5.2 Operações

As seções a seguir traram das diversas operações realizadas nos fermentadores e nos filtros de ar. A saída de gases dos fermentadores é fechada durante as etapas de esterilização, mas ficam abertas o restante do tempo, de modo que os biorreatores operam quase sempre à pressão atmosférica.

Por se tratar de etapas em batelada, cada operação é designada com um horário para começar e um horário para terminar. O simulador contabiliza tudo em termos de tempo passado desde o início da operação, sendo o horário da primeira operação designado como 0,00 h e não com o modo tradicional de 00:00.

4.4.5.2.1 Limpeza dos biorreatores e agitação

Para a limpeza dos fermentadores selecionou-se a operação CIP. CIP é a sigla de *Cleaning-In-Place* e refere-se à limpeza completa de um reator, de redes

de tubulação ou demais itens da planta, sem desmontagem ou abertura de equipamentos e com pouco ou nenhum envolvimento manual por parte do operador. O processo envolve o uso de jatos ou sprays em superfícies ou circulação de soluções de limpeza pela planta sob condições de elevada turbulência e velocidade de escoamento. A limpeza é feita por uma combinação de efeitos químicos e físicos e pode envolver o uso de soluções básicas, ácidas e detergentes. As operações de CIP são acionadas por um sistema à parte, dotado de tanques com soluções de limpeza e sistema de bombeamento e aquecimento. (TAMINE, 2008).

O procedimento de limpeza adotado foi baseado nas recomendações de Chisti e Moo-Young (1994) e Davies *et al.* (2015), é feito a uma vazão de 37 L/min.m de circunferência de reator e consiste em:

- 1) Lavagem preliminar com água deionizada à 25 °C por 10 minutos para remoção de maior parte dos detritos e resíduos da batelada anterior;
- 2) Recirculação com solução de NaOH 1 % (m/v) a 80 °C por 40 minutos para dissolução de possíveis resíduos remanescentes;
- 3) Lavagem com água deionizada à 25 °C por 10 minutos para retirada de resíduos da solução alcalina.

O procedimento de limpeza adotado tem, portanto, 60 minutos de tempo total, começando 0,00 h e terminando 1,00 h.

Para auxiliar a operação, o agitador do fermentador fica ligado. Desse modo, usou-se a operação *Agitation* e programou-se a mesma para que começasse e terminasse nos mesmos horários da lavagem. A agitação foi feita com o valor padrão empregado pelo *SuperPro Designer*[®] de 0,10 kW/m³.

4.4.5.2.2 Carregamento de água

O carregamento de água para o fermentador foi feito por meio da operação *Transfer In*. Essa operação habilita o carregamento de um determinado equipamento com material vindo de um equipamento anterior.

No caso em questão, a água vem do divisor de fluxo responsável pela distribuição de água entre os fermentadores. Embora os divisores de fluxo operem

de maneira contínua, o reator só recebe o material quando a operação de carregamento de água tem início.

A operação se inicia imediatamente após o término da lavagem. São carregados 153855 kg de água a 25 °C e 1 atm por 34,50 h. A quantidade de água carregada foi obtida simulando a mistura de diversas quantidades com as correntes de glicerina e biomassa, de modo que o volume total de mosto correspondesse exatamente a 185 m³. O carregamento começa após 1,00 h e termina ao fim de 35,50 h.

4.4.5.2.3 Carregamento de glicerina

O carregamento de glicerina 95 % foi feito por meio da operação *Transfer In*, que transferiu uma massa de 11751,111 kg do divisor de fluxo oriundo da seção de tratamento de glicerina, a 1 atm e 25°C. Essa quantidade de glicerina é suficiente para que a concentração de glicerol no meio de 185 m³ seja a mesma usada por Coêlho (2014) e definida na Tabela 3: 60,54 g/L.

A operação tem a duração de 2,50 h, começando após 35,50 h e terminando após 38,00 h.

4.4.5.2.4 Aquecimento, manutenção de temperatura e resfriamento

Afim de esterilizar o meio de cultivo, o conteúdo do fermentador foi aquecido até 121 °C, manteve-se a temperatura por 30 min, e resfriou-se o meio até 30 °C.

O aquecimento é feito pela operação *Batch Heating*, que usa vapor saturado a 152 °C, tem 90 % de eficiência e dura 1,5 h; a manutenção de temperatura é feita pela operação *Holding*; o resfriamento é feito pela operação *Batch Cooling* usando água de *chiller* (entrada a 5°C e saída a 10 °C), com 90 % de eficiência, durante 1,5 h.

Durante a etapa de esterilização, a saída de gases do fermentador é fechada. Desse modo, é possível aquecer o meio a 121 °C sem que haja evaporação dos componentes.

Nos casos de tubulação de exaustão de gases fechada, o simulador possibilita o uso de uma válvula de alívio programada para abrir a uma determinada pressão. O *Aspen HYSYS*[®] foi utilizado para prever a pressão do ponto de bolha da mistura por meio da criação de uma corrente contendo as mesmas quantidades de água, glicerol, metanol e cloreto de sódio do fermentador, operando sob o modelo de Wilson. Obteve-se uma pressão de 2,00 atm. Sendo assim, programou-se a abertura da válvula de alívio para casos em que a pressão atingisse 2,10 atm ou 1,10 atmg.

A operação de aquecimento foi empregada após 38,00 h e finalizada após 39,50 h; a operação de manutenção de temperatura após 39,50 h até 40,00 h; e a operação de resfriamento após 40,00 h até 41,50 h.

4.4.5.2.5 Carregamento de inóculo

O preparo de um certo volume de inóculo para fermentação em escala industrial compreende o uso de uma série de fermentadores em escalas de laboratório, piloto e industrial. Do tubo de ensaio ao fermentador final, geralmente o volume usado de inóculo compreende 10 % do volume útil final do vaso. A

Figura 44 ilustra um esquema do que seria a seção de propagação de inóculo da planta, de modo a obter a quantidade de biomassa necessária para a produção em larga escala.

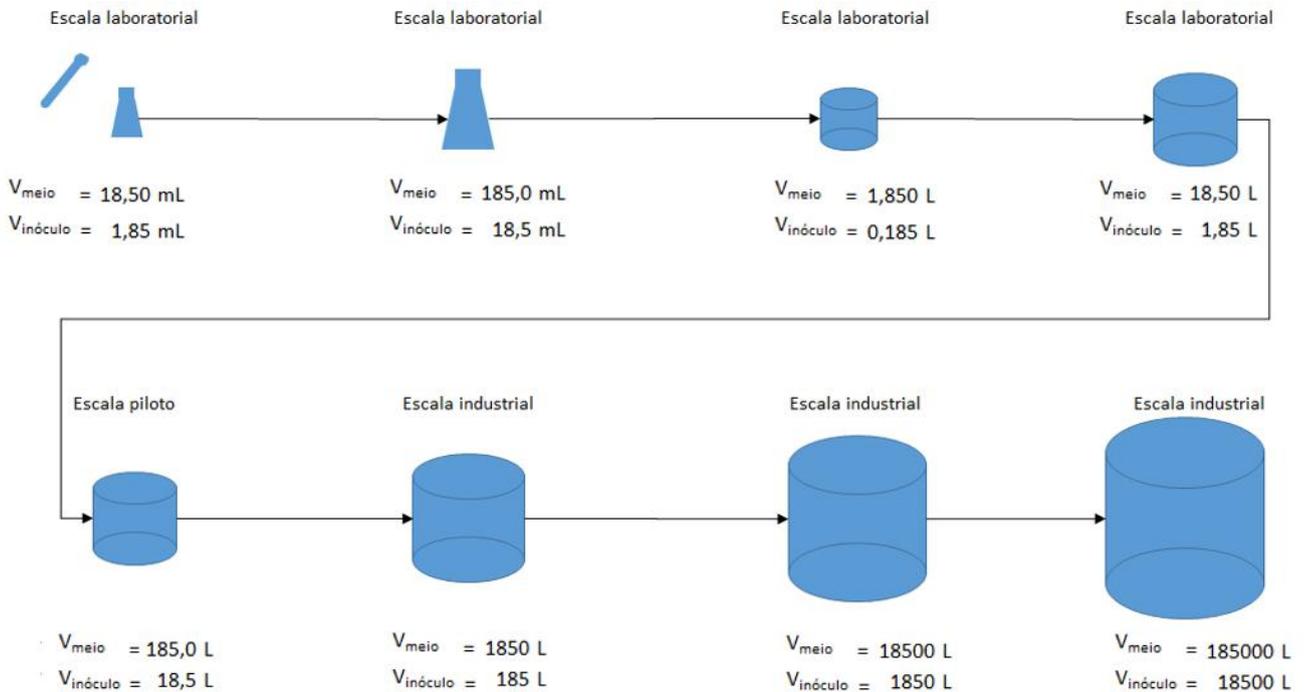
Para fins de simplificação, essa seção não foi incluída na simulação, uma vez que seriam necessários muitos elementos adicionais. Desse modo, a inoculação de *P. acidipropionici* nos fermentadores se fez com uma corrente de inóculo composta de 18,49 kg de biomassa e 20393 kg de água, a 1 atm e 30 °C.

O carregamento se deu com a operação *Transfer In*, coletando material da corrente oriunda do divisor de fluxo por 4,5 h. A operação começa após 41,5 h e termina após 46,0 h.

Ao fim do carregamento, o simulador mostrou que o volume de líquido dentro do fermentador a 30 °C, correspondia a 184,996 m³, confirmando que as quantidades de componentes adicionados foram suficientes para atingir o volume planejado de 185 m³ de mosto. As concentrações iniciais de glicerol e biomassa

também foram satisfeitas, atingindo os valores de 60,54 g/L e 0,10 g/L respectivamente.

Figura 44 - Esquema da seção de propagação de inóculo.



Fonte: Elaboração própria.

4.4.5.2.6 Fermentação

O *SuperPro Designer*[®] fornece três opções para a simulação de uma reação química ou bioquímica: simulação com base em estequiometria, simulação com base em constantes de equilíbrio e simulação com base em cinética.

Coelho (2014) obteve parâmetros para equações cinéticas a partir de seu trabalho experimental com ácido propiônico e *P. acidipropionici* usando o modelo de taxa de crescimento de Aiba e Shoda (Equação 36). Esse modelo consiste na equação de Monod multiplicada por um termo representativo da inibição da taxa específica de crescimento pelo produto, sendo μ_m , $K_{S'}$ e $K_{P'}$, a taxa específica de crescimento máxima, a constante de saturação por substrato e a constante de inibição pelo produto respectivamente.

$$\mu_{X'} = \mu_m \frac{S'}{K_{S'} + S'} \frac{K_{P'}}{K_{P'} + P'} \quad (\text{Equação 36})$$

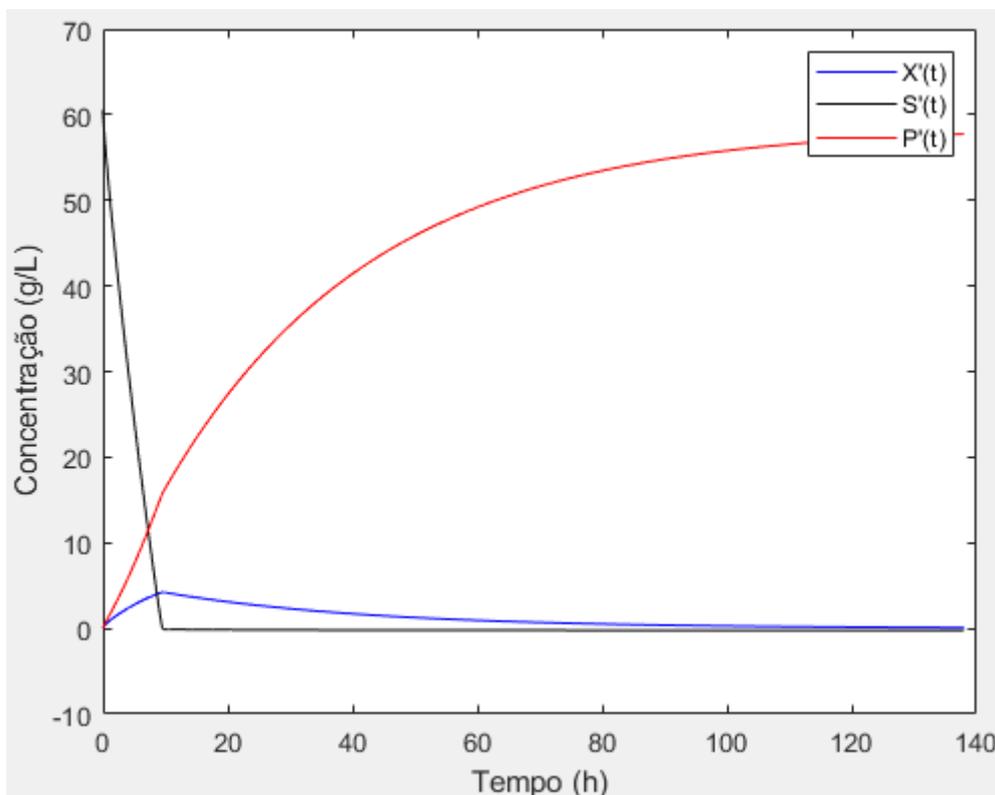
O *SuperPro Designer*[®] não apresenta esse modelo de equação dentre as opções disponíveis para simulação e não foi possível adaptá-la por manipulação algébrica para se adequar à nenhuma das opções.

Dentre os estudos cinéticos encontrados na literatura sobre produção de ácido propiônico a partir de *P. acidipropionici*, nenhum apresentava condições que se aplicassem ao presente trabalho, seja por diferença de substrato utilizado ou pela utilização de equações não suportadas pelo simulador.

Avaliou-se então os parâmetros e equações de Coêlho (2014) para realizar a simulação por meio de programação em *MATLAB*[®], prever as concentrações de substrato, biomassa e produto ao longo do tempo, e inserir os resultados no *SuperPro Designer*[®]. As considerações usadas e o código criado estão disponíveis no apêndice D.

A solução obtida em *MATLAB*[®] pode ser visualizada na Figura 45.

Figura 45 - Cinética de produção do ácido propiônico segundo os parâmetros obtidos por Coêlho (2014).



Fonte: *MATLAB*[®].

Nota-se que apenas a curva de produto seguiu o perfil parabólico esperado, atingindo a concentração de 57,75 g/L. A curva de concentração de células passou a cair a zero após atingir seu pico de 4,23 g/L, sendo que o esperado era que seguisse um perfil semelhante à curva de produto. Já a curva de substrato deveria descer de modo suave e tocar o eixo x com tempo \approx 90 h de fermentação (tempo em que Coêlho (2014) detectou a ausência de substrato no meio), mas desceu em linha reta até zero em torno de 10 h. Isso indica que ou os parâmetros obtidos por Coêlho (2014) não são confiáveis ou a programação das equações não foi realizada de modo satisfatório. Apesar dos perfis não condizentes para substrato e biomassa, os valores máximos de P' e X' foram semelhantes aos obtidos experimentalmente por Coêlho (2014). De toda forma, as equações de modelagem cinética da fermentação não são adequadas para o emprego no simulador.

Uma vez que não foi possível utilizar os parâmetros cinéticos para simulação da fermentação, buscou-se usar o fermentador estequiométrico. Para isso utilizou-se a operação *Ferment (Stoichiometric)*. Nesse tipo de operação deve-se especificar quais são os produtos, quais são os reagentes e fornecer seus respectivos coeficientes estequiométricos.

Conforme especificado na seção 2.2.4.1, a produção de ácido propiônico a partir de glicerol e *P. acidipropionici* segue a equação:



Para levar em conta a síntese de biomassa, a equação foi adaptada para:



Sendo ϑ_i os coeficientes estequiométricos.

Usando essa equação como referência, os valores encontrados por Coêlho (2014) não podem ser usados em sua totalidade, uma vez que a soma da massa gerada de ácido propiônico (56,19 g/L), água (13,66 g/L) e biomassa (4,83 g/L) supera a massa de glicerol consumida (60,54 g/L).

Para contornar essa inconsistência de balanço de massa, fixou-se a massa de células gerada e a massa de substrato consumida e calculou-se as quantidades de ácido propiônico e água formadas. Tal procedimento pode não ser o mais

adequado para a predição da reação, mas foi a única solução encontrada para estimar os dados, uma vez que o modelo cinético não se apresentou satisfatório.

Os coeficientes molares foram calculados e a equação final inserida no simulador foi dada por:



Para os cálculos foram utilizadas as massas molares dos componentes, sendo a massa molar da biomassa dada pelo valor padrão do *SuperPro Designer*[®]: 24,630 g/mol. Esse valor representa a fórmula $\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$ e foi utilizado porque não foram encontradas informações sobre a composição elementar de *P. acidipropionici* na literatura.

A fermentação se deu imediatamente após o fim do carregamento de inóculo e teve a duração de 138 h, sendo realizada a 30 °C e 1 atm. O controle de temperatura foi feito com água de *chiller* e considerou-se 100 % de conversão de glicerol. A operação teve início após 46,0 h e terminou após 184,0 h.

4.4.5.2.7 Agitação do mosto

Usou-se uma nova operação *Agitation* para simular o funcionamento do agitador do fermentador durante várias etapas após a lavagem. O agitador fica desligado durante o recebimento de água e tem o início de sua operação durante o recebimento de glicerol, para misturar ambos os componentes. A agitação continua durante a etapa de esterilização e fermentação para deixar o meio homogêneo e acelerar as transferências de calor e massa, sendo desligada ao fim da fermentação.

A agitação foi feita com o valor padrão de 0,10 kW/m³ por 148,5 h, tendo início após 35,5 h e finalizando após 184,0 h.

4.4.5.2.8 Descarga do mosto fermentado

Usando-se a operação *Transfer Out* descarregou-se 100 % do fermentador por 46 h para o misturador de fluxo. A operação teve início após 184,0 h e foi finalizada após 230,0 h.

4.4.5.2.9 Filtragem dos gases de exaustão

Usou-se a operação *Air Filtration* para simular o funcionamento do filtro durante o período de 230,0 h de operação do fermentador. Embora a passagem de gases de exaustão fique fechada durante o período de esterilização, o filtro permanece em posição, pronto para ser utilizado caso haja uma possível abertura da válvula de segurança.

4.4.5.3 Programação dos fermentadores

Os demais fermentadores seguem as mesmas operações do primeiro fermentador mas foram programados para começar a operar junto com o início da fermentação do fermentador anterior, como mostrado anteriormente na Figura 39. Sendo assim, os horários de início e término da operação de cada biorreator ficam definidos da seguinte forma:

Tabela 7 - Intervalos de tempo entre os funcionamentos dos fermentadores

Biorreator	Início (h)	Término (h)
1	0,0	230,0
2	46,0	276,0
3	92,0	322,0
4	138,0	368,0
5	184,0	414,0

Fonte: Elaboração própria.

Por fim, a programação das diferentes operações nos diferentes fermentadores foi obtida em modo de diagrama de Gantt, um diagrama usado geralmente para ilustrar o avanço de etapas de um projeto. O diagrama foi elaborado pelo simulador usando a opção *Operations GC*.

4.4.6 Seção de purificação do ácido propiônico

A seção de purificação do ácido propiônico tem como objetivo isolar o ácido do mosto fermentado. Nessa seção, foi necessário usar a opção *Rigorous Physical State Toolbox* para aquecedores e resfriadores de corrente, para uma coluna de extração líquido-líquido e para uma coluna de destilação.

Os parâmetros de interação binária do cicloexano com os demais componentes foram obtidos usando o *Aspen HYSYS*[®] com o modelo de Wilson para o líquido e gás ideal para o vapor. Os dados foram inseridos no *SuperPro Designer*[®] segundo a Figura 46:

Figura 46 - Janela com os parâmetros de interação binária de Wilson para o cicloexano e os demais componentes.

I (cal/mol)	Cyclohexane	Methanol	Propionic Ac	Sodium Chlo	Water
Cyclohexane		520.139	215.7180		21883.176
Methanol	2298.602		-0.3130		-52.6050
Propionic Acid	1297.2910	6.6000			1045.3020
Sodium Chloride					
Water	24254.668	620.6310	914.4130		

Fonte: *SuperPro Designer*[®].

O uso do modelo de gás ideal pode não ser adequado aos vapores de ácido propiônico, já que como mencionado na seção 2.2, há formação de dímeros e afastamento da idealidade. O recomendado então seria usar a equação do virial para modelar o vapor, mas essa opção teve que ser descartada porque os parâmetros binários do *Aspen HYSYS*[®] e do *SuperPro Designer*[®] não são equivalentes para esse modelo.

4.4.6.1 Remoção da biomassa por centrifugação

A remoção da biomassa, assim como a remoção de cloreto de sódio, foi feita com uma centrífuga de disco com bocais, por meio do procedimento unitário *Disk-Stack Centrifugation*, representado pela Figura 34.

A centrífuga foi alimentada com 4 m³/h de mosto fermentado vindo do misturador de fluxo. Os parâmetros usados para a configuração da centrífuga estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros da centrífuga a disco usada na remoção da biomassa.

Configuração	<i>Design Mode</i>
Opção de projeto	Baseado na vazão.
Vazão máxima	90,85 m ³ /h
Material	Aço inoxidável 316.
Condições assépticas?	Não.
Diâmetro mínimo da partícula	1,50 µm
Densidade da partícula	1050 kg/m ³
Densidade do líquido	984,142 kg/m ³
Viscosidade do líquido	0,821 cP
Eficiência de Sedimentação	45,0 %
Remoção de ácido propiônico	0,12 %
Remoção de metanol	0,12 %
Remoção de água	0,12 %
Remoção de biomassa	100,00 %
Temperatura de saída	30 °C

Fonte: Elaboração própria.

Os valores de densidade e viscosidade de líquido foram obtidos com a simulação em *Aspen Plus*[®] de uma corrente a 1 atm e 30 °C, constituída de ácido propiônico, cloreto de sódio, metanol e água, nas mesmas vazões da corrente que alimenta a centrífuga. O método termodinâmico usado foi o modelo de Wilson com gás ideal. Os dados de densidade e diâmetro de partícula da biomassa são valores padrão usados pelo *SuperPro Designer*[®], uma vez que os respectivos dados de *P. acidipropionici* não foram encontrados na literatura.

Admitiu-se mais uma vez que a corrente de sólidos era constituída de 20 % de líquido e calculou-se o quanto seria perdido de cada componente.

Não se considerou a opção de condições assépticas.

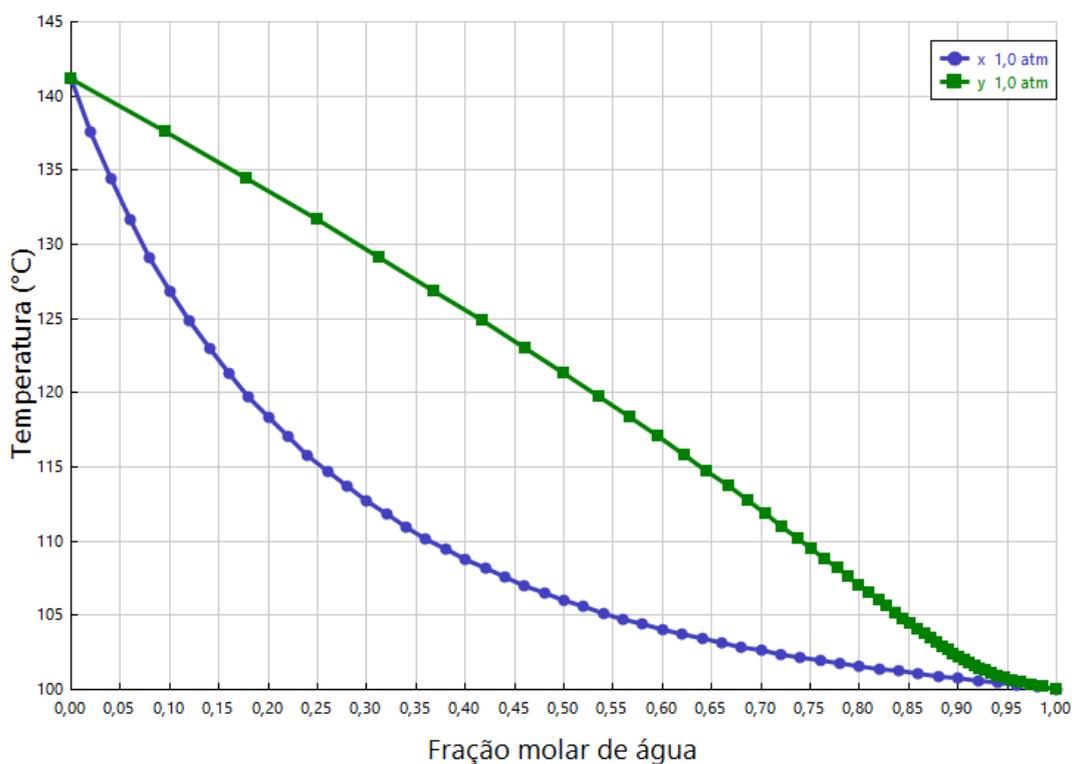
O controle de temperatura foi feito com água de *chiller* e teve como propósito ajustar a temperatura da corrente para o equipamento seguinte.

4.4.6.2 Extração do ácido propiônico com ciclohexano

Após a separação da biomassa, a solução resultante era composta basicamente de água ($\approx 98,9\%$) e ácido propiônico ($\approx 1,1\%$), estando o cloreto de sódio e o metanol presente em quantidades traço.

Avaliou-se a possibilidade de destilar a mistura por meio da geração em *Aspen Plus*[®] de um diagrama de equilíbrio-líquido vapor entre o ácido e a água, a uma pressão de 1 atm, mas constatou-se a presença de formação de azeótropo a partir de 95 % de água.

Figura 47 - Diagrama de equilíbrio líquido-vapor entre água e ácido propiônico.

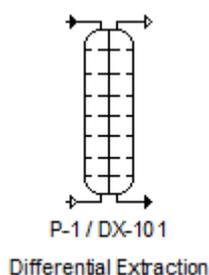


Fonte: *Aspen Plus*[®].

Foram geradas diversas curvas a pressões subatmosféricas mas a composição azeotrópica não apresentou mudança relevante, de modo que a possibilidade de destilação da mistura foi descartada.

Ghanadzadeh *et al.* (2010) avaliaram o equilíbrio líquido-líquido da mistura água-ácido propiônico com cicloexano, metilcicloexano e tolueno a 30°C, e chegaram à conclusão de que o cicloexano era o melhor dos solventes para a extração do ácido da água. A mistura foi então submetida a uma extração líquido-líquido com cicloexano, para que o ácido fosse posteriormente destilado do solvente.

Figura 48. Representação de uma coluna de extração L-L no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

A coluna funciona de modo contínuo, com cicloexano entrando pela base e a solução aquosa de ácido propiônico entrando pelo topo. Devido à diferença de densidade, o cicloexano sobe pela coluna extraíndo o ácido propiônico e a água desce saindo pelo fundo. A vazão de cicloexano usada inicialmente foi igual à vazão molar da corrente com a solução de ácido propiônico e água, correspondendo a 215538 mol/h. Em etapas a serem abordadas mais a frente no texto, essa vazão foi reduzida pela implantação de um reciclo oriundo da etapa de destilação.

A coluna opera em *Design Mode* com o valor padrão de diâmetro máximo de 2 m e é feita em aço carbono. Definiu-se 95 % de recuperação de ácido propiônico da fase pesada (fase aquosa), pressão de operação de 1 atm e temperatura de 30 °C. O coeficiente de partição, razão entre a quantidade de soluto no solvente extrator e a quantidade de soluto no solvente original, foi obtido do trabalho de Ghanadzadeh *et al.* (2010), e definido como 171,1081 para o ácido propiônico. Metanol e cloreto de sódio, por se apresentarem em concentrações

praticamente nulas na corrente de entrada, foram desconsiderados da simulação e receberam valor zero. As solubilidades da água em cicloexano e de cicloexano em água foram consideradas zero, devido à imiscibilidade dos dois compostos.

O processo de extração é endotérmico, de modo que para manter a temperatura constante, é necessário o uso de água quente (entrada a 40 °C e saída a 30 °C) como agente de transferência de calor.

Utilizou-se o procedimento unitário *Differential Extraction Procedure*, representado pela coluna de extração de múltiplos estágios da Figura 48.

4.4.6.3 Aumento de pressão da corrente

A corrente de solução cicloexano-ácido propiônico obtida do procedimento anterior teve sua pressão elevada de 1 atm para 2,211 atm. Foi usado para isso o procedimento unitário *Centrifugal Pumping*, mostrado na Figura 38. Essa elevação de pressão teve como objetivo igualar a pressão da corrente à pressão da coluna de destilação de recuperação de cicloexano.

Usou-se uma bomba construída em aço carbono, em *Design Mode*, com potência máxima padrão de 300 kW e eficiência de 70 %.

4.4.6.4 Aquecimento da mistura até o ponto de bolha

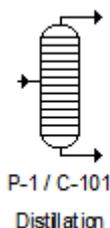
De maneira similar ao que foi feito na seção 3.4.4.3, aqueceu-se a solução cicloexano-ácido propiônico usando o procedimento unitário *Heating* (Figura 35) até o ponto de bolha da mistura. O intuito do aquecimento foi de preparar a corrente para a etapa de destilação.

O aquecedor usado foi configurado como um trocador do tipo casco e tubos com o valor padrão máximo de 100 m² de área de troca térmica, feito de aço carbono e em *Design Mode*. O fluido de aquecimento usado foi vapor saturado a 152 °C e programou-se a temperatura de saída da corrente para 112,55 °C.

4.4.6.5 Destilação da mistura ácido propiônico-cicloexano

A separação da mistura se deu pelo procedimento unitário *Continuous (Short-Cut) Distillation* representado na Figura 49. Como mencionado, esse procedimento unitário simula uma coluna de destilação contínua que usa o método *short-cut* de Fenske-Underwood-Gilliland para a destilação multicomponente.

Figura 49 - Representação de uma coluna de destilação com o método FUG no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

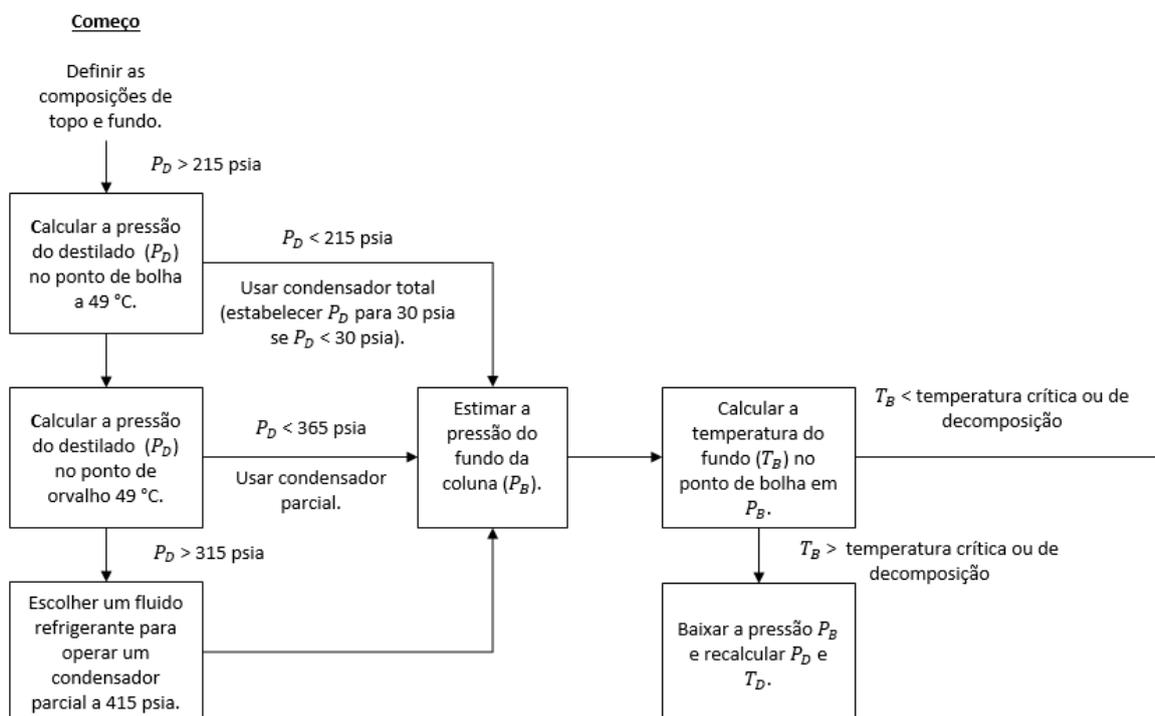
Usou-se uma coluna em *Design Mode* feita em aço carbono, com os valores padrão de 2 m de altura e 0,4 m por estágio.

As condições de operação foram determinadas seguindo o método descrito por Seader, Henley e Roper (2010) na Figura 50 e suas recomendações para considerar 0 a 2 psia de perda de carga no condensador e 5 psia de perda de carga total na coluna.

Definiu-se as composições de fundo e de topo por meio de balanço de massa, tendo como referência uma recuperação de 1,00 % de ácido propiônico e 99,99 % de cicloexano no destilado. As composições definidas estão dispostas na Tabela 9.

Usando o *Aspen HYSYS*[®], calculou-se o ponto de bolha do destilado a 49 °C e obteve-se 5,05 psia. P_D foi reajustado para 30 psia, considerou-se 0 psia de perda de carga no condensador e 5 psia de perda de carga na coluna, de modo que $P_B = 35$ psia. Nessa pressão, $T_B = 169,04$ °C, sendo menor que as temperaturas críticas do cicloexano (280,39 °C) e do ácido propiônico (330,85 °C), disponibilizadas por Yaws (1999).

Figura 50 - Algoritmo para definir a pressão de operação da coluna e o tipo de condensador.



Fonte: Seader, Henley e Roper (2010).

Tabela 9 - Composição em fração molar das correntes da coluna de destilação.

Componente	Alimentação	Topo	Fundo
Ácido propiônico	0,0106	0,0001	0,9950
Cicloexano	0,9894	0,9999	0,0050

Fonte: Elaboração própria.

De posse das pressões de topo (30 psia) e fundo (35 psia), considerou-se a pressão de alimentação como a pressão média da coluna: 32,5 psia. Essa pressão média foi definida como a pressão da coluna de destilação no *SuperPro Designer*[®], uma vez que o mesmo não possibilita definir diferentes pressões dentro da coluna. Calculou-se então a temperatura de ponto de bolha do destilado, do produto de fundo e da alimentação usando a pressão de 32,5 psia.

As composições em equilíbrio líquido-vapor da mistura na alimentação, no condensador e no refeedor, em seus respectivos pontos de bolha, foram usadas para o cálculo da volatilidade (K'_i), da volatilidade relativa ($\alpha_{i,HK}$) e da volatilidade relativa média ($\bar{\alpha}_{i,HK}$). A volatilidade relativa média é um dado de entrada importante na simulação de destilação pelo *SuperPro Designer*[®].

O ácido propiônico foi considerado o componente chave-pesado (*heavy key*) e o cicloexano foi considerado o componente chave-leve (*light key*).

$$K'_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{Equação 37})$$

$$\alpha_{i,HK} = \frac{K'_i}{K'_{HK}} \quad (\text{Equação 38})$$

$$\bar{\alpha}_{i,HK} = \sqrt[3]{(\alpha_{i,HK})_{alimentação} (\alpha_{i,HK})_{topo} (\alpha_{i,HK})_{fundo}} \quad (\text{Equação 39})$$

O ácido propiônico foi considerado o componente chave-pesado (*heavy key*) e o cicloexano foi considerado o componente chave-leve (*light key*).

Tabela 10 - Dados de equilíbrio na alimentação a 109,7 °C e 32,5 psia.

Componente	y_i	x_i	K'_i	$\alpha_{i,HK}$
Ácido propiônico	0,00933	0,01060	0,8809	1,0000
Cicloexano	0,99067	0,98940	1,0013	1,1366

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 - Dados de equilíbrio no condensador a 109,6 °C e 32,5 psia.

Componente	y_i	x_i	K'_i	$\alpha_{i,HK}$
Ácido propiônico	0,00010	0,00010	0,9780	1,0000
Cicloexano	0,99990	0,99990	1,0000	1,0224

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 12 - Dados de equilíbrio no refeedor a 166,7 °C e 32,5 psia.

Componente	y_i	x_i	K'_i	$\alpha_{i,HK}$
Ácido propiônico	0,99500	0,99500	1,0000	1,0000
Cicloexano	0,06070	0,00500	12,1400	12,1400

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros usados na coluna de destilação e os valores de $\bar{\alpha}_{i,HK}$ calculados com os dados das tabelas anteriores.

Dentre os parâmetros não mencionados, a pressão de projeto foi calculada pela (Equação 23, já a razão entre refluxo e refluxo mínimo (R'/R'_{\min}), a velocidade linear do vapor e a eficiência dos estágios, utilizaram valores padrão do simulador. As utilidades foram escolhidas com base nas temperaturas do condensador e do refeedor.

A temperatura da alimentação foi ajustada por tentativa e erro no *SuperPro Designer*® até que se conseguisse a menor vazão de vapor possível para caracterizar o ponto de bolha. A temperatura foi então corrigida de 109,7 °C para 112,55 °C (1 % de vapor) e inserida como parâmetro no aquecedor do item anterior. O cálculo da volatilidade relativa na alimentação, entretanto, não foi refeito, já que tanto a volatilidade de topo quanto a de fundo foram obtidas com base no *Aspen HYSYS*®.

Tabela 13 - Parâmetros da coluna de destilação.

Configuração	<i>Design Mode</i>
Diâmetro máximo	2,0 m
Altura entre estágios	0,4 m
Material	Aço carbono.
Pressão de projeto	60,045 psi (4,086 atm)
Padrão de construção ASME?	Sim.
R'/R'_{\min}	1,250
Qualidade do vapor (q)	100 %
Pressão da coluna	32,500 psi (2,211 atm)
Velocidade linear do vapor	3,00 m/s
Eficiência dos estágios	80 %
Temperatura do condensador	109,60 °C
Temperatura do refeedor	166,70 °C
Utilidade fria	Água de resfriamento
Utilidade quente	Vapor saturado a alta pressão
Light key	Cicloexano
Heavy Key	Ácido propiônico
$\bar{\alpha}_{LK,HK}$	2,42
$\bar{\alpha}_{HK,HK}$	1,00
% de cicloexano no destilado	99,99 %
% de ácido propiônico no destilado	1,00 %

Fonte: Elaboração própria.

4.4.6.6 Retorno às condições ambientais

Tanto a corrente de ácido propiônico quanto a corrente de cicloexano oriundas da coluna de destilação, foram submetidas ao procedimento unitário *Cooling* (Figura 37) e ao procedimento unitário *Gate Valve (Liquids)* (Figura 51), com o objetivo de recuperar as correntes às condições ambientais: 25 °C e 1 atm.

Figura 51 - Representação de uma válvula gaveta no *SuperPro Designer*®.



Fonte: *SuperPro Designer*®.

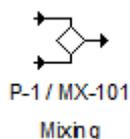
Os parâmetros dos resfriadores usados foram os mesmos definidos na seção 3.4.4.5. Já a redução de pressão, é feita por válvulas gaveta compostas de aço carbono, em *Design Mode*, com diâmetro máximo de 4 in (valor padrão), designadas para redução de pressão de 1,211 atm.

Após essa etapa, o ácido propiônico está pronto para ser armazenado para venda enquanto o cicloexano precisa retornar à coluna de extração líquido-líquido do processo.

4.4.6.7 Reciclo do cicloexano

O reciclo do cicloexano se deu pela adição de um misturador de fluxo representado na Figura 52.

Figura 52 - Representação de um misturador de fluxo de duas correntes no *SuperPro Designer*®.



Fonte: *SuperPro Designer*®.

O misturador funciona em *Design Mode*, com vazão máxima padrão de 720 t/h e é feito em aço carbono.

A corrente de cicloexano que alimentava a coluna de extração líquido-líquido foi excluída e em seu lugar adicionou-se uma corrente saindo do misturador de fluxo. O misturador, por sua vez, é alimentado com cicloexano que sai da coluna de destilação e por uma corrente de *make-up*.

Definiu-se a vazão de *make-up* como sendo a diferença entre os valores de vazão obtidos anteriormente entre a corrente que deixa a destilação e a corrente de cicloexano original, fornecendo o valor de 1,814 kg/h.

Para a convergência do reciclo, foi necessário acessar a janela *Recycle Loop & Tear Stream Options* e definir que a convergência deveria ser baseada na vazão de componentes em vez da vazão total, e alterar a tolerância relativa para 0,001.

4.4.6.8 Ajustes finais

Para facilitar o estudo do fluxograma, o mesmo foi dividido em três seções diferentes e cada seção recebeu uma cor própria. Todas as correntes de processo e todos os equipamentos foram renomeados seguindo sua ordem de aparição. Algumas correntes receberam nomes que identificam sua composição e os procedimentos unitários tiveram seus nomes traduzidos para o português. A corrente final, produtora de ácido propiônico, foi destacada das demais.

Foram gerados diagramas de Gantt para observação da programação das operações dos fermentadores.

4.4.7 Integração energética

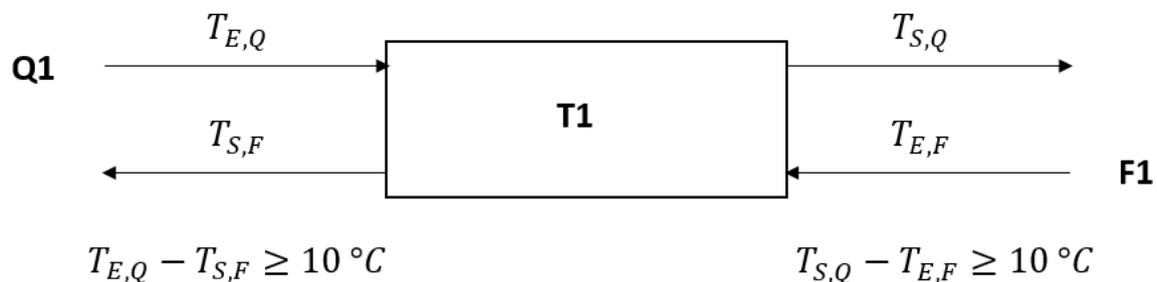
Afim de diminuir o consumo de utilidades, analisou-se o fluxograma de processo gerado nos itens anteriores e buscou-se utilizar correntes que precisavam de resfriamento (correntes quentes), para aquecer correntes que precisavam de aquecimento (correntes frias). A esse procedimento de troca de calor entre correntes de processo, se dá o nome de integração energética.

A integração foi feita por meio de um método heurístico baseado na regra de Ponton e Donaldson (PD), seguindo as instruções de Perlingeiro (2005):

- 1) Iniciar a integração cogitando exclusivamente trocadores de calor casco e tubos, de passo simples, com escoamento em contra-corrente.
- 2) Regra de PD: Selecionar a corrente quente com a maior temperatura de entrada (T_E) e a corrente fria com a maior temperatura de saída (T_S).
- 3) Efetuar a troca térmica máxima entre as correntes escolhidas, respeitando uma diferença de temperatura mínima de 10 °C.
- 4) As correntes que não tiverem suas necessidades energéticas completamente satisfeitas, devem ser supridas pelo uso de utilidades.

A Figura 53 ilustra a troca de calor em um trocador contra-corrente (T1) onde as correntes quente (Q1) e fria (F1) respeitam a diferença mínima de 10 °C. Esse limite de diferença existe porque a taxa de troca de calor entre dois corpos diminui com a diferença de temperatura entre eles, levando à necessidade de trocadores maiores.

Figura 53 - Esquema de troca de calor respeitando a diferença mínima de 10 °C.



Fonte: Elaboração própria.

A taxa de calor (\dot{Q}) passível de ser absorvido pela corrente fria e de ser transferido pela corrente quente é calculada pela (Equação 40), sendo \dot{m} e C_p , respectivamente, a vazão mássica e a capacidade calorífica a pressão constante.

$$\dot{Q} = \dot{m}C_p(T_S - T_E) \quad (\text{Equação 40})$$

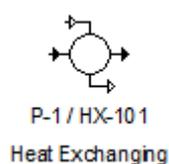
Uma vez associadas, o calor trocado entre essas correntes será dado pelo menor valor de $|\dot{Q}|$ entre ambas, que será usado como referência para determinar

a temperatura de saída da corrente com maior capacidade de absorção ou transferência de energia (Equação 41).

$$T_S = \frac{\dot{Q}_{\min}}{\dot{m}C_p} + T_E \quad (\text{Equação 41})$$

Para realizar a integração entre as correntes foi utilizado o procedimento unitário *Heat Exchanging*, representado na Figura 54.

Figura 54 - Representação de um trocador de calor no *SuperPro Designer*[®].



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

As setas brancas representam o fluido que passa pelo casco enquanto as pretas representam os fluidos que passam pelos tubos. Nesse trabalho, todas as correntes quentes foram colocadas nos tubos, de modo a proporcionar uma maior segurança em casos de possíveis vazamentos em um cenário real.

Os trocadores casco e tubos foram feitos de aço carbono, operando em *Design Mode*, com área máxima de troca de 100 m². Os trocadores operam em contracorrente com diferença mínima de temperatura de 10 °C entre a entrada da corrente quente e a saída da corrente fria, e entre a saída da corrente quente e entrada da corrente fria. Desconsiderou-se quedas de pressão dentro dos trocadores.

A Tabela 14 mostra as correntes disponíveis para troca térmica e os parâmetros necessários para os cálculos de integração energética. Uma vez que os valores de C_p podem apresentar pequenas variações com a temperatura, as capacidades caloríficas da tabela são o valor médio de C_p entre as temperaturas de entrada e saída das correntes. As localizações das correntes em questão, podem ser observadas no fluxograma de processo da planta, representado no apêndice A1.

Tabela 14 - Relação das correntes disponíveis para troca térmica.

Tipo	Corrente	Localização	\dot{m} (kg/h)	C_P (kcal/kg.°C)	T_E (°C)	T_S (°C)	\dot{Q} (kcal/h)
Fria	F1	S-101 + S-102	265,781	0,60974	40,00	146,06	17187,80
	F2	S-138 + S-139	1992,812	0,44396	30,04	112,55	72998,15
	Q1	S-103 + S-104	10,322	0,96146	148,16	25,00	-1222,26
Quente	Q2	S-105 + S-106	255,459	0,59543	148,16	25,00	-18733,62
	Q3	S-142 + S-143	1836,309	0,43990	109,60	25,00	-68339,23
	Q4	S-140 + S-141	171,189	0,48981	166,70	25,00	-11881,56

Fonte: Elaboração própria.

A partir das regras do método, as correntes foram analisadas e trabalhadas par a par, até que se obteve por fim um diagrama representativo da rede de trocadores de calor. A rede foi acoplada ao fluxograma original gerando um novo fluxograma e calculou-se as reduções de energia e de custo de utilidades obtidas com a integração.

Para que houvesse convergência da simulação, foi necessário abrir a janela *Recycle Loop & Tear Stream Options* e alterar o número máximo de iterações de 500 para 1000, com convergência baseada na vazão dos componentes e tolerância relativa de 0,001.

4.4.8 Avaliação econômica preliminar

O primeiro passo para realizar a avaliação econômica foi registrar no simulador os preços de compra para as matérias-primas e o preço de venda para o ácido propiônico. Todos os valores usados pelo simulador têm como base o dólar americano e decidiu-se manter esse padrão em todos os quesitos econômicos para evitar possíveis incongruências monetárias.

A Tabela 15 mostra os preços utilizados e suas respectivas fontes.

Tabela 15 - Preço dos componentes químicos usados no processo.

Componente	Preço (\$/kg)	Fonte
Glicerina loira	0,26	OLEOLINE (2020)
NaOH	0,43	ECHEMI (2021)
Água	0,05	<i>SuperPro Designer</i> [®]
Biomassa	0,00	-
Cicloexano	1,04	ECHEMI (2021)
Ácido propiônico	1,42	ECHEMI (2021)

Fonte: Elaboração própria.

O preço da biomassa foi considerado nulo porque a biomassa utilizada no processo seria oriunda de propagações advindas de uma única cepa, adquirida uma única vez e mantida em laboratório.

O preço utilizado para a água, foi o preço padrão do *SuperPro Designer*[®], uma vez que não foram encontrados valores referentes à água destilada. Esse preço é o mesmo utilizado para a água de resfriamento.

O preço da solução de NaOH 1 % utilizada na lavagem dos biorreatores foi obtido de acordo com as devidas proporções entre hidróxido de sódio e água na mistura, resultando em 0,0538 \$/kg.

Após registrados os preços dos componentes, foram registradas quais eram as correntes de entrada e quais eram as correntes de saída nos fluxogramas. Glicerina loira, água, inóculo e make-up de cicloexano foram definidas como correntes de entrada; NaCl, metanol + água, biomassa, fase aquosa, ácido propiônico 99,9 % e as correntes de saída dos filtros de ar foram definidas como correntes de saída. O ácido propiônico 99,9 % foi também definido como o produto da planta no simulador. Há a opção de acrescentar custos de disposição de resíduos ou efluentes no simulador, mas isso foi desconsiderado.

Usando a janela *Economic Evaluation Parameters for Entire Project*, foram definidos que os custos de processo teriam como base o ano de 2021 e a planta começaria a ser construída em 2019. A construção levaria 2 anos e o *start-up* da planta levaria 4 meses (valor padrão do simulador). A planta teria uma vida útil de 30 anos e considerou-se inflação de 4 % ao ano.

Os preços das utilidades estão dispostos na Tabela 16. Foram utilizados os valores padrão do *SuperPro Designer*[®].

Tabela 16 - Preços das utilidades.

Componente	Preço (\$/t)
Vapor saturado de alta pressão	20,00
Vapor saturado	12,00
Água de <i>chiller</i>	0,40

Fonte: *SuperPro Designer*[®].

Os preços dos equipamentos e os custos de mão-de-obra foram calculados pelo simulador usando fórmulas próprias e considerando o ano de 2021.

Após definidos todos os parâmetros, o relatório de avaliação econômica foi gerado pelo simulador usando a opção *Economic Evaluation Report*. Também foram gerados os relatórios *Materials & Streams Report* e *Itemized Cost Report*, que fornecem parâmetros relativos ao consumo de matérias-primas e à divisão de custos da planta de acordo com suas seções.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são discutidos os fluxogramas da planta de produção de ácido propiônico sem integração energética e com integração energética; a rede de trocadores de calor gerada; e a avaliação econômica obtida para ambas as plantas.

5.1 PLANTA SEM INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

O fluxograma construído para a simulação da planta de ácido propiônico pode ser visualizado no apêndice A1. A composição, vazão, temperatura e pressão de cada uma das correntes do fluxograma pode ser visualizada no apêndice B1.

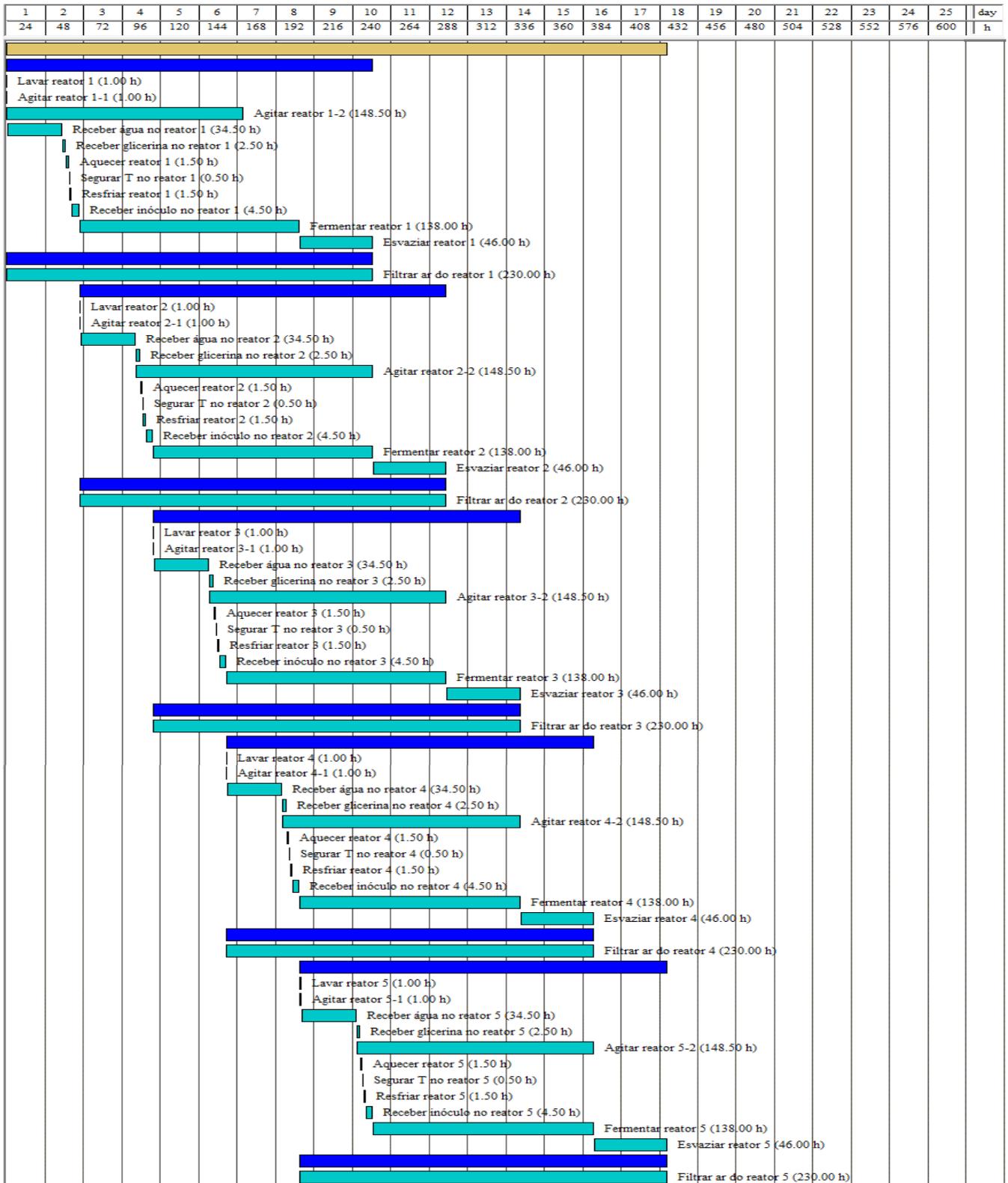
5.1.1 Programação e dados de produção

A partir de uma vazão de 316,383 kg/h de glicerina loira, obteve-se 171,189 kg/h de ácido propiônico 99,9 % em massa.

A Figura 55 mostra o diagrama de Gantt gerado pelo *SuperPro Designer*[®] com todas as operações utilizadas pelos biorreatores e pelos filtros em modo batelada. As barras em azul claro indicam o início e término de uma determinada operação; as barras em azul escuro indicam o início e o término do uso de um determinado equipamento; a barra amarela indica o início e o término de uma batelada. Para o *SuperPro Designer*[®], a batelada se inicia com a operação de lavagem do primeiro biorreator e termina com a descarga do quinto biorreator.

Analisando as barras do diagrama é possível notar que a programação exibida é equivalente ao idealizado na Figura 39, com o preparo e a descarga de um fermentador começando imediatamente após a etapa de preparo e descarga do fermentador anterior.

Figura 55 - Diagrama de Gantt gerado pelo *SuperPro Designer*[®] com a programação das operações de cada biorreator.



Fonte: *SuperPro Designer*[®].

A Tabela 17 mostra os horários de início e término de operação de cada biorreator e o número de bateladas associadas.

Tabela 17 - Tempos de operação de cada biorreator e número de bateladas associadas.

Batelada	Biorreator 1		Biorreator 2		Biorreator 3		Biorreator 4		Biorreator 5	
	Início (h)	Término (h)								
1	0	230	46	276	92	322	138	368	184	414
2	230	460	276	506	322	552	368	598	414	644
3	460	690	506	736	552	782	598	828	644	874
4	690	920	736	966	782	1012	828	1058	874	1104
5	920	1150	966	1196	1012	1242	1058	1288	1104	1334
6	1150	1380	1196	1426	1242	1472	1288	1518	1334	1564
7	1380	1610	1426	1656	1472	1702	1518	1748	1564	1794
8	1610	1840	1656	1886	1702	1932	1748	1978	1794	2024
9	1840	2070	1886	2116	1932	2162	1978	2208	2024	2254
10	2070	2300	2116	2346	2162	2392	2208	2438	2254	2484
11	2300	2530	2346	2576	2392	2622	2438	2668	2484	2714
12	2530	2760	2576	2806	2622	2852	2668	2898	2714	2944
13	2760	2990	2806	3036	2852	3082	2898	3128	2944	3174
14	2990	3220	3036	3266	3082	3312	3128	3358	3174	3404
15	3220	3450	3266	3496	3312	3542	3358	3588	3404	3634
16	3450	3680	3496	3726	3542	3772	3588	3818	3634	3864
17	3680	3910	3726	3956	3772	4002	3818	4048	3864	4094
18	3910	4140	3956	4186	4002	4232	4048	4278	4094	4324
19	4140	4370	4186	4416	4232	4462	4278	4508	4324	4554
20	4370	4600	4416	4646	4462	4692	4508	4738	4554	4784
21	4600	4830	4646	4876	4692	4922	4738	4968	4784	5014
22	4830	5060	4876	5106	4922	5152	4968	5198	5014	5244
23	5060	5290	5106	5336	5152	5382	5198	5428	5244	5474
24	5290	5520	5336	5566	5382	5612	5428	5658	5474	5704
25	5520	5750	5566	5796	5612	5842	5658	5888	5704	5934
26	5750	5980	5796	6026	5842	6072	5888	6118	5934	6164
27	5980	6210	6026	6256	6072	6302	6118	6348	6164	6394
28	6210	6440	6256	6486	6302	6532	6348	6578	6394	6624
29	6440	6670	6486	6716	6532	6762	6578	6808	6624	6854
30	6670	6900	6716	6946	6762	6992	6808	7038	6854	7084
31	6900	7130	6946	7176	6992	7222	7038	7268	7084	7314
32	7130	7360	7176	7406	7222	7452	7268	7498	7314	7544
33	7360	7590	7406	7636	7452	7682	7498	7728	7544	7774
34	7590	7820	7636	7866	7682	7912	7728	7958	7774	8004

Fonte: Elaboração própria.

É possível observar que dentro do tempo operacional disponível de 7920 h/ano, seria possível realizar 33 bateladas e finalizar a produção de mais três biorreatores (informação em negrito na tabela). Cada biorreator operaria por 230 h a cada batelada e desde o início da operação do primeiro biorreator até o fim do quinto, 414 h teriam se passado. O simulador considera apenas bateladas inteiras, de modo que essa produção extra dos três fermentadores foi desconsiderada pelos relatórios gerados pelo programa.

Considerou-se, portanto, que em um ano são produzidas 33 bateladas em um tempo de 7774 h, tendo cada batelada um tempo médio de 235,58 h. Esse tempo médio é inferior a 414 h pois uma batelada se inicia antes da anterior ter terminado. Esse tempo médio é o tempo considerado pelo simulador para a geração de relatórios e determinação da produção.

Com base nos conceitos anteriores, a produção de ácido propiônico obtida na planta foi de 39.373,49 kg/batelada ou 1.299.325,07 kg/ano. Essa produção equivale a 17,8 % das importações brasileiras em 2019.

A Tabela 18 mostra as quantidades consumidas de matéria-prima para a produção dessa quantidade de ácido.

Tabela 18 - Consumo de matéria-prima.

Matéria-prima	kg/batelada	kg/ano	kg/kg de AP	%
Glicerina loira	74.532,165	2.459.561	1,893	6,31
NaOH 1 % (m/m)	141.248,662	4.661.206	3,587	11,97
Água	963.767,803	31.804.338	24,478	81,67
Biomassa	94,706	3.125	0,002	0,01
Cicloexano	427,440	14.106	0,011	0,04

Fonte: Elaboração própria.

O consumo de glicerina loira da planta correspondeu a apenas 7,0 % da produção de glicerina loira da Granol, de modo que a planta sozinha não possui capacidade de absorver tudo o que é gerado da usina.

É possível observar também que a água é utilizada em uma proporção muito maior que as demais matérias-primas. 81,67 % corresponde à soma da água usada para lavagens e fermentação, mas esse valor chega a 93,52 % ao considerar a água usada para a solução de NaOH 1 %. Essa grande quantidade

de água é um fator comum em bioprocessos mas pode ser amenizado com tratamento dos efluentes aquosos e posterior reciclo da água, sendo um ponto de constante melhoria. O consumo de cicloexano, por exemplo, é relativamente baixo devido ao emprego do reciclo após a coluna de destilação.

Os valores de vazão fornecidos pelo simulador, disponibilizados no apêndice B1, foram disponibilizados em kg/h para os equipamentos em modo contínuo e em kg/batelada para os equipamentos em modo batelada. As vazões em kg/batelada são obtidas pelo simulador multiplicando a vazão em kg/h pelo *recipe cycle time* (RCT). O RCT é o tempo entre o começo de uma batelada e o término de outra e equivale ao tempo de operação de 230 h de um biorreator. Deve-se ter, portanto, esse tempo como referência ao analisar as vazões das correntes. Uma vez que tempos diferentes são usados como referência, as vazões em kg/batelada da Tabela 18 apresentam pequenas diferenças em relação aos valores registrados nas correntes.

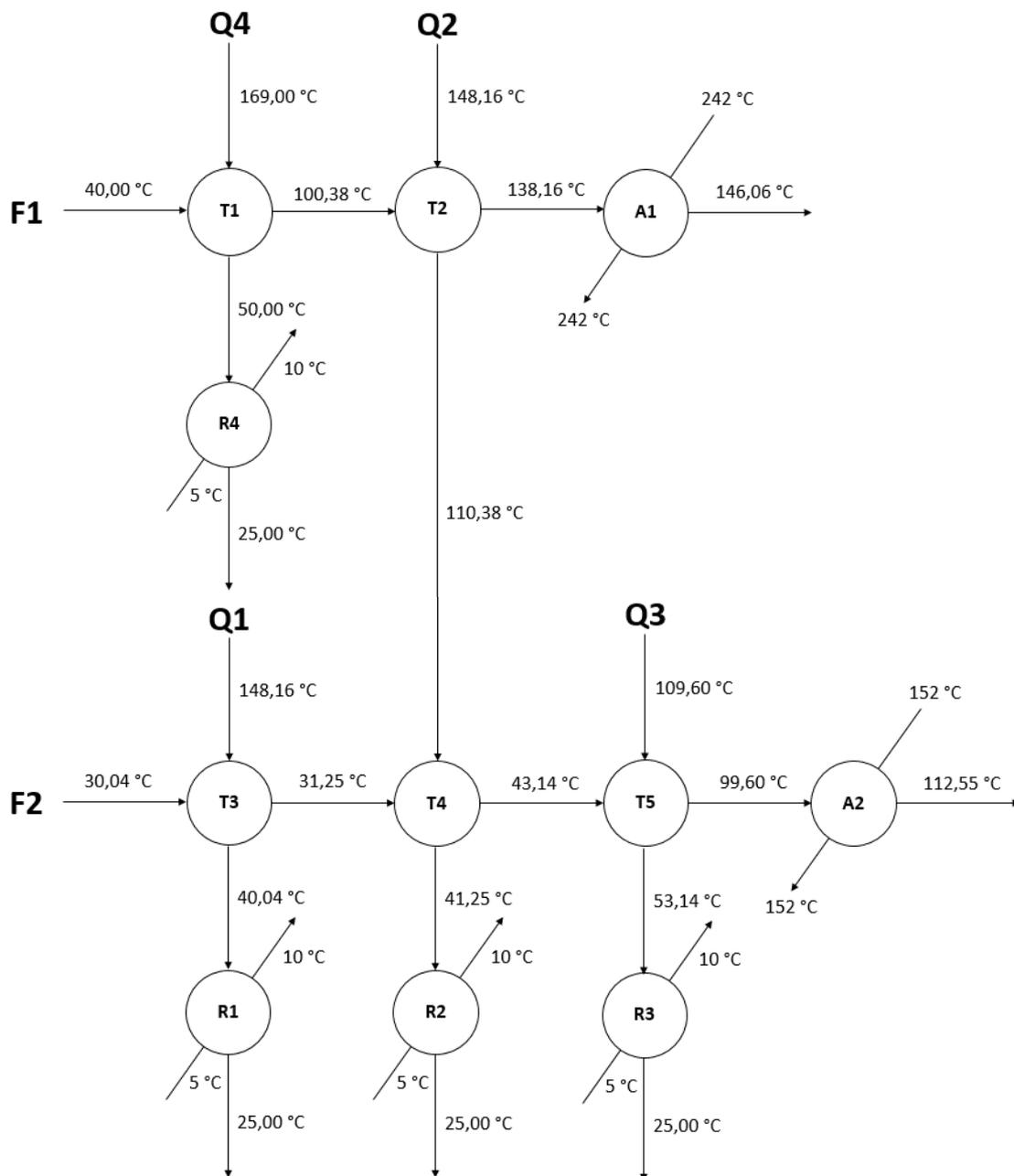
5.2 PLANTA COM INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

O fluxograma construído para a simulação da planta de ácido propiônico com integração energética pode ser visualizado no apêndice A2. A composição, vazão, temperatura e pressão de cada uma das correntes do fluxograma pode ser visualizada no apêndice B2.

5.2.1 Rede de trocadores de calor

A Figura 56 apresenta o diagrama de rede de trocadores de calor obtido pela aplicação do método heurístico, onde cada círculo pode representar um trocador (designado pela letra "T"), um aquecedor (designado pela letra "A") ou um resfriador (designado pela letra "R").

Figura 56 - Diagrama representativo das redes de trocadores de calor.



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 19 apresenta um comparativo entre as taxas energéticas supridas pelas utilidades frias e quentes para a planta em um cenário sem integração energética e outro com integração energética. As taxas contidas na tabela correspondem aos valores obtidos pelo método heurístico. Esses valores diferem pouco dos valores obtidos pelo simulador, apresentando um desvio médio de apenas 0,07 %.

Ao contabilizar toda a demanda e oferta de energia oriunda de utilidades, o emprego da integração energética forneceu uma redução energética total de

79 %, representando uma economia de 76 % nos custos associados à aquecimento e resfriamento dessas correntes, como mostra a Tabela 20. Os preços das utilidades e as vazões foram fornecidos pelo *SuperPro Designer*®.

Tabela 19 - Comparativo entre as taxas energéticas supridas pelas utilidades nas correntes quentes e frias.

Corrente	Equipamento	Sem integração	Com integração	Redução energética
		\dot{Q} (kcal/h)	\dot{Q} (kcal/h)	
F1	Aquecedor 1	17188	1280	93 %
F2	Aquecedor 2	72998	11457	84 %
Q1	Resfriador 1	-1222	-149	88 %
Q2	Resfriador 2	-18734	-2472	87 %
Q3	Resfriador 3	-68339	-22731	67 %
Q4	Resfriador 4	-11882	-2096	82 %
Total:		190363	40186	79 %

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 20 - Comparativo entre os custos energéticos das utilidades nas correntes quentes e frias.

Corrente	Equipamento	Utilidade	Preço (\$/t)	Sem integração	Com integração	Redução dos custos		
				\dot{m} (kg/h)	Custo (\$/h)		\dot{m} (kg/h)	Custo (\$/h)
F1	Aquecedor 1	Vapor saturado de alta pressão	20,00	40,95	0,82	3,95	0,08	90 %
F2	Aquecedor 2	Vapor saturado	12,00	150,87	1,81	30,04	0,36	80 %
Q1	Resfriador 1	Água de chiller	0,40	253,80	0,10	29,78	0,01	88 %
Q2	Resfriador 2	Água de chiller	0,40	3729,33	1,49	497,49	0,20	87 %
Q3	Resfriador 3	Água de chiller	0,40	13616,63	5,45	4249,63	1,70	69 %
Q4	Resfriador 4	Água de chiller	0,40	2365,32	0,95	417,27	0,17	82 %
Total:				10,62 \$/h	2,52 \$/h	76 %		

Fonte: Elaboração própria.

A inserção dessas redes no fluxograma de processo original resultou no fluxograma do apêndice A2. No fluxograma, os trocadores de calor estão representados na cor preta, uma vez que não empregam correntes exclusivas de de uma única seção.

5.2.2 Programação e dados de produção

A produção de ácido propiônico foi de 171,171 kg/h com uma pureza de 99,9 % em massa, originando uma produção de 39.369,26 kg/batelada ou 1.299.185,65 kg/ano. Isso corresponde a uma diferença de 0,01 % em relação aos valores obtidos sem integração energética. Uma vez que não houve alteração no balanço de massa do sistema após a integração, essa pequena diferença pode ser explicada como sendo oriunda de sucessíveis pequenos erros de aproximação feitos pelo simulador ao tentar convergir o sistema após a inserção das redes de troca de calor. Esses erros se propagam com um maior número de cálculos e o sistema integrado precisa de uma quantidade muito maior dos mesmos para convergir.

Assim como no caso não integrado, a produção de ácido propiônico representa 17,8 % das importações brasileiras em 2019.

O consumo de matéria-prima e a programação dos biorreatores foram idênticos ao do sistema não integrado, podendo ser consultados na Figura 55, na Tabela 17 e na Tabela 18.

5.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

O apêndice C apresenta uma lista dos equipamentos, suas capacidades e seus custos para ambos os processos. Todos os valores foram estimados pelo simulador. Desse modo, os valores de custo de biorreatores estimados na determinação do número econômico de biorreatores não fazem parte dessa lista, sendo os preços apresentados tendo sido calculados pelo programa.

Os principais indicadores obtidos pela avaliação econômica do *SuperPro Designer*[®] estão dispostos na Tabela 21.

Os indicadores presentes na tabela consideram diversos aspectos da construção e operação de uma planta e são estimados por meio de algoritmos internos do simulador com base no fluxograma construído, nos preços dos componentes, das utilidades, dos equipamentos e na vazão das correntes e dimensão dos equipamentos. A seguir são discutidos o que cada indicador representa.

Tabela 21 - Principais indicadores econômicos das plantas de ácido propiônico.

Indicador Econômico	Planta sem integração energética	Planta com integração energética
Investimento total de capital (\$)	139.441.000	139.669.000
Custo operacional (\$/ano)	41.939.000	42.336.000
Custo de produção unitário (\$/kg de ácido propiônico)	32,28	32,59
Produção de ácido propiônico (kg/ano)	1.299.325	1.299.186
Receita total (\$/ano)	1.843.000	1.843.000
Margem bruta (%)	-2.175,53	-2.197,06
Retorno do investimento (%)	-19,80	-20,04
Tempo de retorno (ano)	Não disponível	Não disponível

Fonte: Elaboração própria.

O **investimento total de capital** representa a soma de todos os custos fixos do processo:

- Capital fixo: compra e instalação de equipamentos, tubulação, instrumentação, isolamento, elétrica, edificações, terreno; engenharia e construção; taxa da empreiteira e custos de contingência.

- Capital de giro: capital necessário para manter o negócio funcionando.
- Custos de *startup* e validação: custos únicos associados ao preparo da planta para operação.
- Custos de pesquisa e desenvolvimento: levam em conta o custo gasto com pesquisas para o desenvolvimento do produto.
- *Royalties*: pagamentos pelo uso de instalações, recursos ou uso de patentes de terceiros.

O **custo operacional** é proporcional à produção, sendo composto de:

- Custos de matéria-prima e materiais consumíveis como filtros e substituição de peças.
- Custos de pessoal.
- Custos de utilidades.
- Custos de disposição de resíduos.
- Custos de manutenção, seguro, depreciação e taxas.
- Custos de laboratório e controle de qualidade.
- Custos de transporte.
- Custos de propaganda e venda.

O **custo de produção unitário**, é dado pela razão entre o custo operacional e a produção de ácido propiônico.

A **receita total** é calculada multiplicando o preço do ácido propiônico pela sua produção anual.

A **margem bruta** é obtida pela razão entre o lucro bruto e a receita total, de acordo com a (Equação 42) e (Equação 43). Ela é uma medida de lucro que mostra o quanto da receita é lucro bruto.

$$\text{Lucro bruto} = \text{Receita total} - \text{Custo operacional} \quad (\text{Equação 42})$$

$$\text{Margem bruta} = \frac{\text{Lucro bruto}}{\text{Receita total}} \times 100 \% \quad (\text{Equação 43})$$

O **retorno do investimento** é usado para avaliar a viabilidade de um investimento ou para comparar diferentes investimentos. Se um investimento não possui um retorno positivo ou se há outros projetos com valores maiores, o investimento avaliado deve ser rejeitado. Esse indicador é calculado segundo as equações:

$$\text{Lucro líquido} = \text{Lucro bruto} - \text{Taxas} + \text{Depreciação} \quad (\text{Equação 44})$$

$$\text{Retorno do investimento} = \frac{\text{Lucro líquido}}{\text{Investimento total}} \times 100 \% \quad (\text{Equação 45})$$

O **tempo de retorno** representa o tempo necessário para recuperar todo o capital investido e é dado pela razão entre o investimento total e o lucro líquido anual.

A informação mais relevante proporcionada pela Tabela 21 é que nenhum dos dois processos é lucrativo. Isso é evidenciado pelos valores negativos da margem bruta e do retorno do investimento, o tempo nulo de retorno e pelo fato de que são gastos cerca de \$ 32,00 por quilograma de ácido propiônico, sendo que o próprio ácido é vendido a \$ 1,42.

Por apresentarem retorno negativo, não há justificativa para a construção de nenhuma das plantas da maneira que foram projetadas. O projeto teria que ser cuidadosamente analisado para identificar as etapas de maior custo do processo e modificações teriam que ser aplicadas para tentar tornar a planta lucrativa. Caso não fosse possível, o projeto teria que ser abandonado e recomeçado do zero aplicando mudanças mais radicais como diferentes modos de operação ou diferentes rotas químicas/bioquímicas.

Além do prejuízo proporcionado por ambas as plantas, pode-se observar que os custos da planta integrada foram maiores, mesmo com a economia proporcionada no aquecimento e resfriamento das correntes de processo.

A Tabela 22 mostra o custo anual de todas as utilidades usadas em ambos os processos. Observando a tabela percebe-se que a economia proporcionada

pela integração das correntes torna-se pequena quando inserida em um contexto maior, onde todos os equipamentos estão presentes, sendo a redução total de custos de utilidades de apenas 2,6 %.

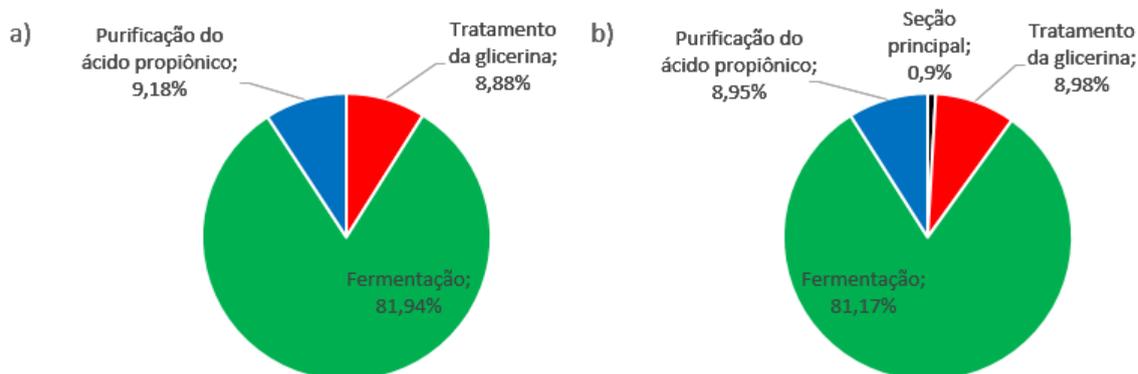
Tabela 22 - Custo anual das utilidades.

Utilidade	Sem integração		Com integração	
	Custo (\$/ano)	%	Custo (\$/ano)	%
Eletricidade	1.627.366	53,63	1.627.355	55,07
Vapor saturado	81.430	2,68	70.167	2,37
Vapor saturado de alta pressão	158.439	5,22	138.219	4,68
Água de resfriamento	22.210	0,73	20.096	0,68
Água de <i>chiller</i>	1.144.935	37,73	1.098.997	37,19
Água quente	157	0,01	142	0,00
Total:	3.034.537 \$/ano		2.954.975 \$/h	

Fonte: Elaboração própria.

Analisando as plantas de acordo com suas diferentes seções, verificou-se que a seção de fermentação é responsável por grande parte dos gastos relacionados à matéria-prima, eletricidade, agentes de transferência de calor e mão de obra. Isso se reflete nos custos operacionais totais, que se apresentam em cerca de 80 % na seção de fermentação, conforme indica a Figura 57. A seção principal, representada em preto no processo integrado, corresponde aos trocadores de calor, que não foram incluídos em nenhuma seção específica por receberem correntes de diferentes seções.

Figura 57 - Custos operacionais anuais por seção:
a) Processo não integrado; b) Processo integrado.



Fonte: SuperPro Designer®.

Portanto, uma vez que grande parte dos custos operacionais se concentram na seção de fermentação, essa seção deveria ser a primeira a ser analisada em busca de possíveis modificações para tentar tornar o processo lucrativo. Uma sugestão seria obter cepas capazes de fermentar em menos tempo, já que o tempo de fermentação de 138 horas é longo e pode ser o principal fator para o gasto exagerado dessa seção.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No que tange ao trabalho de forma geral, deve-se salientar que apesar de ter sido elaborado com o máximo de rigor possível, algumas limitações podem impactar no resultado final e devem ser revistas de forma mais detalhada caso o estudo seja analisado de forma aprofundada para eventuais projetos reais. Assim, recomenda-se as seguintes modificações:

- A adição de uma seção de propagação de inóculo na simulação.
- A inserção de sistemas de tratamento da fase aquosa oriunda da coluna de extração para reciclo de água aos fermentadores.
- A obtenção de parâmetros de interação binária do modelo do Virial para levar em conta a presença dos dímeros de ácido propiônico na fase vapor.
- A consideração do ácido succínico como subproduto da fermentação e a obtenção de modelos cinéticos compatíveis com o *SuperPro Designer*[®] (modelo de Monod ou Haldane).
- A obtenção de parâmetros físicos, como diâmetros de partícula e solubilidade, em laboratório ou planta piloto.
- O uso de preços de equipamentos, matéria-prima e utilidades com base em cotações de empresas brasileiras.

É importante lembrar, entretanto, que por mais acurada que seja uma simulação, ainda é preciso validar os dados em situações reais, de modo que uma vez encontrado um projeto economicamente favorável, testes devem ser realizados em escala piloto antes de serem empregados em escala industrial.

Consideradas as limitações, os resultados aqui adquiridos e as informações levantadas podem ser usados como base para a criação de novos projetos visando a produção biotecnológica de ácido propiônico.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

- Os processos desenvolvidos no presente trabalho permitiriam a obtenção de cerca de 1300 t/ano de ácido propiônico 99,9 % a partir de uma corrente de 2460 t/ano de glicerina loira oriunda da produção de biodiesel metílico de soja por via alcalina. Usando o ano de 2019 como referência, isso seria suficiente para suprir 17,8 % das importações brasileiras do ácido e reaproveitar 7,0 % da glicerina gerada pela usina da Granol em Anápolis/GO.
- A avaliação econômica realizada mostrou que o projeto desenvolvido é inviável economicamente, tendo um custo de \$ 32,00/kg de ácido produzido; valor muito superior ao preço de venda de \$ 1,42. Esse cenário permaneceu mesmo após aplicação da integração energética, que embora tenha reduzido bastante o consumo de utilidades das correntes, teve um efeito praticamente insignificante no cenário global da planta. Desse modo, nenhum dos processos poderia ser empregado na prática.
- A seção de fermentação, que constitui cerca de 80 % do custo operacional, é a região de maior consumo de energia, mão de obra e matéria-prima, além de possuir um extenso tempo de fermentação.
- Verificou-se que nenhum dos simuladores usados possui todas as ferramentas necessárias para a simulação de um bioprocessos, devendo ser usados em conjunto. Apesar do *SuperPro Designer*[®] ser o mais apropriado para simular processos biotecnológicos, a ausência de recursos como parâmetros de interação binária e determinação de viscosidade, ponto de bolha e ponto de orvalho, impedem que ele seja usado de forma exclusiva.

6.2 SUGESTÕES

Como sugestões de trabalhos futuros, pode-se sugerir novas simulações considerando:

- O uso de glicose ou ácido láctico como matéria-prima.
- O emprego de biorreatores contínuos em vez de biorreatores batelada.
- A inoculação de um microorganismo produtor diferente, que demande um menor tempo de fermentação.

REFERÊNCIAS

AHMADI, N.; KHOSRAVI-DARANI, K.; MORTAZAVIAN, A. M. An overview of biotechnological production of propionic acid: From upstream to downstream processes. **Eletronic Journal of Biotechnology**, v. 28, p. 67–75, 5 mai. 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 51, de 15 de julho de 2009**. Disponível em: < <http://www4.anvisa.gov.br/base/visa/doc/CP/CP%5B27128-1-0%5D.PDF>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatísticos**. 2020. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acessado em: 12 fev. 2020.

ARA, K. *et al.* Foot odor due to microbial metabolism and its control. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 52, p. 357-364, 28 abr. 2006.

ASPENTECH. Aspen Technology, 2020. **A History of Innovation**. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/about-aspentech/35-years-of-innovation#:~:text=AspenTech%20was%20founded%20on%20August,first%20delivered%20by%20the%20company>. Acesso em: mai. 2020.

BASF. **The Great Preserver**. 2006. Disponível em: <<http://www.intermediates.basf.com/chemicals/topstory/propionsaeure>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

BAGNATO, G. *et al.* Glycerol production and transformation: a critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors. **Membranes**, v. 7, ed. 2, p. 17-47, 23 mar. 2017.

BARBIRATO, F.; CHEDAILLE, D.; BORIES, A. Propionic acid fermentation from glycerol: comparison with conventional substrates. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, p. 441-446, 1997.

BELGRANO, F. S. **Modelo de imobilização celular para a produção de ácido propiônico: tecnologia de impressão em 3D e o papel dos exopolissacarídeos na interação célula-matriz**. 2018. 198 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

BENZINGA. **Global propionic acid market report 2019: global industry capacity, production, value, consumption, status and forecast 2028**. 15 abr. 2019. Disponível em: <<https://www.benzinga.com/pressreleases/19/04/wr13535311/global-propionic-acid-market-report-2019-global-industry-capacity-production-value-consumption-st>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

BERNARDES, T. F. **Controle da deterioração aeróbia de silagens**. 2006. 103 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade do Estado de São Paulo, Jaboticabal, Brasil, 2006.

BIO-TIC. **Biobased chemical building blocks summary report**. 2014. Disponível em: <<http://industrialbiotech-europe.eu/wp-content/uploads/2014/08/Summary-of-the-findings-related-to-chemical-building-blocks.pdf>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

BIODIESEL BR. **O problema da qualidade da glicerina**. 2011. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/revista/016/glicerina-afogamento-2>. Acesso em: 10 jan. 2019.

BORGES, E. R. **Desenvolvimento de um processo biotecnológico para produção de ácido succínico por *Actinobacillus succinogenes***. 2011. 204 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

BORZANI, W. Fermentação descontínua. *In*: BORZANI, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E. **Engenharia Bioquímica**. Sao Paulo, Edgard Blucher, 1975. v. 3, p.105-111.

BORZANI, W. K.; JOE, M. M.; SUKESH, K. **An Introduction to industrial microbiology**. 1. ed. New Delhi: S. Chand & Company Ltd., 2010.

BOYAVAL, P.; CORRE, C. Production of Propionic Acid. **Le Lait**, v. 75, n. 4_5, p. 453-461, 01 jan. 1995.

CASTRO, P. G. **Desenvolvimento de processo fermentativo para a produção de ácido propiônico a partir da fração hemicelulósica de bagaço de sorgo sacarino [*Sorghum bicolor (L.) Moench*]**. 2014. 128 p. Dissertação (Mestrado Profissional) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. 2010. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

CARL ROTH. **Propionic acid**. Disponível em: <<https://www.carlroth.com/com/en/aliphatic-carboxylic-acids/propionic-acid/p/6026.1>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulation. **Chemical Engineering Progress**, p. 35-46, out. 1996

CDC. **Centers for Disease Control and Prevention**. 2018. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0806.html>>. Acesso em: 30 de outubro de 2018.

CHAIA, A. P. *et al.* Influence of propionate on growth and fermentative activity of lactobacilli. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 77, p. 134-139, ago. 1994.

CHECALC. Chemical Engineering Calculations. 2015. **Vessel volume & level calculation**. Disponível em: <<https://checalc.com/calc/vessel.html?>>. Acesso em: 15 set. 2019.

CHISTI, Y.; MOO-YOUNG, M. Clean-in-place systems for industrial bioreactors: design, validation and operation. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 13, p. 201-207, 31 mar. 1994.

COMEX STAT. **Exportação e importação geral**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

COÊLHO, D. G. **Desenvolvimento de processo biotecnológico na síntese do ácido propanóico por fermentação da glicerina**. 2014. 120 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2014.

CORAL, J. *et al.* Batch fermentation model of propionic acid production by *Propionibacterium acidipropionici* in different carbon sources. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 151, ed. 2-3, p. 333-341, 2008.

COUPER, J. R. *et al.* **Chemical process equipment: selection and design**. 3. ed. Butterworth-Heinemann, 2012.

COUSIN, F. J. *et al.* Interactions between probiotic dairy propionibacteria and the intestinal epithelium. **Current Immunology Reviews**, v. 8, p. 216-226, 2012

CPP. Chemical Production Plants Processes. **Fifty years of propionic acid**. 2 set. 2010. Disponível em: <<https://cpp.industrie.de/top-news/news/fifty-years-of-propionic-acid/>>. Acesso em: 25 mai. 2019.

DAVIES, S. *et al.* Hygienic design and cleaning-in-place systems in breweries. *In*: HILL, Annie E. **Brewing Microbiology: Managing Microbes, Ensuring Quality and Valorising Waste**. Woodhead Publishing, p. 221-239, 2015.

DENGLEI, Z. *et al.* Calculation and prediction for the solubility of substances in Aspen Plus. **Jisuanji-yu-yingyong-huaxue (Computers and Applied Chemistry)**, v. 31, ed. 5, p. 575-577, 2014.

DORAN, P. M. **Bioprocess engineering principles**. 2. ed. Academic Press, 2012.

DOW. **Propionic acid - product safety assessment**. 2015. Disponível em: <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_096d/0901b8038096db9e.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00419.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 30 de outubro de 2018.

ECHEMI. **Chemical weekly price list**. 2021. Disponível em: <<https://www.echemi.com/weekly-price-list.html>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. **Herbicide**. 19 mar. 2019. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/herbicide>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis – Ano 2019**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-489/Analise_de_Conjuntura_Ano_2019.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

ENGINEERING TOOLBOX. **Particle sizes**. 2005. Disponível em: https://www.engineeringtoolbox.com/particle-sizes-d_934.html. Acesso em: 20 out. 2020.

ESPAÇO DO GOURMET. **Tudo sobre panificação**. 26 ago. 2015. Disponível em: <<http://www.espacodogourmet.com.br/blogedg/tudo-sobre-panificacao/>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

FACT.MR. **Propionic acid market forecast, trend analysis & competition tracking - Global review 2018 to 2028**. 2018. Disponível em: <<https://www.factmr.com/report/1284/propionic-acid-market>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

FARHADI, S. *et al.* Production of propionic acid in a fermented dairy beverage. **International Journal of Dairy Technology**, v. 66, nº 1, p. 127-134, 2013.

FDA. U. S. Food and Drug Administration. **Generally recognized as safe (GRAS)**. 26 set. 2018. Disponível em: <<https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/generally-recognized-safe-gras>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

FENG, X. *et al.* Kinetic analysis and pH-shift control strategy for propionic acid production with *Propionibacterium freudenreichii* CCTCC M207015. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 160, edição 2, p. 343-349, 2008.

GIAZZON, L. Tecnologia desenvolvida pela UFSM e URI permite aproveitar sais residuais da glicerina. **Universidade Federal de Santa Maria**, 2020. Disponível em: <https://www.ufsm.br/orgaos-executivos/agittec/2020/05/19/tecnologia-desenvolvida-pela-ufsm-e-uri-permite-aproveitar-sais-residuais-da-glicerina/>. Acesso em: 12 jun. 2020.

GHANADZADEH, H. *et al.* (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (water + propionic acid + organic solvent) at T = 303.2 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, ed. 2, p. 267-273, fev. 2010.

GONZALES-GARCIA, R. A. *et al.* Microbial propionic acid production. **Fermentation**, v. 3, ed. 2, p. 1-20, 15 mai. 2017.

GOSWAMI, V.; SRIVASTAVA, A. K. Batch kinetics and modelling of propionic acid fermentation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 78, p. 522-528, jun. 2000.

GOSWAMI, V.; SRIVASTAVA, A. K. Propionic acid production in an in situ cell retention bioreactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 676-680, 15 jun. 2001.

GRANOL. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <<http://www.granol.com.br/Produtos/#biodiesel>> . Acesso em: 20 mar. 2020.

GROOS, *et al.* **Process for desalting glycerol solutions and recovery of chemicals**. Depositante: Archer Daniels Midland Company. US3835185A. Depósito: 30 jun. 2008. Concessão: 16 jul. 2009. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US20090178928A1/en>>. Acesso em: 15 nov. 2019.

GU, Z.; GLATZ, B. A.; GLATZ, C. E. Effects of propionic acid on propionibacteria fermentation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 22, ed. 1, p. 13-18, 20 abr. 1998.

HOHENSCHUTZ, H. *et al.* **Production of propionic acid**. Depositante: BASF SE. US3835185A. Depósito: 26 jun. 1972. Concessão: 10 set. 1974. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3835185>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

ICIS. Independent Chemical Information Service. **Chemical profile: propionic acid**. 30 set. 2007. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/10/01/9065938/chemical-profile-propionic-acid/>> Acesso em: 20 nov. 2018.

ICIS. Independent Chemical Information Service. **Chemical profile: propionic acid**. 29 mar. 2009. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/resources/news/2009/03/30/9203721/chemical-profile-propionic-acid/>> Acesso em: 12 dez. 2018.

INTELLIGEN. Intelligen, Inc. 2020a. **Company information**. Disponível em: <<https://www.intelligen.com/company-info/>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

INTELLIGEN. Intelligen, Inc. 2020b. **SuperPro Designer user guide**. Disponível em: <https://www.intelligen.com/wp-content/uploads/2020/05/SuperPro_ManualForPrinting_v11.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2020.

JENKINS, S. 2019 Chemical engineering plant cost index annual average. **Chemical Engineering Online**, 2020. Disponível em: < <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>>. Acesso em: 01 mai. 2020.

JONES, D. **Calculating tank volume**: saving time, increasing accuracy. 2003. Disponível em: < http://www.webcalc.com.br/blog/Tank_Volume.PDF >. Acesso em: 15 set. 2019.

KRESTA, S. M. *et al.* **Advances in industrial mixing**: a companion to the handbook of industrial mixing. New Jersey: Wiley, 2016.

KUMAR, S.; BABU, B. V. A brief review on propionic acid: a renewal energy source. **Proceedings of National Conference on Environmental Conservation (NCEC-2006)**, p. 459-464, 1-3 set. 2006.

LANGDON, W. K.; SCHWOEGLER, E. J. Propionic acid by the air oxidation of propionaldehyde. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, n° 4, p. 1011-1012, 1951.

LIDE, D. R. (ed.). **CRC Handbook of chemistry and physics**. 90. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

LIU, L. *et al.* Microbial production of propionic acid from propionibacteria: Current state, challenges and perspectives. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 32, ed. 4, p. 374-381, 3 fev. 2012.

LÜCK, E.; JAGER, M. **Antimicrobial food additives**: characteristics, uses, effects. 2. ed. Londres: Springer, 1997.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Propionic acid market research report - global forecast till 2024**. Mai. 2019. Disponível em: <<https://www.marketresearchfuture.com/reports/propionic-acid-market-1122>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

MARKET WATCH. **Propionic acid market 2019 global analysis, trends, size, share, growth insight, competitive, and regional outlook with industry forecast to 2023**. 14 mai. 2019. Disponível em: <<https://www.marketwatch.com/press-release/propionic-acid-market-2019-global-analysis-trends-size-share-growth-insight-competitive-and-regional-outlook-with-industry-forecast-to-2023-2019-05-14>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C. **Biodiesel**: Obtenção e Análise de Qualidade. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2017.

MORDOR INTELLIGENCE. **Propionic acid market**: growth, trends, and forecast (2019 – 2024). 26 abr. 2019. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/propionic-acid-market>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n° 3, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; LIMA, A. L. **Glycerol: a versatile renewable feedstock for the chemical industry**. Springer, 2017.

MULET, A.; CORRIPIO, A. B.; EVANS, L. B. Estimate costs of pressure vessels via correlations. **Chemical Engineering**, v. 88, ed. 20, p. 145-150, 1981a.

MULET, A.; CORRIPIO, A. B.; EVANS, L. B. Estimate costs of distillation and absorption towers via correlations. **Chemical Engineering**, v. 88, ed. 26, p. 77-82, 1981b.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **Propionic acid dimer**. 2018. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C32574166&Mask=20>>. Acesso em: 04 nov. 2018.

OBENSCHAIN, C. **HowStuffWorks**. 2010. Is sea salt low in sodium? Disponível em: <<https://recipes.howstuffworks.com/sea-salt-sodium.htm#:~:text=As%20the%20name%20implies%2C%20sea,contains%20approximately%2039%20percent%20sodium.>>. Acesso em: 20 out. 2020.

OLEOLINE. The Independent Oleo Reporter. **Crude glycerine market report**. 2020. Disponível em: <<http://www.hbint.com/datas/media/5f0f0c005e3e888892c7039d/two-weekly-crude-glycerine-2.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2021.

ORTEGA, E. **Chemical Engineering Guy**. 2020. Aspen Plus vs. HYSYS? What's the difference?. Disponível em: <<https://www.chemicalengineeringguy.com/the-blog/process-simulation/aspen-plus-vs-hysys-whats-the-difference/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

PEITER, *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.5, n.4, p.519-537, 2016.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Blucher, 2005.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

BORZANI, W. Fermentação descontínua. In: BORZANI, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. **Engenharia Bioquímica**. Sao Paulo, Edgard Blucher, 1975. v. 3, p.105-111.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. **Propionic acid market: Global industry analysis and forecast 2016 – 2026**. 10 dez. 2016. Disponível em: <<https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/propionic-acid-market.asp>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

PIWOWAREK, K. *et al.* Propionibacterium spp. – source of propionic acid, vitamin B12, and others metabolites important for the industry. **Applied Microbiology and Technology**, v. 102, edição 2, p. 515-538, 22 nov. 2017.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **Cellulose acetate propionate (CAP)**. 20 out. 2018. Disponível em: <<http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/CAP.html>> Acesso em: 05 nov. 2018.

POSADA-DUQUE, J. A.; CARDONA-ALZATE, C. A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. **Ing. Univ.**, v. 14, n. 1, p. 9-27, jan. 2010.

PRATES, V. R. **Avaliação de glicerina residual da produção de biodiesel como solvente de polímero hidrossolúvel utilizado na recuperação de petróleo**. 2012. 131 p. Dissertação (Mestrado Profissional) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

RABAH, H.; CARMO, F. L. R.; JAN, G. Dairy propionibacteria: versatile probiotics. **Microorganisms**, v. 5, edição 2, p. 1-17, 2017.

ROSENBERG, E. *et al.* **The prokaryotes: applied bacteriology and biotechnology**. 4. ed. Springer: Berlin, Heidelberg, 2013.

SABLINSKAS, V. *et al.* Structure of propanoic acid dimers as studied by means of MIR and FIR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, p. 263-269, 6 mar. 2010.

SCHAECHTER, M. **Encyclopedia of microbiology**. 3. ed. San Diego: Elsevier, 2009.

SCHMIDELL, W. *et al.* **Biotecnologia industrial volume 2: engenharia bioquímica**. Sao Paulo, Edgard Blucher, 2001.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3. ed. Wiley, 2010.

SEIDER, W. *et al.* **Product and process design principles: synthesis, analysis and evaluation**. 4. ed. New Jersey: Wiley, 2016.

SESHADRI, N.; MUKHOPADHYAY, S. N. Influence of environmental parameters on propionic acid upstream bioprocessing by *Propionibacterium acidi-propionici*. **Journal of Biotechnology**, v. 29, p. 321-328, 1993.

SILVA, C. X. A.; MOTA, C. J. A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, ed. 8, p. 3547-3551, ago. 2011.

SINGH, J.; KAUSHIK, N.; BISWAS, S. Bioreactors: Technology & Design. **The Scitech Journal**, v. 1, ed. 6, p. 28-36, jun. 2014.

SINNOT, R.; TOWLER, G. **Chemical engineering design**. 6. ed. Butterworth-Heinemann, 2019.

SIVAKUMAAR, P. K.; JOE, M. M.; SUKESH, K. **An introduction to industrial microbiology**. New Delhi: S. Chand & Company Ltd., 2010.

SMITH, J. M. *et al.* **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 8. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018.

STEEMIT. **Global propionic acid market: industry analysis with forecast report 2018-2025**. Fev. 2018. Disponível em: <<https://steemit.com/chemicals-materialsmarket/@kratirathi123/global-propionic-acid-market-or-industry-analysis-with-forecast-report-2018-2025>>. Acesso em: 20 mai. 2019.

STOWERS, C. C.; COX, B. M.; RODRIGUEZ, B. A. Development of an industrializable fermentation process for propionic acid production. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 41, ed. 5, p. 837-852, 2014.

STRATFORD, M.; ANSLOW, P. A. Evidence that sorbic acid does not inhibit yeast as a classic 'weak acid preservative'. **Letters in Applied Microbiology**, v. 27, p. 203-206, 1998.

TAMIME, A. **Cleaning-in-place: dairy, food and beverage operations**. 3. ed. Blackwell Publishing, 2008.

TARLETON, S.; WAKEMAN, R. **Solid|liquid separation: equipment selection and process design**. Butterworth-Heinemann, 2007.

TELLES, P. C. S. **Tubulações industriais: materiais, projeto, montagem**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

TOWLER, G.; SINNOT, R. **Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design**. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2013.

TURTON, R. *et al.* **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2018.

ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: 40 Volume Set**. 7. ed. Wiley-VHC, 2011.

UNGER, T. A. **Pesticide synthesis handbook**. William Andrew, 1996.

U.S. Department of Energy, 2004. **Top value added chemicals from biomass - volume 1 - results of screening for potential from sugar and synthesis gas**. 2004. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>> Acesso em: 09 jan. 2019.

VIDRA, A.; NÉMETH, Á. Bio-produced propionic acid: a review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 1, p. 57-67, 27 ago. 2017.

WANG, Z. **Comprehensive organic name reactions and reagents**: 3 Volume Set. 1. ed. Wiley-Interscience, 2009.

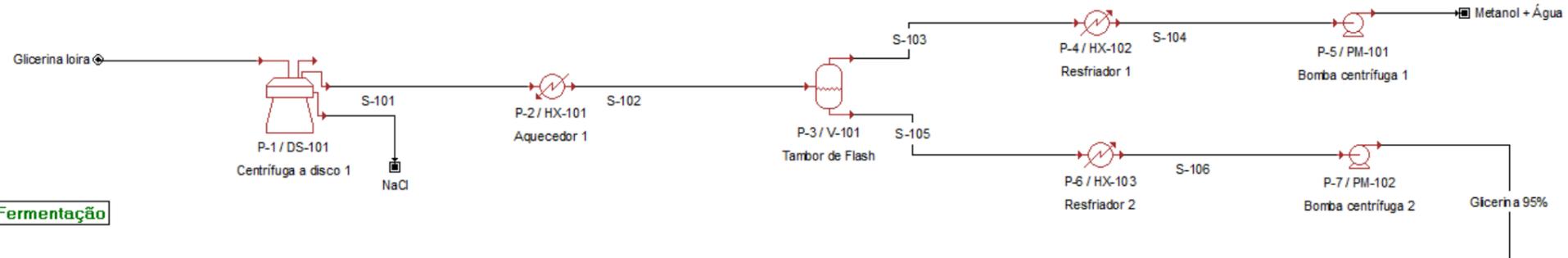
YAWS, C. L. **Chemical properties handbook**: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill, 1999.

ZHANG, A.; YANG, S-T. Propionic acid production from glycerol by metabolically engineered *Propionibacterium acidipropionici*. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 1346-1351, jul. 2009.

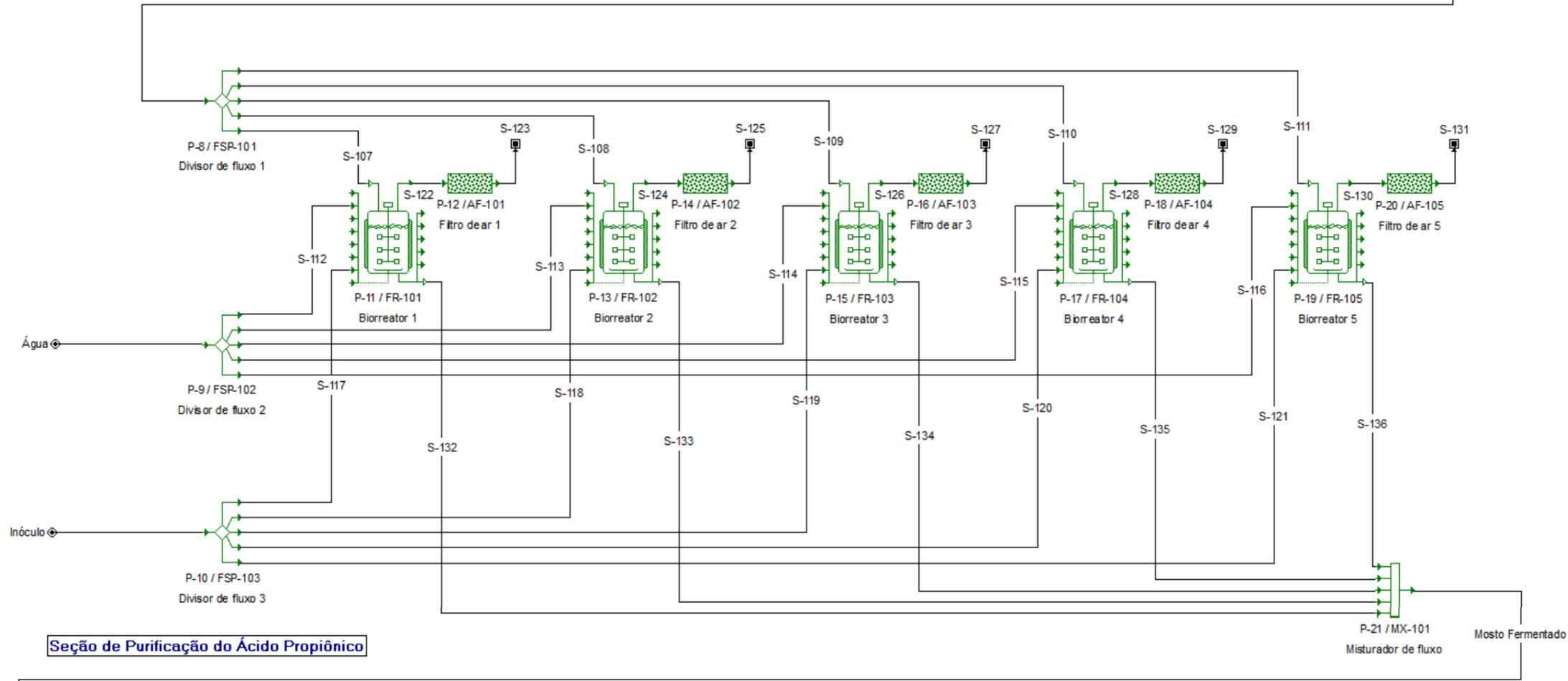
ZIM, D. **Production of propionic acid**. Depositante: Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda. US20100137640A1. Depósito: 30 jan. 2008. Concessão: 03 jun. 2010. Disponível em: < <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/1a/8e/8c9ee3bf6d71ea/US20100137640A1.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

APÊNDICE A FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS

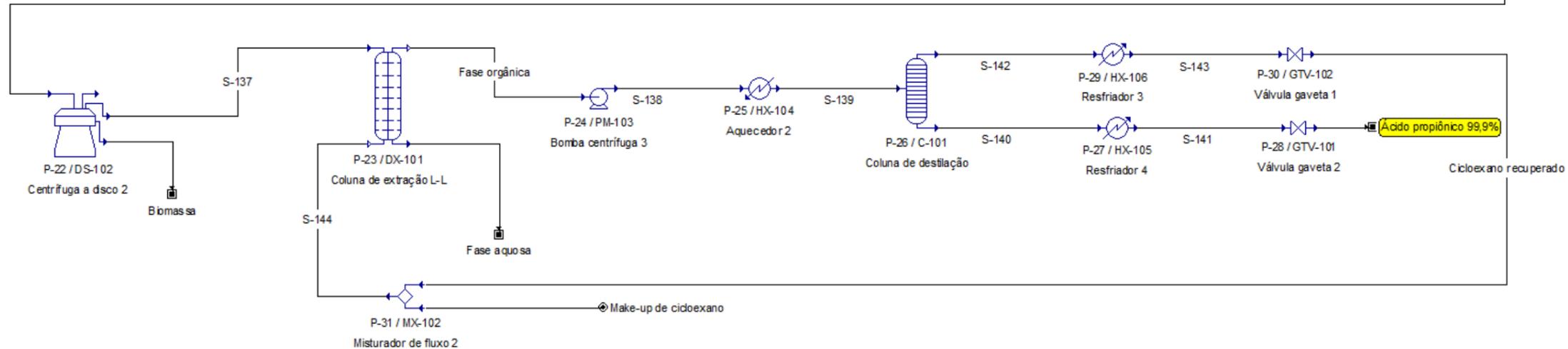
Seção de Tratamento da Glicerina

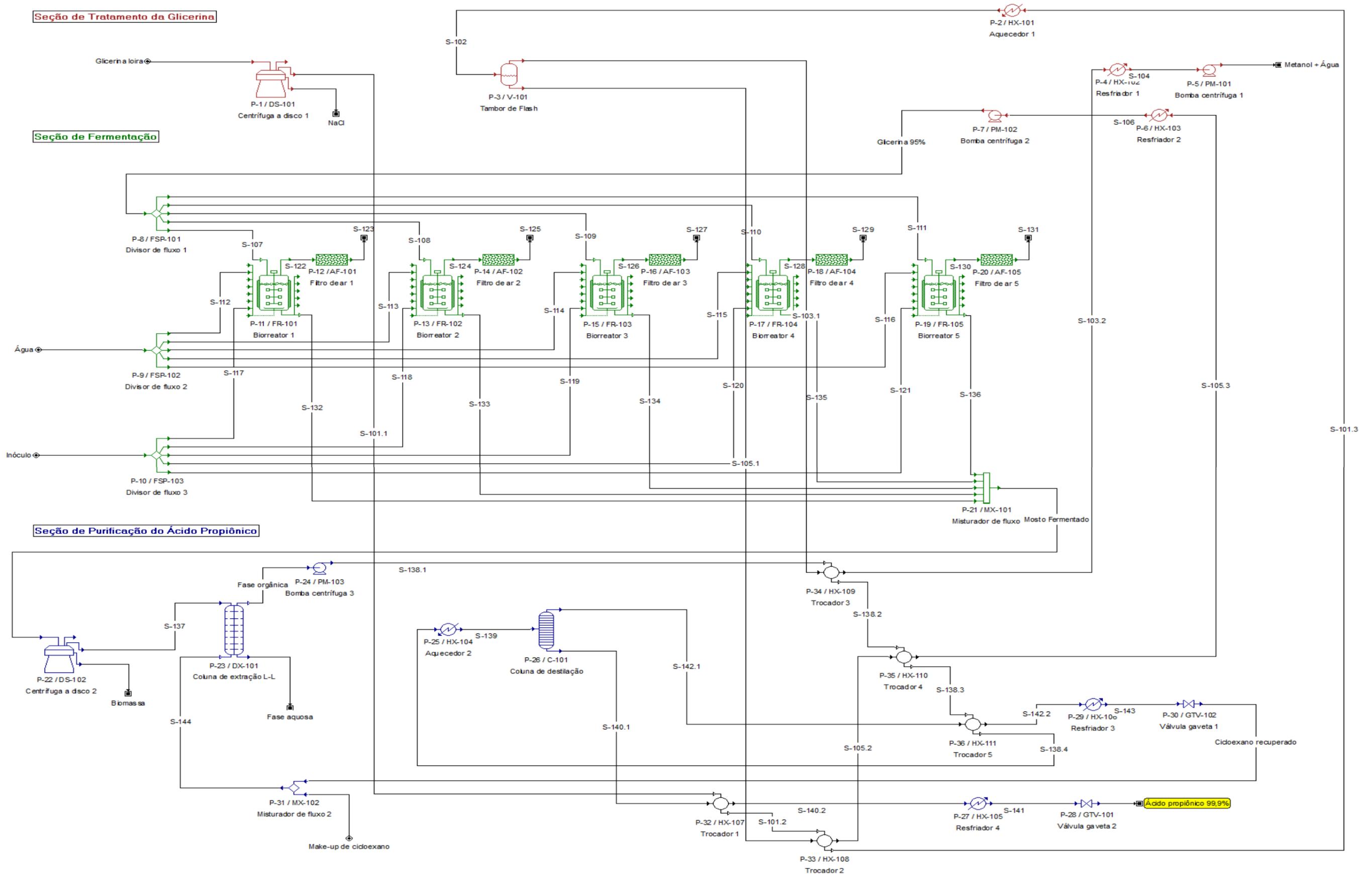


Seção de Fermentação



Seção de Purificação do Ácido Propiônico





APÊNDICE B DADOS DAS CORRENTES DE PROCESSO

B1 CORRENTES MATERIAIS DO PROCESSO NÃO INTEGRADO

Tabela B1.1 – Seção de Tratamento da Glicerina.

Corrente		Glicerina loira	NaCl	S-101	S-102	S-103
Temperatura	°C	25	40	40	146,06	148,16
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	0,500
Calor específico	kcal/kg.°C	0,61169	0,62196	0,60974	0,60974	0,95898
Vazão volumétrica	m³/h	0,245	0,029	0,218	0,233	0,391
Vazão mássica	kg/h	316,383	50,602	265,781	265,781	10,322
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	80,0000	18,3571	91,7361	91,7361	3,3087
Água	%	7,0000	1,6062	8,0269	8,0269	91,4256
Metanol	%	0,2000	0,0459	0,2293	0,2293	5,2656
Cloreto de sódio	%	12,8000	79,9908	0,0076	0,0076	-

Corrente		S-104	Metanol + Água	S-105	S-106	Glicerina 95%
Temperatura	°C	25,00	25,01	148,16	25,00	25,01
Pressão	atm	0,500	1,000	0,500	0,500	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,96393	0,96393	0,59543	0,59543	0,59543
Vazão volumétrica	m³/h	0,010	0,010	0,219	0,206	0,206
Vazão mássica	kg/h	10,322	10,322	255,459	255,459	255,459
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	3,3087	3,3087	95,3092	95,3092	95,3092
Água	%	91,4256	91,4256	4,6570	4,6570	4,6570
Metanol	%	5,2656	5,2656	0,0258	0,0258	0,0258
Cloreto de sódio	%	-	-	0,0079	0,0079	0,0079

Tabela B1.2 – Seção de Fermentação.

Corrente		S-107	S-108	S-109	S-110	S-111
Temperatura	°C	25,01	25,01	25,01	25,01	25,01
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543
Volume	m³/batelada	9,457	9,457	9,457	9,457	9,457
Massa	kg/batelada	11751,111	11751,111	11751,111	11751,111	11751,111
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092
Água	%	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570
Metanol	%	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258
Cloreto de sódio	%	0,0079	0,0079	0,0079	0,0079	0,0079
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		Água	S-112	S-113	S-114	S-115
Temperatura	°C	25	25	25	25	25
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843
Volume	m³/batelada	773,371	154,674	154,674	154,674	154,674
Massa	kg/batelada	769275,0	153855,0	153855,0	153855,0	153855,0
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		S-116	Inóculo	S-117	S-118	S-119
Temperatura	°C	25	30,00	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843
Volume	m³/batelada	154,674	102,784	20,557	20,557	20,557
Massa	kg/batelada	153855,0	102057,5	20411,5	20411,5	20411,5
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	100,0000	99,9094	99,9094	99,9094	99,9094
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	0,0906	0,0906	0,0906	0,0906
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		S-120	S-121	S-122	S-123	S-124
Temperatura	°C	30,00	30,00	25,64	25,64	25,64
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,24212	0,24212	0,24212
Volume	m³/batelada	20,557	20,557	188,510	188,510	188,510
Massa	kg/batelada	20411,5	20411,5	221,821	221,821	221,821
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	99,9094	99,9094	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	0,0906	0,0906	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	76,7118	76,7118	76,7118
Oxigênio	%	-	-	23,2882	23,2882	23,2882

Corrente		S-125	S-126	S-127	S-128	S-129
Temperatura	°C	25,64	25,64	25,64	25,64	25,64
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,24212	0,24212	0,24212	0,24212	0,24212
Volume	m³/batelada	188,510	188,510	188,510	188,510	188,510
Massa	kg/batelada	221,821	221,821	221,821	221,821	221,821
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	76,7118	76,7118	76,7118	76,7118	76,7118
Oxigênio	%	23,2882	23,2882	23,2882	23,2882	23,2882

Corrente		S-130	S-131	S-132	S-133	S-134
Temperatura	°C	25,64	25,64	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,24212	0,24212	0,97577	0,97577	0,97577
Volume	m³/batelada	188,510	188,510	187,384	187,384	187,384
Massa	kg/batelada	221,821	221,821	186017,483	186017,483	186017,483
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	-	-	95,0509	95,0509	95,0509
Metanol	%	-	-	0,0016	0,0016	0,0016
Cloreto de sódio	%	-	-	0,0005	0,0005	0,0005
Biomassa	%	-	-	0,4903	0,4903	0,4903
Ácido propiônico	%	-	-	4,4567	4,4567	4,4567
Nitrogênio	%	76,7118	76,7118	-	-	-
Oxigênio	%	23,2882	23,2882	-	-	-

Corrente		S-135	S-136
Temperatura	°C	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,97577	0,97577
Volume	m ³ /batelada	187,384	187,384
Massa	kg/batelada	186017,483	186017,483
Percentuais mássicos			
Glicerol	%	-	-
Água	%	95,0509	95,0509
Metanol	%	0,0016	0,0016
Cloreto de sódio	%	0,0005	0,0005
Biomassa	%	0,4903	0,4903
Ácido propiônico	%	4,4567	4,4567
Nitrogênio	%	-	-
Oxigênio	%	-	-

Tabela B1.3 – Seção de Purificação do Ácido Propiônico.

Corrente		Mosto Fermentado	S-137	Biomassa	Fase orgânica	Fase aquosa
Temperatura	°C	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,97577	0,97565	0,99500	0,44415	0,99723
Vazão volumétrica	m³/h	4,074	4,050	0,024	2,565	3,876
Vazão mássica	kg/h	4043,858	4019,203	24,655	2009,129	3848,198
Percentuais mássicos						
Água	%	95,0509	95,5192	18,7080	-	99,7639
Metanol	%	0,0016	0,0016	0,0003	-	0,0017
Cloreto de sódio	%	0,0005	0,0005	0,0001	-	0,0005
Biomassa	%	0,4903	-	80,4144	-	-
Ácido propiônico	%	4,4567	4,4786	0,8772	8,5974	0,2339
Ciclohexano	%	-	-	-	91,4026	-

Corrente		S-138	S-139	S-140	S-141	Ácido propiônico 99,9 %
Temperatura	°C	30,04	112,55	166,70	25,00	25,00
Pressão	atm	2,211	2,211	2,211	2,211	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,44415	0,44368	0,48981	0,48981	0,48981
Vazão volumétrica	m³/h	2,565	7,376	0,202	0,173	0,173
Vazão mássica	kg/h	2009,129	2009,129	171,189	171,189	171,189
Percentuais mássicos						
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	8,5974	8,5974	99,8927	99,8927	99,8927
Ciclohexano	%	91,4026	91,4026	0,1073	0,1073	0,1073

Corrente		S-142	S-143	Ciclohexano recuperado	Make-up de ciclohexano	S-144
Temperatura	°C	109,60	25,00	25,00	25,00	25,00
Pressão	atm	2,211	2,211	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,43990	0,43990	0,43990	0,43985	0,43990
Vazão volumétrica	m³/h	2,636	2,377	2,377	0,002	2,379
Vazão mássica	kg/h	1837,940	1837,940	1837,940	1,814	1839,754
Percentuais mássicos						
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	0,0940	0,0940	0,0940	-	0,0939
Ciclohexano	%	99,9060	99,9060	99,9060	100,0000	99,9061

B2 CORRENTES MATERIAIS DO PROCESSO INTEGRADO

Tabela B1.1 – Seção de Tratamento da Glicerina.

Corrente		Glicerina loira	NaCl	S-101.1	S-101.2	S-101.3
Temperatura	°C	25	40	40	100,38	135,84
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,61169	0,62196	0,60974	0,60974	0,60974
Vazão volumétrica	m³/h	0,245	0,029	0,218	0,225	0,229
Vazão mássica	kg/h	316,383	50,602	265,781	265,781	265,781
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	80,0000	18,3571	91,7361	91,7361	91,7361
Água	%	7,0000	1,6062	8,0269	8,0269	8,0269
Metanol	%	0,2000	0,0459	0,2293	0,2293	0,2293
Cloreto de sódio	%	12,8000	79,9908	0,0076	0,0076	0,0076

Corrente		S-102	S-103.1	S-103.2	S-104	Metanol + Água
Temperatura	°C	146,06	148,16	40,04	25,00	25,01
Pressão	atm	1,000	0,500	0,500	0,500	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,60974	0,95898	0,96393	0,96393	0,96393
Vazão volumétrica	m³/h	0,233	0,391	0,011	0,010	0,010
Vazão mássica	kg/h	265,781	10,322	10,322	10,322	10,322
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	91,7361	3,3087	3,3087	3,3087	3,3087
Água	%	8,0269	91,4256	91,4256	91,4256	91,4256
Metanol	%	0,2293	5,2656	5,2656	5,2656	5,2656
Cloreto de sódio	%	0,0076	-	-	-	-

Corrente		S-105.1	S-105.2	S-105.3	S-106	Glicerina 95 %
Temperatura	°C	148,16	110,38	41,43	25,00	25,01
Pressão	atm	0,500	0,500	0,500	0,500	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543
Vazão volumétrica	m³/h	0,219	0,215	0,207	0,206	0,206
Vazão mássica	kg/h	255,459	255,459	255,459	255,459	255,459
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092
Água	%	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570
Metanol	%	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258
Cloreto de sódio	%	0,02025	0,02025	0,02025	0,02025	0,02025

Tabela B1.2 – Seção de Fermentação.

Corrente		S-107	S-108	S-109	S-110	S-111
Temperatura	°C	25,01	25,01	25,01	25,01	25,01
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543	0,59543
Volume	m³/batelada	9,457	9,457	9,457	9,457	9,457
Massa	kg/batelada	11751,111	11751,111	11751,111	11751,111	11751,111
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092	95,3092
Água	%	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570	4,6570
Metanol	%	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258	0,0258
Cloreto de sódio	%	0,0079	0,0079	0,0079	0,0079	0,0079
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		Água	S-112	S-113	S-114	S-115
Temperatura	°C	25	25	25	25	25
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843
Volume	m³/batelada	773,371	154,674	154,674	154,674	154,674
Massa	kg/batelada	769275,0	153855,0	153855,0	153855,0	153855,0
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		S-116	Inóculo	S-117	S-118	S-119
Temperatura	°C	25	30,00	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843	0,99843
Volume	m³/batelada	154,674	102,784	20,557	20,557	20,557
Massa	kg/batelada	153855,0	102057,5	20411,5	20411,5	20411,5
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	100,0000	99,9094	99,9094	99,9094	99,9094
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	0,0906	0,0906	0,0906	0,0906
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	-	-	-
Oxigênio	%	-	-	-	-	-

Corrente		S-120	S-121	S-122	S-123	S-124
Temperatura	°C	30,00	30,00	25,64	25,64	25,64
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,99843	0,99843	0,24212	0,24212	0,24212
Volume	m³/batelada	20,557	20,557	188,510	188,510	188,510
Massa	kg/batelada	20411,5	20411,5	221,821	221,821	221,821
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	99,9094	99,9094	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	0,0906	0,0906	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	-	-	76,7118	76,7118	76,7118
Oxigênio	%	-	-	23,2882	23,2882	23,2882

Corrente		S-125	S-126	S-127	S-128	S-129
Temperatura	°C	25,64	25,64	25,64	25,64	25,64
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,24212	0,24212	0,24212	0,24212	0,24212
Volume	m³/batelada	188,510	188,510	188,510	188,510	188,510
Massa	kg/batelada	221,821	221,821	221,821	221,821	221,821
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	-	-	-	-	-
Nitrogênio	%	76,7118	76,7118	76,7118	76,7118	76,7118
Oxigênio	%	23,2882	23,2882	23,2882	23,2882	23,2882

Corrente		S-130	S-131	S-132	S-133	S-134
Temperatura	°C	25,64	25,64	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,24212	0,24212	0,97577	0,97577	0,97577
Volume	m³/batelada	188,510	188,510	187,384	187,384	187,384
Massa	kg/batelada	221,821	221,821	186017,483	186017,483	186017,483
Percentuais mássicos						
Glicerol	%	-	-	-	-	-
Água	%	-	-	95,0509	95,0509	95,0509
Metanol	%	-	-	0,0016	0,0016	0,0016
Cloreto de sódio	%	-	-	0,0005	0,0005	0,0005
Biomassa	%	-	-	0,4903	0,4903	0,4903
Ácido propiônico	%	-	-	4,4567	4,4567	4,4567
Nitrogênio	%	76,7118	76,7118	-	-	-
Oxigênio	%	23,2882	23,2882	-	-	-

Corrente		S-135	S-136
Temperatura	°C	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,97577	0,97577
Volume	m³/batelada	187,384	187,384
Massa	kg/batelada	186017,483	186017,483
Percentuais mássicos			
Glicerol	%	-	-
Água	%	95,0509	95,0509
Metanol	%	0,0016	0,0016
Cloreto de sódio	%	0,0005	0,0005
Biomassa	%	0,4903	0,4903
Ácido propiônico	%	4,4567	4,4567
Nitrogênio	%	-	-
Oxigênio	%	-	-

Tabela B1.3 – Seção de Purificação do Ácido Propiônico.

Corrente		Mosto Fermentado	S-137	Biomassa	Fase orgânica	Fase aquosa
Temperatura	°C	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Pressão	atm	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,97577	0,97565	0,99500	0,44458	0,99723
Vazão volumétrica	m³/h	4,074	4,050	0,024	2,326	3,876
Vazão mássica	kg/h	4043,858	4019,203	24,655	1825,442	3848,198
Percentuais mássicos						
Água	%	95,0509	95,5192	18,7080	-	99,7639
Metanol	%	0,0016	0,0016	0,0003	-	0,0017
Cloreto de sódio	%	0,0005	0,0005	0,0001	-	0,0005
Biomassa	%	0,4903	-	80,4144	-	-
Ácido propiônico	%	4,4567	4,4786	0,8772	9,4625	0,2339
Ciclohexano	%	-	-	-	90,5375	-

Corrente		S-138.1	S-138.2	S-138.3	S-138.4	S-139
Temperatura	°C	30,04	31,43	44,35	93,84	112,55
Pressão	atm	2,211	2,211	2,211	2,211	2,211
Calor específico	kcal/kg.°C	0,44458	0,44458	0,44458	0,44458	0,44458
Vazão volumétrica	m³/h	2,326	2,330	2,365	2,511	2,571
Vazão mássica	kg/h	1825,442	1825,442	1825,442	1825,442	1825,442
Percentuais mássicos						
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	9,4625	9,4625	9,4625	9,4625	9,4625
Ciclohexano	%	90,5375	90,5375	90,5375	90,5375	90,5375

Corrente		S-140.1	S-140.2	S-141	Ácido propiônico 99,9 %	S-142.1
Temperatura	°C	166,70	50,00	25,00	25,00	109,60
Pressão	atm	2,211	2,211	2,211	1,000	2,211
Calor específico	kcal/kg.°C	0,48982	0,48982	0,48982	0,48982	0,43990
Vazão volumétrica	m³/h	0,202	0,178	0,173	0,173	2,372
Vazão mássica	kg/h	171,171	171,171	171,171	171,171	1654,272
Percentuais mássicos						
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	99,9034	99,9034	99,9034	99,9034	0,1045
Ciclohexano	%	0,0966	0,0966	0,0966	0,0966	99,8955

Corrente		S-142.2	S-143	Cicloexano recuperado	Make-up de cicloexano	S-144
Temperatura	°C	54,35	25,00	25,00	25,00	25,00
Pressão	atm	2,211	2,211	1,000	1,000	1,000
Calor específico	kcal/kg.°C	0,43990	0,43990	0,43990	0,43985	0,43990
Vazão volumétrica	m³/h	2,212	2,137	2,137	0,002	2,139
Vazão mássica	kg/h	1652,622	1652,622	1652,622	1,814	1654,437
Percentuais mássicos						
Água	%	-	-	-	-	-
Metanol	%	-	-	-	-	-
Cloreto de sódio	%	-	-	-	-	-
Biomassa	%	-	-	-	-	-
Ácido propiônico	%	0,1045	0,1045	0,1045	-	0,1044
Ciclohexano	%	99,8955	99,8955	99,8955	100,0000	99,8956

APÊNDICE C LISTAS DOS EQUIPAMENTOS

Tabela C1 – Lista de equipamentos do processo não integrado.

Seção	Código	Nome	Capacidade	Custo (\$)
Tratamento da glicerina	DS-101	Centrífuga a disco 1	0,245 m ³ /h	905.000
	HX-101	Aquecedor 1	0,09 m ²	5.000
	V-101	Tambor de flash	21,21 L	2.000
	HX-102	Resfriador 1	0,02 m ²	5.000
	PM-101	Bomba centrífuga 1	0,0002 kW	5.000
	HX-103	Resfriador 2	0,24 m ²	5.000
	PM-102	Bomba centrífuga 2	0,0041 kW	5.000
	FR-101	Biorreator 1	231,25 m ³	3.250.000
Fermentação	AF-101	Filtro de ar 1	819,61 L/h	25.000
	FR-102	Biorreator 2	231,25 m ³	3.250.000
	AF-102	Filtro de ar 2	819,61 L/h	25.000
	FR-103	Biorreator 3	231,25 m ³	3.250.000
	AF-103	Filtro de ar 3	819,61 L/h	25.000
	FR-104	Biorreator 4	231,25 m ³	3.250.000
	AF-104	Filtro de ar 4	819,61 L/h	25.000
	FR-105	Biorreator 5	231,25 m ³	3.250.000
	AF-105	Filtro de ar 5	819,61 L/h	25.000
	DS-102	Centrífuga a disco 2	4,07 m ³ /h	225.000
Purificação do ácido propiônico	DX-101	Coluna de extração	8488,01 L	62.000
	PM-103	Bomba centrífuga 3	0,12 kW	5.000
	HX-104	Aquecedor 2	0,81 m ²	5.000
	C-101	Coluna de destilação	601,76 L	73.000
	HX-105	Resfriador 3	0,14 m ²	5.000
	GTV-102	Válvula gaveta 1	0,35 cm	1.000
	HX-106	Resfriador 4	1,07 m ²	5.000
	GTV-101	Válvula gaveta 2	0,10 cm	1.000
Equipamentos não listados				4.421.000
Total:				22.104.000

Tabela C2 – Lista de equipamentos do processo integrado.

Seção	Código	Nome	Capacidade	Custo (\$)
Tratamento da glicerina	DS-101	Centrífuga a disco 1	0,245 m ³ /h	905.000
	HX-101	Aquecedor 1	0,01 m ²	5.000
	V-101	Tambor de flash	21,21 L	2.000
	HX-102	Resfriador 1	0,005 m ²	5.000
	PM-101	Bomba centrífuga 1	0,0002 kW	5.000
	HX-103	Resfriador 2	0,08 m ²	5.000
	PM-102	Bomba centrífuga 2	0,0041 kW	5.000
	Fermentação	FR-101	Biorreator 1	231,25 m ³
AF-101		Filtro de ar 1	819,61 L/h	25.000
FR-102		Biorreator 2	231,25 m ³	3.250.000
AF-102		Filtro de ar 2	819,61 L/h	25.000
FR-103		Biorreator 3	231,25 m ³	3.250.000
AF-103		Filtro de ar 3	819,61 L/h	25.000
FR-104		Biorreator 4	231,25 m ³	3.250.000
AF-104		Filtro de ar 4	819,61 L/h	25.000
FR-105		Biorreator 5	231,25 m ³	3.250.000
AF-105		Filtro de ar 5	819,61 L/h	25.000
Purificação do ácido propiônico	DS-102	Centrífuga a disco 2	4,07 m ³ /h	225.000
	DX-101	Coluna de extração	8495,06 L	63.000
	PM-103	Bomba centrífuga 3	0,11 kW	5.000
	HX-104	Aquecedor 2	0,24 m ²	5.000
	C-101	Coluna de destilação	543,43 L	73.000
	HX-105	Resfriador 3	0,06 m ²	5.000
	GTV-102	Válvula gaveta 1	0,33 cm	1.000
	HX-106	Resfriador 4	0,54 m ²	5.000
	GTV-101	Válvula gaveta 2	0,10 cm	1.000
	HX-107	Trocador 1	0,14 m ²	5.000
Seção principal	HX-108	Trocador 2	0,22 m ²	5.000
	HX-109	Trocador 3	0,01 m ²	5.000
	HX-110	Trocador 4	0,15 m ²	5.000
	HX-111	Trocador 5	1,37 m ²	6.000
		Equipamentos não listados		4.427.000
		Total:		22.134.000

**APÊNDICE D SIMULAÇÃO DOS PERFIS CINÉTICOS DA FERMENTAÇÃO
POR *MATLAB*[®]**

A simulação dos perfis cinéticos do substrato, da biomassa e do produto ao longo da fermentação foram realizados com base nos parâmetros obtidos por Coêlho (2014) por meio de seus experimentos. As equações a seguir mostram os modelos utilizados.

Taxa específica de crescimento microbiano

$$\mu_X = \mu_m \frac{S'}{K_{S'} + S'} \frac{K_{P'}}{K_{P'} + P'} \quad (\text{Equação 46})$$

Taxa de crescimento microbiano

$$\frac{dX'}{dt} = \mu_{X'} X' \quad (\text{Equação 47})$$

Taxa de consumo de substrato

$$\frac{dS'}{dt} = - \left(\frac{\mu_{X'}}{Y_{X'/S'}} + m'_{X'} \right) X' \quad (\text{Equação 48})$$

Taxa de geração de produto

$$\frac{dP'}{dt} = \left(\mu_X \frac{Y_{P'/S'}}{Y_{X'/S'}} + m'_{P'} \right) X' \quad (\text{Equação 49})$$

Os parâmetros $m'_{P'}$, m_P , $m'_{X'}$, $Y_{X'/S'}$, $Y_{X/S}$ e $Y_{P'/S'}$, $Y_{P/S}$ representam respectivamente: o coeficiente específico de manutenção na formação do ácido propiônico, coeficiente específico de manutenção no crescimento microbiano, o coeficiente de rendimento de biomassa em relação ao substrato e o coeficiente de rendimento de produto em relação ao substrato.

μ_m , $Y_{X'/S'}$ e $Y_{P'/S'}$, $Y_{P/S}$ foram determinados em função da temperatura segundo as equações:

$$\mu_m = 11,4231 \exp\left(\frac{5,19148}{T}\right) + 8,02421 \exp\left(\frac{7,7903}{T}\right) \quad (\text{Equação 50})$$

$$Y_{X'/S'} = 0,05963 \exp\left(\frac{0,028}{T}\right) + 0,0206 \exp\left(\frac{0,0118}{T}\right) \quad (\text{Equação 51})$$

$$Y_{P_i/S_i} = 0,05819 \exp\left(\frac{0,0258}{T}\right) + 0,0820 \exp\left(\frac{0,0112}{T}\right) \quad (\text{Equação 52})$$

A Tabela 23 mostra as demais constantes cinéticas:

Tabela 23. Constantes cinéticas para a fermentação de glicerol por *P. acidipropionici*.

m'_{P_i}	0,35376
m'_{X_i}	0,37283
K_{S_i}	0,37243
K_{P_i}	0,045823

Fonte: Coêlho (2014).

A partir dos modelos e dos parâmetros cinéticos, desenvolveu-se um código em *MATLAB*® versão R2019a para a resolução das equações diferenciais e a obtenção dos perfis de substrato, biomassa e produto ao longo do tempo de 138 h. Utilizou-se a função *ode45*, destinada à resolução de equações diferenciais de primeira ordem com valor inicial.

O código desenvolvido está disposto a seguir:

```
%{
Resolução do sistema de equações diferenciais da cinética de produção
do ácido propiônico
Autor: Renan Magalhães de Castro
Data: 06/11/2020
Código desenvolvido em MATLAB® R2019a
Baseado nas equações e parâmetros de Coêlho (2014).
%}

% Limpando as variáveis e a tela do ambiente de desenvolvimento
integrado
clear all
clc

% Definição das constantes:

m_p = 0.35376; % coeficiente específico de manutenção na formação do AP
m_x = 0.37283; % coeficiente específico de manutenção do crescimento
Ks = 0.37243; % constante de saturação
Kp = 0.045823; % constante de inibição pelo AP

% Cálculo de mi máximo e dos coeficientes de rendimento em função da
% temperatura:
```

```

T = 30 % T em °C
Y_x_s = 0.05963*exp(0.028/T) + 0.0206*exp(0.0118/T); % coeficiente de
rendimento de biomassa em relação ao substrato
Y_p_s = 0.05819*exp(0.0258/T) + 0.0820*exp(0.0112/T); % coeficiente de
rendimento do produto em relação ao substrato
mi_max = 11.4231*exp(5.19148/T) + 8.02421*exp(7.7903/T); % taxa
específica máxima

%{
Sistema de equações diferenciais ordinárias:

dX'/dt = mi * X';
dS'/dt = - ((mi / Y_x_s) + m_x) * X';
dP'/dt = ((mi * (Y_p_s/Y_x_s)) + m_p) * X';

Sendo:

mi = ((mi_max * S')/(Ks + S')) * (Kp/(Kp + P'));

Condições iniciais:

t = 0 h
X' (0) = 0.10 g/L
S' (0) = 60.54 g/L
P' (0) = 0 g/L

Equivalência entre as variáveis

y(1) = X', X' é a concentração de células em g/L
y(2) = S', S' é a concentração de substrato em g/L
y(3) = P', P' é a concentração de produto em g/L
%}

% Definindo as equações diferenciais a serem resolvidas
odes = @(t,y) [((mi_max * y(2))/(Ks + y(2))) * (Kp/(Kp + y(3)))*y(1); -
(((mi_max * y(2))/(Ks + y(2))) * (Kp/(Kp + y(3)))/Y_x_s)+m_x)* y(1);
(((mi_max * y(2))/(Ks + y(2))) * (Kp/(Kp +
y(3)))*(Y_p_s/Y_x_s))+m_p)*y(1)];

% Resolução da equações diferenciais pelo método ode45 indo de 0 a 138h
[t, y] = ode45(odes,[0 138],[0.10 60.54 0])

% Construção das curvas de X'(t), S'(t) e P'(t)
plot(t,y(:,1), 'b',t,y(:,2),'k',t,y(:,3),'r')
title('Cinética de Produção do Ácido Propiônico')
xlabel('Tempo (h)')
ylabel('Concentração (g/L)')
legend('X'(t)', 'S'(t)', 'P'(t)')

```