



Estudo do Processo de Produção de Polihidroxicanoatos (PHAs)

Renato Augusto Weiss Ramos

Monografia em Engenharia Química

Orientadoras:

Profa. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Profa. Eliana Mossé Alhadeff, D.Sc.

Agosto de 2009

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAs)

Renato Augusto Weiss Ramos

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:

Carla Reis de Araújo, D. Sc.

Daniele Pereira da Silva Dalto, Eng.

Selma Gomes Ferreira Leite, D. Sc.

Orientado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Eliana Mossé Alhadef, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2009

*Dedico este trabalho à
minha mãe, Edeltraud Jutta
Weiss, que mesmo com todas
as dificuldades, me ensinou
que o estudo é a maior virtude
do homem.*

“Perante um obstáculo, a linha mais curta entre dois pontos pode ser a curva”

Berthod Brecht

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrado meu maior agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram com este trabalho, nomeadamente:

Às minhas orientadoras, que admiro muito, Maria José de O. C. Guimarães e, Eliana Mossé Alhadef, pelo apoio, ensinamentos e tempo dedicado.

À minha fiel amiga Angela Pereira Ribeiro e família, pelo companheirismo e por ter me estendido a mão no exato momento em que eu mais precisava de um lar no Rio de Janeiro.

A Bernardo Vieira Dantas, pelo mais perfeito exemplo de aceitação pelo que eu sou, e por todo apoio dado.

À Camila Vieira Prêve, pelo apoio, amizade, carinho, companheirismo e parceria nestes tantos anos.

A Francisco de Assis Andrade, por ser um fiel escudeiro e pelos momentos memoráveis na minha vida.

A Maria Auxiliadora B. Kawassaki, pelos conhecimentos passados e por toda a preocupação comigo.

A Renato C. Rossoni, que me mostrou que o meu mundo poderia ser visto de uma ótica diferente, louca e inteligente ao mesmo tempo.

A Sérgio Castro Pinto, pela amizade, pelos puxões de orelha e por ser a pessoa que mais me manteve com os pés no chão nos momentos de dúvida.

A Valeska Rodrigues da Silva, pela preocupação e por sempre cuidar de mim. Além de ter me ensinado o significado de uma perfeita postura profissional.

A todos os amigos e colegas com a qual estudei na UFSC, principalmente: Jarbas Broering, Michele F. Lazzari, Fernanda Steinmacher, Michael, Beth Santos, Alexandre Bastos e Rodrigo Delibera.

Aos amigos que conheci na UFRJ, principalmente: Laura Albuquerque, Eduardo Homem, Thaysa Godim, Martha Khouri, Marcelo Vale e Danielle Aragão.

À minha mãe querida, por entender o sacrifício da minha ausência, por ter sido guerreira ao me criar sozinha, por não me deixar desistir, pela educação dada, pelo apoio em todas as decisões que tomei e por todo amor, te amo para sempre.

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAs)

Renato Augusto Weiss Ramos

Agosto, 2009

Orientadoras: Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Eliana Mossé Alhadeff, D.Sc.

RESUMO

Atualmente, a quantidade de polímeros petroquímicos descartados na natureza é muito alta, comprometendo a capacidade instalada dos aterros sanitários. Como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm alcançado posição de destaque, uma vez que suas taxas de degradação são expressivamente menores e podem ser produzidos através de matérias-primas renováveis.

Os polihidroxicanoatos (PHAs) são biopolímeros sintetizados por vários microrganismos e armazenados na forma de reserva de energia e carbono. Sua produção se dá sob condições desfavoráveis de crescimento, como limitação de nitrogênio ou fósforo, e na presença de excesso de fonte de carbono. O poli(3-hidroxicaproatato) (P(3HB)) é o polímero mais estudado dentre os PHAs, possuindo características próximas às encontradas no polipropileno (PP). Embora os PHAs apresentem vantagens ambientais sobre os plásticos de origem petroquímica, a sua principal desvantagem é o alto custo de produção, principalmente relativo ao substrato, recuperação e extração do polímero.

Esta monografia tem como objetivo propor uma unidade produtora de biopolímeros com capacidade de 200 toneladas anuais, utilizando rejeitos da indústria sucro-alcooleira, e utilizando como microorganismo produtor a bactéria *Ralstonia eutropha*. O processo proposto foi dividido em duas fases sendo a primeira relativa ao processo fermentativo, e a segunda relativa ao processo de extração do biopolímero, ambas apresentadas na forma de fluxogramas e com o dimensionamento dos principais equipamentos do processo proposto.

O conjunto de informações obtidos neste trabalho é bastante relevante para uma possível competitividade dos biopolímeros no mercado de polímeros mundial, e para a iniciação de um mercado interno do mesmo, que ainda não existe.

INDICE

Introdução e Objetivos.....	8
Principais Biopolímeros.....	12
2.1 Introdução	12
2.2 Alguns Tipos de Biopolímeros	14
Polihidroxialcanoatos	17
3.1 Descrição dos Polihidroxialcanoatos.....	17
3.2 Características dos PHAs.....	20
3.3 Aplicações dos PHAs.....	22
3.4 Poli-(3hidroxibutirato) e Poli-(3hidroxibutirato-co-3hidroxivalerato)	23
3.5 Processos de Transformação dos PHAs	27
3.6 Biodegradação dos PHAs	29
Aspectos Mercadológicos da Produção dos PHAs	33
4.1 Mercado Nacional e Internacional	33
4.2 Fatores Impactantes do Custo de Produção de PHAs.....	34
4.2.1 Matéria-Prima.....	35
4.2.2 Microorganismos.....	35
4.2.2.1 <i>Ralstonia eutropha</i> (<i>Cupriavidus necator</i>).....	36
4.2.3 Extração e Recuperação.....	38
4.3 Estratégia para Baratear os Custos de Produção	40
Proposta de uma Unidade Produtora de PHAs	42
5.1 Análise do Processo	42
5.2 Cultivo e Indústria Produtora de Cana-de-Açúcar	44
5.3 Preparação do Meio de Cultura.....	46
5.3.1 Meio de Crescimento Celular	46
5.3.2 Meio de Acúmulo de Biopolímero	47

5.4	Fermentação.....	48
5.4.1	Fase de Crescimento Celular	49
5.4.2	Fase de Acúmulo de Biopolímero	50
5.5	Extração, Recuperação e Purificação.....	53
5.6	Unidade de Peletização.....	56
5.7	Dimensionamento dos Biorreatores	56
	Considerações Finais	58
	Referências Bibliográficas.....	60

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A degradação dos plásticos petroquímicos é extremamente baixa, podendo um plástico levar cerca de 450 anos para se degradar por completo, fato que pode ocasionar sérios problemas relativos à manutenção do equilíbrio ambiental. Na busca de soluções desejáveis, e como alternativas aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm alcançado posição de destaque, uma vez que suas taxas de degradação são expressivamente maiores, podendo um biopolímero ter sua estrutura completamente decomposta em poucos meses (CAMARGO, F. 2003).

Não só é atribuída à diminuição da poluição, a visibilidade dos polímeros biodegradáveis, mas também à prospecção de um colapso do mercado polimérico com o possível esgotamento das fontes de combustíveis fósseis. Portanto, para que substituam diretamente os polímeros convencionais, os novos materiais biodegradáveis devem reproduzir as propriedades desejáveis dos seus substituintes, além de serem produzidos a partir de substratos renováveis, como é o caso dos polihidroxicanoatos.

Polihidroxicanoatos (PHAs) são polímeros naturais sintetizados por vários microrganismos, por isto são considerados biopolímeros. Estes polímeros são armazenados na forma de reserva de energia e carbono, onde sua produção se dá sob condições desfavoráveis de crescimento, como limitação de nutrientes como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo, e na presença de excesso de fonte de carbono. Dentre os polihidroxicanoatos destaca-se o polihidroxicanoato de 3-hidroxi-butanato ou P(3HB), pois é atualmente o mais estudado na família dos PHAs, possuindo boas propriedades mecânicas, facilmente moldável e insolúvel, apresentando características próximas às encontradas no plástico petroquímico, polipropileno (PP) (RODRIGUES, R. 2005).

Sob condições apropriadas, os PHAs assim como os demais plásticos naturais, se degradam sob o ataque microbiano em

um curto espaço de tempo, principalmente pela atividade enzimática destes microrganismos. Entretanto, apenas os polihidroxicanoatos são polímeros de origem microbiana totalmente biodegradáveis, tendo o polihidroxibutirato o que representa a maior velocidade de degradação (RODA, D. et al., 2002).

A estrutura de um polímero natural depende do meio de crescimento e do microrganismo produtor, podendo ser planejada, de acordo com as condições de cultivo microbiano empregadas, para fornecer ao polímero as características que se deseja. Com boas propriedades, facilmente moldável e insolúvel, o P(3HB) se apresenta como um substituinte a altura dos plásticos petroquímicos (KIM, D. et al., 2000).

A biodegradabilidade e a possibilidade de substituição dos plásticos petroquímicos são os principais atrativos da classe dos PHAs, embora apresentem vantagens ambientais sobre os plásticos de origem petroquímica, sua principal desvantagem é o alto custo de produção, principalmente relativo ao substrato, e aos processos de recuperação e extração do polímero. Mas processos alternativos estão sendo estudados, na tentativa de redução dos custos e aumento da atratividade dos PHAs no mercado como a utilização de fontes residuais da Agroindústria e utilização de processos extrativos mais limpos, eficientes e baratos.

Diversos processos que tentam minimizar o alto custo de produção dos PHAs, por exemplo, se encontram na literatura, mas sem dúvidas, a alternativa de produção dos biopolímeros por rota biotecnológica se impõe à produção destes, por rota química, graças a um menor custo de produção em grande escala, despertando interesse tanto do ponto de vista econômico, como do ponto de vista da utilização de matérias primas renováveis. Sendo assim, o Brasil na escala dos países com potencial para a produção de PHAs, em especial o PHB, tem posição privilegiada com relação aos demais (NONATO, R. et al., 2001).

Ainda assim, faz-se necessárias estratégias de produção dos P(3HB), a fim de otimizar as etapas do processo, como elevar o conteúdo de biopolímero produzido e diminuir o custo total do processamento.

Sabendo que a utilização de substratos de baixo custo pode representar 40% de economia no processo de produção de P(3HB), a decisão sobre as matérias-primas deve ser feita junto a um estudo cuidadoso de mercado,

avaliando não só o rendimento de cada opção de matéria-prima e dispêndios com cada processo específico, mas também acompanhando a disponibilidade e os possíveis impactos sociais causados pela alta demanda do material renovável (KIM, D. et al., 2000).

Como o biopolímero é um produto intracelular, os métodos adotados para recuperação e purificação do P(3HB) contribuem significativamente para o desenvolvimento e economia global do processo (NONATO, R. et al., 2001). Deve-se também, propor um processo extrativo que torne a obtenção do biopolímero o menos poluente possível, para isto a seleção dos solventes na extração exige minúcia, equalizando os custos de recuperação e eficiência de extração com as questões ambientais.

A relevância desta monografia reside no fato de analisar a produção sustentável de um polímero natural, como os PHAs, respaldado no fato em que, no futuro, a substituição de plásticos sintéticos por bioplásticos possa ser expressiva e economicamente viável, não só com relação à questão ambiental, mas também, pela geração de novos empregos no campo e nas áreas tecnológicas especializadas.

Desta forma, pode-se obter menor dependência dos preços oscilantes do mercado mundial de petróleo. Além disso, a biodegradabilidade do biopolímero contribui, expressivamente, na redução do volume de resíduos sólidos que ficam acumulados em aterros.

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho é propor, de forma simplificada uma unidade industrial produtora de biopolímeros, lançando mão de estratégias que barateiem o custo de produção final, adequem o produto a situação econômica do país e que também estimule sua comercialização interna, avaliando todo o processo de obtenção no que se diz respeito, desde o tratamento da matéria-prima utilizada, até o processo de transformação. Ainda sim, dentro do escopo desta monografia, serão apontados alguns fatores que foquem não só na viabilidade técnica e econômica, mas também critérios e dados extras que podem

ser levados em consideração no projeto de uma indústria produtora de biopolímeros, dando a devida contribuição acadêmica para este estudo.

Esta monografia está estruturada em 7 Capítulos. O Capítulo 1 refere-se à introdução e ao objetivo deste trabalho já apresentados. O Capítulo 2 apresenta os principais biopolímeros. O Capítulo 3 refere-se exclusivamente aos polihidroxicanoatos. O Capítulo 4 refere-se aos aspectos mercadológicos da produção dos PHAs. No Capítulo 5 encontra-se uma proposta de uma unidade industrial produtora de biopolímeros. As considerações finais compõem o capítulo 6. As referências bibliográficas estão ordenadas no sétimo capítulo. E por fim, a memória de cálculo para o dimensionamento dos fermentadores é apresentada no anexo I.

CAPÍTULO II

PRINCIPAIS BIOPOLÍMEROS

2.1 Introdução

Até pouco tempo era importante desenvolver materiais cada vez mais duráveis para utilização diária no mercado, e dentre estes estavam os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido à suas propriedades, versatilidade de uso e preço. Os polímeros tornaram-se assim um dos materiais mais importantes na sociedade atual, por apresentarem-se em inúmeras formas e de uso indispensável para aplicação desde embalagens a bens duráveis. Porém, devido ao fato dos polímeros apresentarem resistência à degradação e possuírem ciclo de utilização curto, vem se fazendo necessário um cuidado maior com a disposição final e a reutilização dos mesmos.

Todos os polímeros petroquímicos são extremamente estáveis, e quando descartados, dificilmente entrarão de imediato em seus ciclos de degradação e provavelmente permanecerão intactos por bastante tempo (KIM, B. et al., 1994). Além disso, quantidades apreciáveis destes polímeros levam à formação de uma camada impermeabilizante que dificulta a circulação de líquidos e gases em aterros sanitários, estendendo ainda mais o tempo de decomposição do lixo (ALMEIDA, R. 2005).

Em 2007, foram produzidas 250 milhões de toneladas de plásticos petroquímicos em todo o mundo, de acordo com a Associação de Produtores Plastics Europe A produção nacional no mesmo ano foi de, aproximadamente, 4,1 milhões de

toneladas, sendo que metade deste total foi consumida pelo mercado interno e em seguida, quase toda, descartada (Brazilian Plastics, 2009).

O Brasil é o sétimo país em consumo de plásticos no mundo (KIM, B. et al., 2000). O consumo anual per capita de plásticos no Brasil é de cerca de 27 Kg, valor relativamente baixo em comparação aos 72 Kg do cidadão norte-americano, maior consumidor no mundo. Entretanto com a implantação de novos complexos petroquímicos no Brasil, estima-se que esse valor chegue a 50 Kg por habitante em 4 anos (Click Macaé, 2009).

Ao se pensar sobre o ciclo de utilização dos plásticos, observa-se que a vida de uma embalagem, por exemplo, é inúmeras vezes superior a do próprio produto que nela está contido, principalmente no que se refere aos produtos alimentícios. Além do que, 40% da produção de artefatos poliméricos é destinada à produção de embalagens (GUINÉ, R. 1997).

Dados estatísticos mostram que, no Brasil, são despejados de 240 a 300 mil toneladas diárias de resíduos urbanos (RSU) no meio ambiente, dos quais, cerca de 19% são plásticos (Jornal do Plástico, 2009). Atualmente, o plástico representa em torno de 15% a 20% da composição do lixo urbano brasileiro, cerca de, 2,1 milhões de toneladas anuais de plástico são consumidas, das quais 450 mil toneladas são despejadas nos aterros sanitários. Sendo que deste valor nem 20% é reciclado (Revista Plástico Moderno, 2009).

Medidas devem ser usadas para a redução do volume de resíduos poliméricos gerados, diminuindo assim os danos ambientais causados por plásticos petroquímicos. Algumas alternativas para a redução destes danos podem ser citadas, como: a reciclagem, incineração, incorporação de aditivos a plásticos tradicionais e obtenção de termoplásticos que se degradem mais facilmente, e até completamente, como é o caso dos plásticos naturais (passíveis de rápida decomposição por microrganismos) (RODRIGUES, R. 2005)

2.2 Alguns Tipos de Biopolímeros

Biopolímeros, ou polímeros naturais, são moléculas de grande, massa molecular encontradas na natureza. São em sua grande maioria de origem orgânica, tendo feito parte da estrutura de algum ser vivo, quer seja uma planta, bactéria ou animais superiores. Estes polímeros naturais, por sua vez, podem ser divididos em 4 categorias (RODRIGUES, R. 2005; FIORESE, M. L. 2008):

- **Polissacarídeos**

São formados basicamente por unidades de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade). Os principais polissacarídeos são a celulose, e o amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos como quitosana, quitinas e xantanas (FIORESE, M. L. 2008):

- **Ácidos Algínicos**

São ácidos formados a partir de monômeros de ácido manurônico e gulurônico, solúveis em água e insolúveis na presença de cátions, como cálcio, berílio, alumínio e ferro. Formam géis que podem servir para liberação controlada de drogas em sistemas vivos, para encapsulamento de herbicidas, microrganismos e células (FIORESE, M. L. 2008):

- **Ácidos Algínicos Polipeptídeos Naturais**

Os ácidos algínicos polipeptídeos naturais são polímeros biodegradáveis, consistindo de proteínas do tipo animal, com grande aplicação industrial, farmacêutica e biomédica, empregados como coberturas e microencapsulação de drogas e no preparo de hidrogéis (FIORESE, M. L. 2008):

- **Poliésteres Bacterianos**

Estes poliésteres naturais são produzidos por microorganismos selvagens ou bactérias geneticamente modificadas, como materiais de reserva intracelular, e têm sido alvo de muita atenção para aplicações comerciais, como polímeros biodegradáveis, vantajosamente produzidos por fontes renováveis. Os mais conhecidos são da família dos polihidroxicanoatos (PHAs), principalmente o poli(3-hidroxiбутирато) (P(3HB)) e o poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) (P(3HB-co-3HV)). No Brasil e em toda a América Latina a empresa pioneira a produzir o P(3HB) e o P(3HB-co-3HV) é a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo) (FIORESE, M. L. 2008):

A Figura 2.1 mostra a estrutura química dos principais polímeros naturais da classe dos PHAs

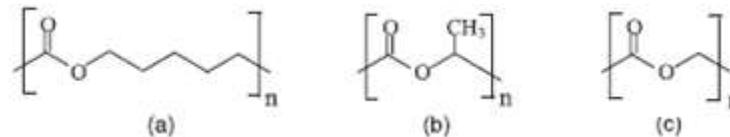


Figura 2.1 - Estrutura química dos PHAs: a) polihidroxiбутирато); b) polihidroxiуалерато) e, c) polihidroxiбутирато-co-уалерато.

Fonte : (FIORESE, M. L. apud, Crank et al., PRO-Bip,2008).

Na Tabela 2.1 é possível visualizar o potencial de substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis (FIORESE, M. L. 2008). E pode ser verificado que nas classes dos Poliésteres bacterianos, a família dos Polihidroxicanoatos é a de maior aplicação e domínio tecnológico.

Tabela 2.1 - Potencial de substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis.

Materiais	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS	PMMA	PA	PET		PC
Polímeros de amido	-	+	+	+	+	-	-	-		-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+		-
PTT	-	-	-	+	-	-	++	++		+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++		+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-		-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+		-

++ Substituição Completa

+ Substituição Parcial

- Não Substituível

PVC: poli(cloreto de vinila)

HDPE: polietileno de alta densidade

LDPE: polietileno de baixa densidade

PBT: poli (tereftalato de butileno)

PP: polipropileno

PS: poliestireno

PMMA: poli(metacrilato de metila)

PA: poliamida

PET: poli(tereftalado de etileno)

PC: policarbonato

PTT: poli(tereftalato de trimetileno)

Fonte : (FIORESE, M. L. apud, Crank et al., PRO-Bip,2008).

CAPÍTULO III

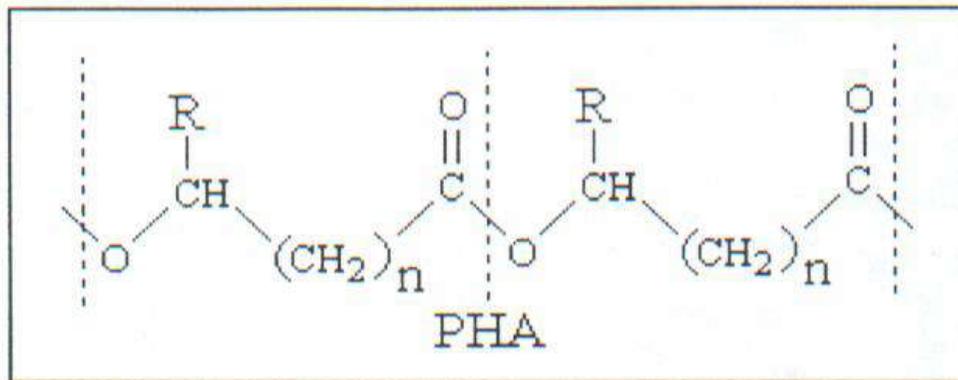
POLIHIDROXIALCANOATOS

3.1 Descrição dos Polihidroxicanoatos

Os polihidroxicanoatos são poliésteres biodegradáveis sintetizados com função de reserva de uma gama de bactérias Gram negativas e Gram positivas pertencentes aos mais diferentes gêneros. Industrialmente as culturas mais utilizadas na produção de PHAs incluem a *Azotobacter vinelandii*, *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus* e diversas espécies de *Pseudomonas*. (KIM, B. et al., 1994).

Com relação às suas propriedades físicas, os PHAs são materiais com características termoplásticas ou elastoméricas, biodegradáveis e biocompatíveis, cuja estrutura básica comum a todas as espécies é mostrada na Figura 3.1. O radical R determina a identidade da unidade monomérica e, em adição à informação de n (número de unidades monoméricas, que pode variar de 600 a 35000), influenciam nas propriedades físicas do biopolímero. Existem catalogadas mais de 300 tipos de bactérias produtoras de PHAs, e aproximadamente 125 unidades monoméricas distintas. O primeiro PHA a ser descoberto foi o P(3HB) em 1926 e que despertou interesse dos pesquisadores, uma vez que logo depois da sua descoberta foi provado que no processo de incineração, este apresentava concentração nula de compostos tóxicos (POIRIER, C. et al., 1995).

Levando em consideração o comprimento das cadeias carbônicas de suas unidades monoméricas, os PHAs são classificados em dois grupos: PHAs constituídos por unidades de ácidos hidroxialcanóicos de cadeia com até 5 átomos de carbono (PHA_{SCL}), e os PHAs constituídos por unidades de cadeia média (PHA_{MCL}), apresentando de 6 a 14 átomos de carbono na cadeia e os de cadeia longa com mais de 15 átomos de carbono (PHA_{LCL}) (STEINBÜCHEL, A. et al., 1992).



Quando R = hidrogênio tem-se o Poli(3-hidroxipropionato); quando R = metil tem-se o Poli(3-hidroxiacetato); quando R = etil tem-se o Poli(3-hidroxiacetato); quando R = propil tem-se o Poli(3-hidroxiacetato); quando R = pentil tem-se o Poli(3-hidroxiacetato) e; quando R = nonil tem-se o Poli(3-hidroxiacetato).

Figura 3.1 - Estrutura Geral dos PHAs. (POIRIER, C. et al., 1995)

Estes biopolímeros são geralmente sintetizados como reserva de carbono e energia, quando o microrganismo detecta no meio alguma condição adversa ao seu crescimento. Estas condições podem estar associadas à limitação de nutrientes ou fatores de crescimento (como N, P, S, O₂, K e Mg), na presença de um excesso de fonte de carbono, ou a limitações físicas, como temperatura não ideal para o crescimento.

Os PHAs podem ser produzidos por uma grande variedade de microrganismos procarióticos, sendo acumulados na forma de grânulos no citoplasma celular como é apresentado na Figura 3.2 (FIORESE, M. L. 2008).

O acúmulo de PHAs nas células, quando cultivadas sob condições controladas, é variável, podendo representar de 30 a 90% de sua massa seca. Porém, em condições otimizadas de cultivo, ou com uso de engenharia genética, pode-se atingir acúmulos acima de 90% da massa bacteriana (Revista Plástico Moderno, 2009; Brazilian Plastics, 2009). Essas condições ótimas são controladas por parâmetros como: temperatura, pressão, suplementação nutricional, fonte de matéria-prima, limitação nutricional, taxa de aeração, tempo de processo, entre outros.

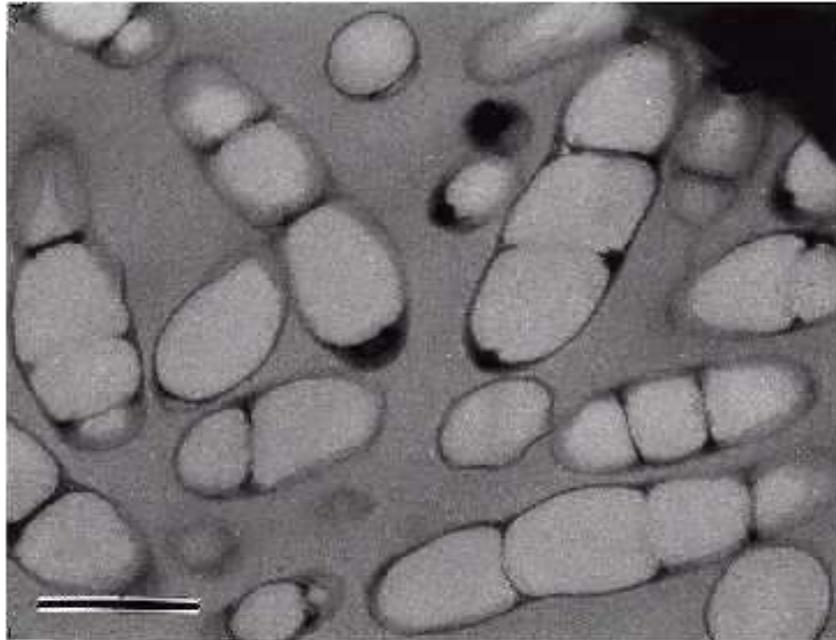


Figura 3.2 – Acúmulo de Biopolímeros no interior de microorganismos (PHB acumulado por *Ralstonia eutropha*)
(FIORESE, M. L. 2008).

3.2 Características dos PHAs

Os PHAs compartilham diferentes propriedades, de acordo com sua composição monomérica. Eles são substâncias lipofílicas, e dentro da célula encontram-se como inclusões insolúveis. Exibem grau de polimerização de até 35.000 unidades, confirmado pelas altas massas molares. Com o aumento no comprimento da cadeia (aumento do número de unidades monoméricas), ou aumento no número de comonômeros em um copolímero, aumenta a elasticidade do polímero.

Em trabalhos relacionados à produção de PHAs duas características físicas são apontadas com frequência: massa molecular e propriedades térmicas.

A massa molecular é um parâmetro de suma importância para a adequação comercial do biopolímero.

As propriedades térmicas (temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g)), assim como a cristalinidade e tempo de cristalização definem algumas das propriedades mecânicas do polímero, principalmente o tempo de processamento térmico dos mesmos. (RODRIGUES, R. 2005)

As propriedades mecânicas dos PHAs variam fortemente dentro da família, que dependendo da composição e conformação das unidades monoméricas, podem variar desde um polímero com característica fortemente cristalina, a um material elástico. A Tabela 3.1 mostra a comparação das propriedades físicas entre alguns PHAs e um plástico petroquímico, o polipropileno (PP).

Tabela 3.1 - Comparação entre as Propriedades Físicas e Térmicas dos Vários PHAs e do Polipropileno.

Propriedades	P(3HB)	P(HB-HV) ^b	PHO ^c	Polipropileno
Ponto de fusão (°C)	175	145	61	176
Cristalinidade (%)	80	40	30	70
Tensão de cisalhamento (Mpa)	40	32	10	38
Resistência à Ruptura (%)	6	-	300	400

Dados adaptados da referência (RODRIGUES, R., 2005).

P(HB-HV) copolímero contendo 20 mol % C₅ e 80 mol % C₄ monômeros.

PHO copolímero contendo 4 mol % C₁₀, 86 mol % C₈ e 10 mol % C₆ monômeros.

No grupo dos PHAs, os mais comuns têm propriedades semicristalinas. O grau de cristalinidade, como já foi citado anteriormente, depende da composição do polímero: sendo 60-80% para o P(3HB) e decrescendo para 30-40% para o copolímero cujo conteúdo, em unidades de hidroxivalerato (HV), é de 30% (mol/mol). As propriedades mecânicas do P(3HB), incluindo Módulo de Young e tensão de cisalhamento, são similares às do polipropileno (PP). O P(3HB) possui resistência à radiação UV superior ao polipropileno e excelente impermeabilidade ao oxigênio (RODRIGUES, R. 2005).

3.3 Aplicações dos PHAs

Existe uma larga escala de aplicações para os PHAs. Em 1990, foi lançado um xampu com embalagem em (P(3HB-co-3HV)), este seria a primeira apresentação de um produto comercializado com um biopolímero, de uma empresa alemã de cosméticos. Desde então, diversas aplicações em pequena escala têm sido desenvolvidas para P(3HB) ou (P(3HB)-co-3HV)) (FIORESE, M. 2008)

Os PHAs são considerados de grande interesse industrial, como plásticos biodegradáveis e/ou biocompatíveis, para diversas áreas de aplicação (LEE, S.Y. 1996).

Na indústria, inúmeras são as aplicações dos plásticos naturais, tais como: transportadores biodegradáveis, para liberação controlada de fertilizantes, fungicidas, herbicidas e inseticidas; redes de pesca; embalagens para alimentos, frascos, filmes, recipientes, garrafas e sacolas; emulsificantes; borrachas biodegradáveis; itens de higiene descartáveis, como fraldas e barbeadores; matéria prima para a produção de tintas e adesivos. A Figura 3.3 apresenta alguns produtos feitos à base de PHAs, como embalagens, utensílios de higiene pessoal.



Figura 3.3 - Produtos feitos a base de PHAs (POIRIER, C. et al., 1995).

3.4 Poli-(3hidroxibutirato) e Poli-(3hidroxibutirato-co-3hidroxivalerato)

Dentre os PHAs o poli(3-hidroxibutirato), P(3HB), constituído por monômeros de 3-hidroxibutirato, é o biopolímero com as propriedades químicas e mecânicas mais bem caracterizadas. Além de também ser encontrado com a maior concentração no acúmulo de biopolímeros por bactérias (MADIGAN, M. et al., 2000).

O P(3HB) tem propriedades termoplásticas e é altamente cristalino, rígido e quebradiço, podendo por estas propriedades substituir diretamente o poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) não-plastificado e o polipropileno (PP). Devido à semelhança entre as propriedades físicas tais como, temperatura de transição vítrea ponto de fusão e grau de cristalinidade, o P(3HB) é

freqüentemente apontado como um possível substituinte direto do PP. Mas vale frisar que a fragilidade e a baixa processabilidade do P(3HB) limitam sua aplicabilidade, o que ainda é dificultado pelo fato de apresentar uma forte tendência ao envelhecimento, manifestado pelo aparecimento de trincas no interior de seus cristais, e possuir uma grande suscetibilidade à degradação térmica o que limita suas aplicações (Dias, M. L. 2001).

O uso e a aceitação do PHB, ainda apresentam algumas limitações que impedem que a sua aplicação seja amplamente difundida, em função das suas características físicas e químicas, que muitas vezes não alcançam determinadas propriedades requeridas. Com isto, algumas alternativas como modificações composicionais do plástico podem ser adotadas, permitindo assim que o produto final processado seja utilizável na fabricação de artefatos poliméricos das mais diversas aplicações, sem incorrer em prejuízos ambientais e processuais.

São várias as possibilidades de formação de copolímeros do PHB, sendo os mais comuns o PHBCL (unidades monoméricas de poli-hidroxibutirato e de poli-hidroxicaprolactama em qualquer proporção) e o PHBV (unidades monoméricas de poli-hidroxibutirato e de poli-hidroxivalerato em qualquer proporção) (Patente - PI-0600783-0, 2007).

O processo de produção deste copolímero é similar ao processo de obtenção do PHB, com a diferença da necessidade de se ter um precursor de monômeros de hidroxivalerato, qualquer no meio fermentativo. Produzindo um polímero bacteriano semicristalino cuja concentração de PHV no copolímero é controlada pela quantidade de ácido adicionado ao meio (Patente - PI-0600783-0, 2007).

As principais características afetadas com a formação do copolímero são o tempo de degradação (que pode ser de algumas semanas a vários anos), massa molar, grau de cristalinidade e área superficial. A composição do polímero, ou seja, a relação PHB/PHV influencia no ponto de fusão (podendo variar entre 120 e 170 °C) e características de ductilidade e flexibilidade (que melhoram com o aumento da quantidade de PHV). Em geral se observa modificações significativas em parâmetros como alongação, módulo de elasticidade em tração e resistência ao impacto (Patente - PI-0600783-0, 2007).

A estrutura básica do PHBV é apresentada na Figura 3.4.

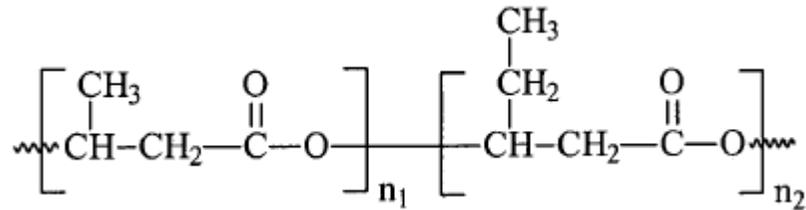


Figura 3.4 – Estrutura básica do Copolímero poli(hidróxibutirato-co-hidroxivalerato).

Fonte : (RODRIGUES, R. 2005)

A Tabela 3.2 apresenta dados físico-químicos do P(3HB) e alguns de seus copolímeros, como o P(3HB-co-3HV).

Tabela 3.2 - Dados Físico-Químicos do P(3HB) e alguns de seus copolímeros.

Polímero	Temperatura de fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Tensão de cisalhamento (MPa)	Resistência à ruptura (%)
P(3HB)	179	3,5	40	5
P(3HB-co-3HV)				
3 mol% 3HV	170	2,9	38	-
9 mol% 3HV	162	1,9	37	-
14 mol% 3HV	150	1,5	35	-
20 mol% 3HV	145	1,2	32	-
25 mol% 3HV	137	0,7	30	-
P(4HB)	53	149	104	1000
P(3HHx-co-3HO)*	61	-	10	300
Polipropileno	170	1,7	34,5	400
Polietileno-tereftaleno	262	2,2	56	7300
Poliestireno	110	3,1	50	-

*Poli(3-hidroxihexanoato-co-3-hidroxiocetanoato)

Fonte: (RODRIGUES, R. 2005)

Como se pode verificar na Tabela 3.2, o copolímero de P(3HB) tem melhores propriedades mecânicas, sendo mais flexível e com maior resistência à ruptura de acordo com o módulo de Young, na medida em que se aumenta a fração de 3HV. Além disso, o decréscimo da temperatura de fusão com o aumento da fração de 3HV, sem afetar a temperatura de degradação do copolímero, permite melhorias em seu processamento térmico (Patente – PI 9103116 A, 1993).

Com as informações mostradas conclui-se que as propriedades mecânicas do copolímero P(3HB-co-3HV) podem ser controladas pelo ajuste da quantidade de 3HV ao longo do processo fermentativo. A biossíntese do P(3HB-co-3HV) ocorre com a adição de substratos, chamados precursores de unidades 3HV, como é o caso dos ácidos, propiônico, valérico e pentanóico (RODRIGUES, R. 2005).

3.5 Processos de Transformação dos PHAs

Para que um artefato polimérico possa ser produzido é necessário que após o processo de produção, o polímero na forma de grãos seja enviado para as indústrias transformadoras, ou unidades transformadoras dentro da própria indústria produtora, caso a mesma participe de todas as etapas até a produção do artefato. A etapa de transformação do polímero pode ser feita através de vários processos, dentre os quais se destacam: a extrusão, injeção, termoformagem, sopro, calandragem e moldagem por compressão polímero (Dados de aula da disciplina Introdução ao Processamento de Polímeros, 2007).

Na implantação de uma unidade industrial deve-se atentar ao fato de que um polímero, que tenha flexibilidade de uso, deva ter *grades*, isto é, diferentes características para serem utilizados em diferentes processos de transformação.

Cada empresa de transformação necessita de polímeros com características e propriedades mecânicas e óticas específicas para a utilização em seus processos de transformação. Uma propriedade que define a possibilidade do uso de um polímero em determinado processo de transformação é o MFI – Índice de Fluidez, que mede a característica fluida de um polímero (Dados de aula da disciplina Introdução ao Processamento de Polímeros, 2007).

Desta forma, para que a empresa produtora do polímero tenha versatilidade e consiga abranger um maior número de clientes com necessidades específicas, é necessária a produção de *grades* do produto final, isto é, variações composicionais do polímero, a fim de diversificar as características e propriedades mecânicas do mesmo.

No caso específico deste trabalho, onde se propõe a instalação de uma unidade industrial produtora do copolímero poli(3hidroxialcanoato-co-3hidroxivalerato), a variação das proporções entre os monômeros HB (hidroxibutirato) e HV (hidroxivalerato) é o que possibilitará a produção de diferentes *grades*.

A PHB Industrial, única produtora nacional de PHB e seu copolímero P(3HB-co-3HV), denominado comercialmente de Biocycle, dispõe de uma variedade de 8 *grades* do copolímero (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Grades do copolímero BIOCYCLE, (P(3HB-co-HV))

Polímero	Índice de Fluidez (g/10 min) *	Aplicação
B1000	10 a 12	Extrusão e Injeção
B2000	12 a 25	Extrusão e Injeção
B1170-1	15 a 25	Extrusão e Injeção
B1170-4	15 a 25	Extrusão e Injeção
B18BC-1	40 a 60	Extrusão, Injeção e Termoformagem
B2400-5	15 a 25	Extrusão, Injeção e Extrusão de Fibras
B1700-1	15 a 25	Extrusão e Injeção
B189C-1	40 a 60	Extrusão, Injeção e Termoformagem

* 190oC/2.16kg

Fonte: (Biocycle (PHB Industrial), 2009)

Observa-se que são maiores as demandas de mercado de PHB e P(HB-HV) submetidos à transformação por injeção e extrusão. Nota-se ainda que nenhum dos polímeros oferecidos têm aplicação para processo de transformação por sopro, uma vez que o PHB não possui densidade muito elevada além de não possuir como característica física, grande resistência (Revista Plástico Moderno, 2008).

Devido à baixa resistência mecânica do PHB e seus copolímeros, este não é aplicado na substituição do PET, poli(tereftalato de etileno), por exemplo. Uma vez que o PET possui alto índice de fluidez, além de manter boas propriedades ópticas, cujos artefatos são indicados para injeção e sopro de peças que requerem transparência (Revista Plástico Moderno, 2009).

3.6 Biodegradação dos PHAs

A biodegradação é um processo catabólico que consiste na transformação dos sistemas poliméricos pela ação direta de microrganismos, tais como fungos e bactérias. Quanto mais facilmente um polímero é biodegradado em ambientes naturais, maior sua atratividade comercial, e essa atratividade é definida pela atividade enzimática dos microrganismos presentes no ambiente na qual esses polímeros são despejados (SUDESH, K. et al., 2000).

De forma geral os PHAs podem ser degradados de forma intracelular por meio de enzimas chamadas despolimerases intracelulares, como extracelular. No entanto, no caso específico dos P(3HB)s, a taxa de degradação intracelular do polímero chega a ser 10 vezes menor do que sua taxa de geração (SUDESH, K. et al., 2000).

Vários são os fatores que afetam a velocidade de biodegradação dos PHAs, no ambiente na qual são despejados como pH, temperatura, umidade, quantidade de nutrientes, população microbiana, etc. Os PHAs são degradados tanto em sistemas aeróbios quanto anaeróbios. A degradação ocorre mais rapidamente em despejos anaeróbicos e mais lentamente no mar. Durante o processo de degradação não ocorre a produção de intermediários tóxicos (RODRIGUES, R. 2005; Patente – PI 0600783-0, 2007; Patente – US2007/0161096 A1, 2007).

O tempo de degradação biológica de um biofilme de 1 mm de espessura de P(3HB) varia de acordo com o ambiente na qual o mesmo é degradado. A degradação leva aproximadamente 350 semanas para a total degradação do biopolímero submerso em água do mar, cerca de 60 semanas em ambientes aeróbios e menos de 2 meses em ambientes anaeróbios (LUZIER, W. D. 1992).

A Figura 3.5 apresenta o ciclo de vida completo de um biopolímero, expondo desde a sua produção até sua degradação.

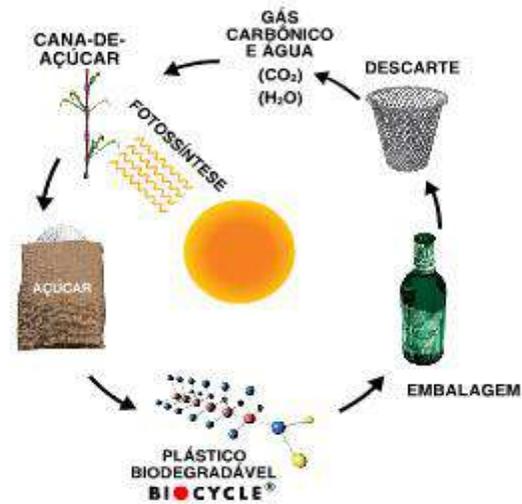


Figura 3.5 - Ciclo da biodegradação de um biopolímero biodegradável obtido através de um substrato renovável.

Fonte: (Biocycle (PHB Industrial), 2009)

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram, régua de poli(3-hidroxiбутирато) cujo nome comercial é Biopol, em processo de biodegradação e corpos de provas submetidos à biodegradação em ambiente séptico após 6 semanas de degradação.



Figura 3.6 - Régua produzida a partir de P(3HB) em processo de biodegradação.

Fonte: (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2009)



Figura 3.7 - Corpo de prova produzido com P(3HB) em decomposição em fossa séptica.

Fonte: (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2009)

A biodegradabilidade é a característica mais atraente em plásticos como o P(3HB), por outro lado o alto custo ainda é o fator mais inibitório à produção destes biopolímeros quando comparado ao custo dos polímeros de origem petroquímica. Estes custos tornam os PHAs mais do que cinco vezes mais caros que os polímeros petroquímicos, como polietileno e polipropileno, cujo preço, por quilo, varia entre US\$ 1,40 e US\$ 1,72 (FIORESE, M. L. 2008). Grandes esforços têm sido feitos para reduzir o custo final dos

PHAs, estes vão desde a seleção de cepas bacterianas cada vez melhores até a utilização de processos de cultivo e de recuperação mais eficientes (FIORESE, M. L. 2008).

CAPÍTULO IV

ASPECTOS MERCADOLÓGICOS DA PRODUÇÃO DOS PHAS

4.1 Mercado Nacional e Internacional

Quanto à produção dos PHAs no Brasil, pode-se considerar que não há ainda concorrentes para a única produtora deste plástico. A PHB Industrial localizada na cidade de Serrana no Estado de São Paulo é a responsável pela produção nacional de P(3HB) e P(3HB-co-3HV). Com uma planta piloto instalada com capacidade de produção de 60 ton/ano, cujo processo industrial utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima.

Atualmente toda a produção nacional destina-se à exportação. O desenvolvimento de aplicações baseados no P(3HB), assim como o potencial de aplicação para o mercado interno são pequenos, sendo limitados a nichos específicos.

Para países como o Brasil, com diversidade em fontes naturais para a produção de plásticos biodegradáveis, o mercado é promissor, ainda mais no caso atual onde já existem vínculos comerciais com países cuja fiscalização da destinação final dos resíduos industriais é severa. (Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2009)

Em boa parte das universidades brasileiras já se observam várias linhas de pesquisa com plásticos naturais, sobretudo o PHB, o que pode colocar o Brasil a frente de grandes potências e deter mercado e tecnologia na área dos Biopolímeros da classe dos PHAs.

No mundo tem-se conhecimento de pouquíssimas indústrias produtoras de P(3HB), uma delas na China e outra nos Estados Unidos, no entanto em ambos os casos as tecnologias de produção são diferentes às usadas na produção nacional.

Para o Brasil os principais mercados para os plásticos biodegradáveis são Estados Unidos, Europa (principalmente Alemanha) e Ásia (principalmente o Japão). Já se exporta muito da produção nacional para empresas como, Fraunhofer Institute, na Alemanha, e a empresa norte-americana Metabolix.

4.2 Fatores Impactantes do Custo de Produção de PHAs

Vários são os fatores que podem impactar nos custos de produção dos PHAs. Esses fatores se bem controlados podem tornar os PHAs competitivos no mercado dos polímeros. Alguns destes fatores são apresentados a seguir.

4.2.1 Matéria-Prima

Do ponto de vista econômico, os dispêndios relativos ao substrato contribuem significativamente para o custo total do processo, podendo ser responsáveis por até 40% do custo total de produção de biopolímero (KIM, B. S. 2000). Fontes alternativas de baixo custo como melaços de cana e outros compostos podem ser utilizados como matéria prima na produção de biopolímeros. Mas no que se diz respeito aos processos em larga escala é necessário escolher um substrato que seja ofertado constantemente e que suas propriedades composicionais não variem muito ao longo das épocas do ano.

4.2.2 Microorganismos

Além da seleção do substrato, a seleção do microrganismo tem influência muito expressiva no custo total de produção dos PHAs. Mesmo existindo cerca de 300 microrganismos produtores de PHAs, uma pequena parte deles é capaz de produzir o plástico em escala industrial de forma satisfatória. Entretanto é necessário alcançar uma velocidade específica de crescimento mínima para que a reação se dê em tempo razoável, além de elevadas concentrações de PHAs relativas a um alto fator de conversão entre substrato e polímero (pelo menos 60% de sua massa celular seca convertida) (STEINBÜCHEL, A. et al., 1992; MADIGAN, M. et al., 2000)

Existem duas possibilidades distintas de síntese das cadeias carbônicas dos biopolímeros por vias metabólicas dos microorganismos. A primeira diz respeito à relação ao comprimento da cadeia carbônica do monômero inserido. Assim, bactérias como *R. eutropha* e *Rhodococcus* sp. são capazes de sintetizar polímeros com unidades monoméricas de cadeia curta (normalmente de 3 a 5 e pouquíssimas vezes, 6 carbonos). Por outro lado, *Pseudomonas aeruginosa* e *Pseudomonas oleovorans* são capazes de sintetizar polímeros cujas unidades tenham tamanho médio (6 a 12 carbonos). A outra possibilidade diz respeito à capacidade de sintetizar polímeros contento monômeros iguais ou diferentes de 3HB, sem que haja necessidade de serem supridas com um precursor. Assim, *P. aeruginosa* e *Rhodococcus* sp. têm a capacidade de sintetizar monômeros diferentes de 3-

HB e os inserir em seus respectivos biopolímeros, a partir de substratos que não estão relacionados estruturalmente ao monômero inserido (FIORESE, M. L. 2008).

Industrialmente as bactérias que apresentam maior aplicabilidade são *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii*, além de algumas espécies de metilotróficos e alguns microrganismos recombinantes como *Ralstonia eutropha* recombinante, *Escherichia coli* recombinante e *Klebsiella aerogenes* recombinante, essencialmente pela gama de substratos que estas podem utilizar (LEE, S.Y. 1996).

Para este trabalho, optou-se pela utilização da bactéria *Ralstonia eutropha*, devido a sua capacidade de armazenar altas taxas de biopolímero, utilizando fontes de carbono distintas.

4.2.2.1 *Ralstonia eutropha* (*Cupriavidus necator*)

Ralstonia eutropha, anteriormente *Hydrogenomonas eutropha* e depois *Alcaligenes eutrophus*, é um microrganismo procariótico, quimiolitotrófico facultativo, gram-negativo, encontrado naturalmente no solo e na água (RODRIGUES, R. 2005).

Ralstonia eutropha é capaz de utilizar vários compostos orgânicos como fonte de carbono, como glicose (no caso da espécie mutante do microrganismo), frutose, acetato, propionato, lactato, gluconato, succinato, benzoato, fenol, entre outros. Sua temperatura ótima de crescimento dá-se em torno dos 30°C. O pH da cultura de *Ralstonia eutropha* decresce de forma geral, devido à produção de subprodutos no ciclo de Krebs. Para o caso específico do P(3HB), o pH ótimo para o crescimento e produção do biopolímero é de 6,9, sendo que em pH 5,4 ocorre inibição do crescimento celular (RODRIGUES, R. 2005).

As condições de processo impostas para a produção do P(3HB) são idênticas as do seu copolímero P(3HB-co-3HV), porém é necessária a adição de substratos que auxiliem na produção de unidades de 3HV, os chamados precursores. São eles, ácido valérico, ácido pentanóico e ácido propiônico. A distribuição das unidades de 3HB e 3HV dá-se de forma aleatória, porém em geral, é possível chegar a porcentagens de 3HB e 3HV muito próximas se mantidas as condições de processo em bateladas diferentes. Resultando em biopolímeros com propriedades e características semelhantes (RODRIGUES, R. 2005).

Para o devido crescimento celular da *Ralstonia eutropha* precedido de acúmulo do biopolímero, deve necessariamente ocorrer limitação de algum nutriente essencial para o crescimento populacional do microorganismo. Para o processo produtivo foram considerados os possíveis problemas no uso de limitação de alguns nutrientes na formulação do meio, assim como a estratégia de fornecimento destes.

A importância dos elementos N, Mg e P (nitrogênio, magnésio e fósforo respectivamente) no metabolismo de crescimento microbiano está indicada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Importância de alguns nutrientes como limitantes da produção de P(3HB) e P(3HB-co-3HV) por *Ralstonia eutropha*

NUTRIENTE	IMPORTÂNCIAS
N	O nitrogênio é desejável para a manutenção da atividade anabólica e acúmulo do polímero. A completa deficiência leva a perda considerável da atividade microbiana, já a alimentação excessiva leva à degradação do polímero acumulado e diminui a síntese do mesmo.
P	O fósforo é um componente vital para muitas estruturas celulares como ácidos nucléicos, fosfolípidos e proteínas, pode interferir no crescimento celular.
Mg	O magnésio mantém a integridade dos Ribossomos; participa do mecanismo de permeabilização das membranas celulares e; é co-fator em diversas reações enzimáticas. Pode interferir na fase de crescimento celular.

Fonte: (RODRIGUES, R. 2005; Patente – PI 0600783-0, 2007)

A condução do bioprocesso com limitações de fósforo e magnésio acima citados pode levar a um baixo rendimento em células. O Nitrogênio aparece como elemento regulador dos metabolismos de síntese e de degradação do biopolímero que é formado e acumulado pela célula como reserva nutricional (Patente - PI-0600783-0, 2007).

4.2.3 Extração e Recuperação

O custo dos processos de extração e recuperação é responsável direto pelo valor final do produto. As variáveis mais importantes na etapa extrativa são sem dúvidas, o teor de PHA acumulado na biomassa, o percentual recuperado no processo de recuperação do polímero e o processo de separação empregado (Patente US2007/0161096 A1, 2007).

Existem vários processos de recuperação de PHAs, mas industrialmente deve-se utilizar um método eficiente que seja adequado ao microrganismo empregado para que se obtenha produção técnica e economicamente viável, uma vez que este processo pode representar metade do custo de todo o processo de produção do PHA (Patente US2007/0161096 A1, 2007).

PHAs podem ser separados por processos convencionais como centrifugação, filtração ou floculação-centrifugação, mas mesmo no fim da etapa de separação o polímero ainda não se encontra disponível, já que sua formação ocorre intracelularmente. O próximo passo é o rompimento das células para a recuperação do polímero.

Existem vários processos para recuperação dos PHAs, grande parte dos encontrados na literatura são destinados à extração do polímero produzido por *R. eutropha*, e em sua maioria utiliza solventes orgânicos como clorofórmio, clorometanos e dicloroetano em grandes quantidades graças a alta viscosidade das soluções de PHA. Entretanto a utilização de solventes organoclorados pode significar um aumento no custo total do processo, uma vez que a tecnologia empregada utiliza substâncias altamente poluentes, caras e que necessitam ser minuciosamente tratadas para que sejam admitidas novamente ao processo de extração (RODRIGUES, R. 2005).

Vale salientar que em muitos processos de extração com solventes orgânicos é necessário pelo menos o uso conjugado de dois solventes, em geral um para a solubilização do polímero e outro para a precipitação.

São inúmeros os estudos de processos de extração de PHAs, sobretudo do P(3HB) e P(3HB-co-3HV). Os extratantes utilizados são normalmente: solventes orgânicos, enzimas, soluções alcalinas, alcoóis, agentes surfactantes, hipoclorito de sódio, ésteres ácidos carbônicos cíclicos, etc (Patente US2007/0161096 A1, 2007).

Hoje em dia a utilização de solvente halogenados e organo-clorados, é proibitiva, principalmente no que diz respeito ao meio-ambiente. O uso de enzima embora seja ambientalmente sustentável e eficiente, tem alto custo, diminuindo ainda mais a competitividade do biopolímero frente aos polímeros petroquímicos.

Alguns estudos e patentes, como as patentes US 1998/6043063, US 2000/6087471 e WO-98/46783, apresentam uma lista enorme de solventes não halogenados com potencial de aplicação industrial, porém muitos são de difícil manuseio, alta toxicidade, elevado custo e principalmente, o longo período do processo extrativo, o que torna o processo industrialmente inviável (Patente US2007/0161096 A1, 2007).

Em muitos processos, a massa celular onde o polímero está contido, tem que ser submetida a processos de secagem ou liofilização para, somente depois, ser extraído o polímero, encarecendo ainda mais o processo. Além do mais, a maioria dos solventes utilizados para precipitar o polímero, como o P(3HB), é prejudicial à saúde e seu manuseio é arriscado, uma vez que estes oferecem altos riscos de explosão (RODRIGUES, R. 2005; Patente - US2007/0161096 A1, 2007).

Para este trabalho, foi selecionado o processo extrativo oferecido pela patente PI 03036230-9 /US 2007/0161096 A1. Onde é proposto um solvente não agressivo ao meio ambiente, o óleo fúsel (subproduto da fermentação do etanol, que contém uma composição variável de álcool isoamílico e álcool n-pentílico).

Este processo de extração ainda garante rápida solubilização e separação das fases solvente-polímero sem alterar as propriedades físicas e mecânicas do polihidroxibutirato e seus copolímeros (Patente US2007/0161096 A1, 2007).

As justificativas cabíveis para a utilização industrial deste processo pode ser exposta como segue (Patente US2007/0161096 A1, 2007):

- Ocorre um tempo bem reduzido da exposição a altas temperaturas do polímero extraído, minimizando a degradação e preservando ao máximo as propriedades originais do mesmo.
- Obtém-se alta pureza do polímero extraído, normalmente porcentagens maiores do que 99%. Preservando a cor do biopolímero, não sendo necessário um processo de descoloração.
- Obtém-se altos níveis de recuperação do polímero, normalmente superiores a 90%.
- Utilização de um solvente proveniente do resíduo da produção de álcool, no caso, o óleo fúsel.

4.3 Estratégia para Minimizar os Custos de Produção

Essencialmente, alternativas para redução do custo de produção do PHB como a utilização de substratos de baixo custo, obtidos a partir de resíduos ou subprodutos agrícolas ou industriais, contribuem para reduzir significativamente os custos de produção dos PHAs. No presente estudo será definido o uso de um subproduto da indústria de refinação de açúcar, melações de cana-de-açúcar, para a produção de polihidroxibutiratos por culturas microbianas de *Ralstonia eutropha*.

Outro ponto a ser considerado é o acoplamento da unidade produtora de biopolímero com uma usina produtora de açúcar, a qual fornecerá a matéria-prima e também das utilidades necessárias ao longo de todas as etapas de produção. Assim não existirão gastos com transporte e logística do substrato (Patente – PI 9103116 A, 1993).

Outra questão que deve ser sempre analisada é a questão energética. Assim será possível utilizar o excedente do bagaço da cana-de-açúcar no intuito de gerar energia para o sistema.

A etapa de hidrólise, necessária para a adequação das fontes de carbono ao microorganismo empregado na fermentação pode, se bem projetada, auxiliar na diminuição dos custos do processo. Industrialmente é mais comum a utilização de um processo de hidrólise química, principalmente pelo fator econômico, uma vez que um catalisador ácido é mais barato do que um catalisador enzimático.

Uma maneira razoável para que o produto tenha uma maior aceitação no mercado é agregando valor a ele. Uma alternativa para a unidade que estará sendo proposta é que a mesma tenha perspectivas de produzir, formular e vender o material já granulado, "pronto para ser usado", com indicações de aplicação para extrusão e injeção, principalmente. A adequação do biopolímero ao segmento de embalagens é uma boa estratégia de entrada do produto transformado no mercado nacional, uma vez que de acordo com estudos do Ministério do Meio-Ambiente um terço do lixo doméstico é composto por embalagens, sendo que 80% delas são descartadas depois de usadas uma única vez. Assim, estas representam um quinto de todo o lixo brasileiro, somando 25 toneladas diárias nos lixões (SQUIO, C. R. 2003; Ministério do Meio Ambiente, 2009)

CAPÍTULO V

PROPOSTA DE UMA UNIDADE PRODUTORA DE PHAS

5.1 Análise do Processo

Baseado no levantamento das informações compiladas anteriormente e com o possível aumento de demanda mundial futura por plásticos naturais, este trabalho tratará da implementação de uma unidade industrial produtora basicamente de poli(3hidroxibutirato). Porém com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do plástico, deverá ser adicionado ao processo um precursor, como o ácido propiônico, que leva à incorporação de unidades de 3-hidroxivalerato (3HV) nas moléculas de P(3HB), formando o copolímero, poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) [P(3HB-co-3HV)]. (SQUIO, C. R. 2003).

A unidade deverá prever capacidade instalada de 200 t/ano (aproximadamente 3 vezes maior do que a planta piloto da única produtora nacional, a PHB Industrial com 60 t/ano), a matéria-prima será a sacarose e resíduos do processo de cristalização de açúcares como fontes de carbono principais. Por este motivo a unidade industrial tem, por necessidade, que estar situada nas proximidades de uma usina sucroalcooleira.

O microorganismo selecionado é a bactéria *Ralstonia eutropha*, por se tratar do microorganismo mais utilizado industrialmente na produção de PHAs, além de possuir elevados rendimento e velocidade de produção (KIM, B. S. 2000). Desta forma, será necessária uma etapa de hidrólise química, uma vez que a *Ralstonia Eutropha* não degrada a sacarose, entretanto degrada facilmente Glicose e Frutose (SQUIO, C. R. 2003). A utilização do processo de hidrólise ácida é mais economicamente favorável ao custo global do processo industrial de obtenção do biopolímero.

Ainda de acordo com a demanda de biopolímeros, faz-se necessária a produção de polímeros com composição variada (*grades*), sendo estes então comercializados já granulados e com aplicações diversificadas. De acordo com o estudo das demandas de *grades* mostradas anteriormente, a unidade industrial em questão produzirá 3 *grades*, denominados “A”, “B” e “C” com produção intercalada dentro de cada mês, divididos como mostram as Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Grades do P(3HB-co-HV)

Poli (3Hidroxiacanoato-co-3Hidroxiacetoato)		
Grade	Composição	Aplicação direcionada
A	Copolímero com baixo conteúdo de HV	Processos de moldagem por Injeção e Extrusão
B	Copolímero com médio conteúdo de HV	Processos de moldagem por Injeção e Extrusão
C	Copolímero com alto conteúdo de HV	Processos de moldagem por Injeção e Extrusão

Tabela 5.2 – Distribuição da Produção Mensal dos Grades de P(3HB-co-HV).

Poli (3Hidroxiacanoato-co-3Hidroxiacetoato)		
Grade	Demanda produtiva em (dias/ mês)	Produção Mensal Relativa
A	Dedicação da Unidade de 10 dias por mês	~33%
B	Dedicação da Unidade de 10 dias por mês	~33%
C	Dedicação da Unidade de 10 dias por mês	~33%

O processo será uma batelada (alimentada) com as condições de processo descritas mais adiante. Este processo descontínuo foi selecionado, pois em geral, consegue-se obter altas densidades celulares, o que justifica a produção em escala industrial (RODRIGUES, R. 2005).

Será adotado o método de extração via alcoóis superiores, visando à utilização de resíduo da indústria sucroalcooleira e emprego de solvente mais limpo. Além disso, serão aproveitadas as utilidades da usina de açúcar, assim como o reaproveitamento do fluido quente nas saídas dos trocadores de calor em todo o processo.

A etapa fermentativa será dividida em seis trens de produção (de A até F) operando em paralelo, e ligados à unidade de extração (anexo i). A operação dos trens deve acontecer com uma defasagem de 10 horas, garantindo a utilização intercalada da unidade de extração ora recebendo o meio fermentado do trem A, ora recebendo o mosto do trem B, e assim por diante.

A seguir serão mostradas as etapas da produção do polímero desde a colheita da cana-de-açúcar até o produto final já granulado.

5.2 Cultivo e Indústria Produtora de Cana-de-Açúcar

Para o preparo do mosto fermentativo as operações praticadas são comuns às indústrias produtoras de álcool etílico a partir da cana-de-açúcar. A cana é colhida e armazenada pelo menor tempo possível em barracões no interior das usinas. Em seguida a cana é transportada para as mesas de lavagem onde se lava a cana com água quente. A cana lavada é então processada em picadores e desfibradores para então ser transportada aos difusores onde ocorre a extração do caldo, denominado caldo misto, com uma concentração de açúcares redutores (ART), de cerca de 15% (Patente – PI 9103116 A, 1993).

O caldo passa por um processo de clarificação onde é peneirado, sulfitado (no caso da fabricação do açúcar cristal), tratado com cal, aquecido a 105°C, flasheado e finalmente decantado, por exemplo, em decantadores do tipo “Door”. O caldo clarificado apresenta uma concentração de açúcares equivalente a do caldo misto. Em seguida inicia-se a etapa de concentração do caldo em evaporadores a vácuo resultando em um xarope cuja concentração em ART é superior a 50%. (Patente – PI 9103116 A, 1993).

Este xarope concentrado é então cozido, cristalizado e centrifugado gerando os cristais de açúcar que em seguida são secos e embalados.

Assim, toda a energia necessária para a produção dos polihidroxicarbohidratos virá do vapor gerado pela queima do bagaço de cana-de-açúcar de acordo com a prática corrente em usinas de açúcar e álcool, mas alternativamente ainda é possível utilizar outras fontes de energia.

Na Tabela 5.3, estão apresentados os principais resíduos originados no processamento do caldo-de-cana para a produção de açúcar refinado, cristal e da produção de álcool. São expostos também os pontos de coleta do material empregados para o meio fermentativo ao longo do processo produtivo do açúcar.

Como já dito anteriormente, será indispensável uma etapa de hidrólise do caldo resultando, para a devida conversão em uma solução de glicose e frutose em proporções variadas que após concentração resulta em um xarope (HTM – High Test Molasses) com concentração em ART superior a 50%.

Tabela 5.3 - Principais resíduos do processamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e álcool.

Resíduo	Descrição Técnica	Etapa do Processamento
Caldo Misto	>12 % em ART*	coletado após o processo de moagem
Caldo Clarificado	>12 % em ART*	coletado após o processo de calagem, aquecimento e decantação
Xarope Concentrado	>50 % em ART*	coletado após a concentração em evaporadores
Xarope Concentrado e Invertido	~50 % em ART**	coletado após a hidrólise

Mel de primeira ou mel A	>50 % em ART*	coletado após a primeira etapa de cristalização do açúcar
Mel Final ou Melaço	>50 % em ART*	efluente da última etapa de cristalização
vinhoto	-	resíduo da destilação do álcool
bagaço	-	resíduo da produção do açúcar
palha	-	resíduo da cana-de-açúcar

*Açúcares Redutores Totais

**Açúcares Redutores Totais, sendo que o teor em Glicose é no mínimo de 30% do teor total de açúcar

Fonte: Adaptação da referência (Patente – PI 9103116 A, 1993).

5.3 Preparação do Meio de Cultura

Deverão ser preparados dois meios de cultura distintos. Um meio balanceado específico para o crescimento celular do microorganismo, e um meio limitado em nutrientes para a fase de acúmulo de biopolímero.

5.3.1 Meio de Crescimento Celular

Deve-se inicialmente proceder à mistura dos resíduos coletados ao longo do processo de produção do açúcar em um tanque pulmão, representado pelo equipamento 1 na Figura 5.1. Em seguida deverá ocorrer a etapa de hidrólise do conteúdo do tanque pulmão.

A etapa de hidrólise usará o ácido clorídrico (10%) como catalisador, por este motivo o processo deve ser bem controlado devido à alta reatividade do catalisador ácido, evitando assim reações paralelas indesejáveis ou incontroláveis. A proporção de ácido clorídrico e meio rico em substratos deverá ser de 1:10 (RODRIGUES, R. 2005).

O processo de hidrólise será em batelada, e ocorrerá no interior do tanque pulmão (1), que deverá ser construído com aço inoxidável, assim como as tubulações, evitando assim a corrosão provocada pela produção de oxigênio livre quando a temperatura e concentração do catalisador ácido forem elevadas (Patente - PI-0600783-0, 2007). A duração desta etapa deve ser de 2,5 horas, com aquecimento do meio a 110°C (temperatura que não deve ser excedida para evitar a caramelização do meio). O resfriamento deve acontecer até que o meio atinja 30°C, e então será necessária a neutralização com NaOH (10%) estéril, já que o processo de hidrólise aumenta a acidez do meio.

A próxima etapa deve ser a diluição da solução hidrolisada com vinhoto, resíduo da destilação do álcool, e água, ambos estéreis. De forma a se assegurar uma concentração de ART compreendida na faixa de 10 a 60g/L (Patente – PI 9103116 A, 1993). No caso deste trabalho optou-se pela escolha de um valor médio, ou seja, 30g/L. Este valor também é aconselhado em algumas referências pesquisadas com a utilização de melaços como fonte de carbono (RODRIGUES, R. 2005; LEE, S. Y. 1996; Patente – PI 9103116 A, 1993; Patente – US2007/0161096 A1, 2007; SQUIO, C. R. 2003).

Nesta etapa o meio será balanceado sem a necessidade de limitações nutricionais. A concentração de nitrogênio deverá ser de 1 parte de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para 3 partes de açúcar, ou seja 10 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Patente – PI 9103116 A, 1993).

5.3.2 Meio de Acúmulo de Biopolímero

Este meio corresponde ao meio de cultura da segunda etapa da fermentação, onde se deve manter a concentração de açúcares da fase inicial da etapa de crescimento celular.

Contudo, nesta etapa a concentração de nitrogênio, sob a forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, deve ser baixa, cerca de 2 g/L , forçando a limitação nutricional deste meio (NATH, A. et al., 2007).

Para a produção do copolímero PHBV, deverão ser adicionados nesta etapa precursores, como o ácido propiônico (RODRIGUES, R. 2005; Patente - US2007/0161096 A1, 2007). As quantidades de precursor devem ser proporcionais a concentração de hidroxivalerato esperadas na composição do copolímero, e deverão variar de 2 a 70% da massa total do copolímero, dependendo da composição desejada do *grade*.

5.4 Fermentação

Inicialmente acontecerá o preparo do inóculo. Esta fase também é conhecida como pré-inóculo que ocorre em um tanque a parte representado pelo equipamento 2 na Figura 5.1, com uma parcela de meio hidrolisado sem limitações nutricionais a fim de alcançar um máximo de concentração celular. Como já foi dito anteriormente, serão utilizadas culturas da bactéria *Ralstonia eutropha*.

A etapa fermentativa exige cuidados especiais como manter as condições de assepsia, com a devida esterilização das tubulações e equipamentos. Todas as válvulas dimensionadas para esta etapa devem ser do tipo “abertura completa”, evitando deposição de biomassa, meio fermentado, células, etc.

As utilidades necessárias deverão ser fornecidas estéreis, como oxigênio estéril para o meio aeróbio, assim como todo e qualquer componente que venha ser adicionado ao meio ao longo da fermentação, como precursores e corretores de pH.

O meio a ser fermentado deverá então ter concentração inicial de açúcar de 30 g/L e concentração inicial de células entre 2 g/L e 3 g/L.

Durante toda a fermentação o pH deverá se situar em torno de 7,0, controlado com a adição de NaOH (10%) para alcalinizar o meio e HCL (10%) para acidificar. A pressão interna dos tanques permanecerá em torno de 1 atmosfera, a temperatura do

sistema por volta de 30°C e a concentração de oxigênio dissolvido deverá estar próxima a 30% da saturação (NATH, A. et al., 2007), sendo controlado pela admissão de oxigênio estéril na forma de ar comprimido, assegurando assim a manutenção do meio aeróbio para o metabolismo microbiano. O mosto deverá ser agitado ao longo do processo pelo uso de pás movidas a motores elétricos garantindo sua aeração.

O processo como um todo está previsto para acontecer num total de 68 horas divididas em duas fases, fase de crescimento celular e fase de acúmulo de biomassa, já contabilizados os tempos de enchimento dos tanques.

5.4.1 Fase de Crescimento Celular

A fase de crescimento celular se dará por meio de uma batelada, num primeiro tanque de fermentação, representado pelo equipamento 3 na Figura 5.1, onde se deverão empregar um meio de cultivo balanceado para atingir as concentrações celulares desejáveis. O fim desta primeira etapa será definido com o controle da concentração celular das bactérias em torno de 30 g/L.

Uma vez iniciado o processo as bactérias consumirão os substratos limitantes (açúcares, fosfatos e sulfatos de amônio) os quais deverão estar próximos da exaustão após 25h aproximadamente (Patente – PI 9103116 A, 1993).

5.4.2 Fase de Acúmulo de Biopolímero

A fase de acúmulo de biopolímero ocorrerá com limitação nutricional, neste caso, será usado o nitrogênio na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de forma a direcionar a via metabólica da bactéria produtora de PHB. Nesta fase, também será importante a adição do precursor responsável pela síntese do copolímero do PHB, isto é, o ácido propiônico deverá ser utilizado como precursor de 3HV (RODRIGUES, R. 2005; Patente - US2007/0161096 A1, 2007).

Entre as duas fases da fermentação haverá a separação das células, utilizando uma centrífuga. Estas células serão então transferidas para o biorreator responsável pela etapa de acúmulo de biomassa, representado pelo equipamento 4 na Figura 5.1. O tempo necessário para a transferência do conteúdo do biorreator de propagação à centrífuga, do processo de separação e da transferência do concentrado celular até o segundo biorreator deverá levar cerca de 3 horas.

Este tanque fermentador (4), que deverá ser maior do que o primeiro biorreator (3) deverá receber todo o conteúdo fermentado da primeira etapa do processo fermentativo, entretanto deverá ser carregado com novo meio estéril a fim de preservar a concentração de açúcares inicial do processo, ou seja, 30 g/L. (STEINBÜCHEL, A. et al., 1992; MADIGAN, M. et al., 2000).

A concentração de nitrogênio deverá ser bem baixa nesta etapa, porém mantendo-se todas as condições de processo idênticas às condições iniciais da primeira fase (Patente – PI 9103116 A, 1993).

O fim desta fase será controlado pela queda da velocidade de acúmulo dos polihidroxicanoatos, identificada pela estabilização da concentração total de bactérias expressa em gramas de matéria seca total por litro (g/L), que deverá ser superior a 100 g/L apresentando um teor em massa de biopolímero superior a 75%. Para fins de dimensionamento dos tanques fermentadores, será considerada uma concentração no final da fermentação de 150 g/L de biomassa em base seca, teor de 85% de biopolímeros em massa com relação à biomassa e tempo de apenas 40h para esta etapa, contando o tempo de enchimento do biorreator.

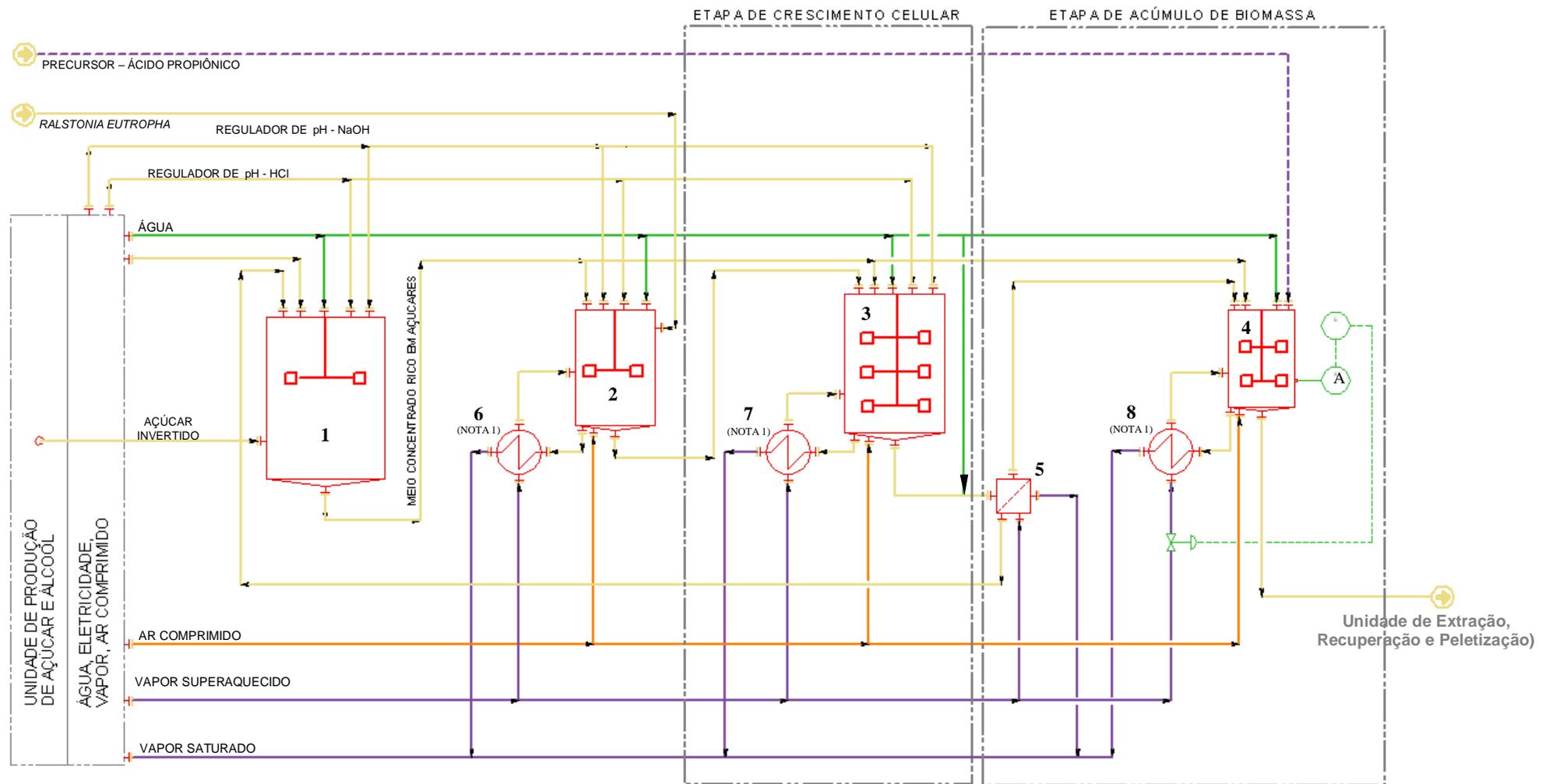
Para a inativação e separação de células, será necessária a utilização de instrumentos que sinalizem a estabilização da concentração celular, atuando no aumento do fluxo de vapor no trocador de calor que controlará a temperatura do processo por circulação externa de meio fermentado, promovendo assim, a desnaturação das células dos microorganismos. A suspensão de bactérias deverá ser aquecida até uma temperatura compreendida entre 80°C e 140°C. O tempo de aquecimento deve ser suficiente para a desnaturação dos ácidos nucleicos, ou seja, 2 horas para a inativação das bactérias e outras 2 horas mais para o esvaziamento do tanque e limpezas necessárias.

As temperaturas dos tanques serão controladas através da recirculação externa dos meios de cultivo dos tanques 2, 3 e 4, em trocadores de calor específicos, representados pelos equipamentos 6, 7 e 8 na Figura 5.1, respectivamente.

O fluxograma de todo o processo de fermentação foi modelado utilizando o software SPPID – Smart Plant Piping and Instrumentation Diagrams, da empresa Sisgraph, e é apresentado na Figura 5.1. A Tabela 5.4 apresenta um resumo dos equipamentos apresentados na Figura 5.1.

Tabela 5.4 – Resumos dos Equipamentos Apresentados na Figura 5.1

Equipamento	Identificação	Descrição
1	Tanque Pulmão	Onde ocorrerá o preparo do meio de cultura e hidrólise química do meio de cultivo.
2	Tanque de Pré-Inóculo	Onde ocorrerá o preparo do inóculo.
3	Biorreator de Propagação	Onde ocorrerá a etapa de crescimento celular da fermentação.
4	Segundo Biorreator	Onde ocorrerá a etapa de acúmulo de biomassa da fermentação.
5	Centrífuga	Onde acontecerá a separação mecânica das células da primeira etapa fermentativa, que serão admitidas na segunda etapa.
6	Primeiro Permutador	Onde ocorre o aquecimento por recirculação externa no inóculo .
7	Segundo Permutador	Onde ocorre o aquecimento por recirculação externa no meio fermentado balanceado.
8	Terceiro Permutador	Onde ocorre o aquecimento por recirculação externa no meio fermentado limitado. Onde ocorre o aumento de temperatura para a inativação das células.



NOTAS:

- 1 - PERMUTADORES 6, 7 e 8 UTILIZADOS PARA AQUECIMENTO DA PRÉ-CULTURA, MEIO BALANCEADO, MEIO DEFICIENTE EM $(NH_4)_2SO_4$ RESPECTIVAMENTE.
- 2 - O INSTRUMENTO "A" É UM INDICADOR QUE APONTARÁ A CONCENTRAÇÃO DE CÉLULAS NO MEIO, CONTROLANDO O AUMENTO DA VAZÃO DE VAPOR PARA DESNATURAÇÃO DAS CÉLULAS.

LEGENDA:

- LINHAS PRINCIPAIS DO PROCESSO
- LINHAS DE VAPOR
- LINHAS DE AR COMPRIMIDO
- LINHAS DE ÁGUA ESTÉRIL

Figura 5.1 - Fluxograma de Processo da Etapa de Fermentação

5.5 Extração, Recuperação e Purificação

Para o processo de extração será utilizado como solvente óleo fúsel (subproduto da fermentação do etanol, que contém uma composição variável de álcool isoamilico e álcool n-pentílico).

Para que seja iniciada a extração a corrente contendo o meio fermentado com as células já inativadas, deverão passar por uma etapa de centrifugação, representada pelo equipamento 9 na Figura 5.2, promovendo assim, a lise das células. A corrente que deixa a centrífuga contendo meio fermentado deve ser encaminhada a uma unidade de tratamento de efluentes.

O processo de extração se iniciará pelo contato entre solvente e as células contendo o biopolímero já disperso em sua maioria, após a lise celular, num tanque de extração representado pelo equipamento 10 na Figura 5.2. A transferência de massa se dará vigorosamente pela agitação controlada do tanque induzindo à solubilização do biopolímero no solvente. O procedimento de admissão do solvente deverá acontecer de duas formas simultaneamente:

- Admissão do solvente sob forma de vapor à 105^oC. Este processo deverá ser um arraste (*stripping*), para garantir a evaporação da água residual ainda presente no concentrado de células. Este solvente gasoso, que posteriormente estará rico em vapor de água será direcionado para uma retificadora (equipamento 11 da Figura 5.2), onde será separado e reaproveitado.

- Sob a forma líquida, a 90^oC. Neste processo deverá ocorrer a solubilização das células no solvente, pois a transferência de massa ocorre preferencialmente na fase líquida. A carga de solvente na forma líquida deverá ser originada da corrente de vapor de saída da retificadora (11) e condensada através do permutador representado pelo equipamento 12 na Figura 5.2.

Posteriormente deve ser efetuado o processo de separação da mistura de biopolímero solubilizado no solvente, do material celular, para este processo deverá ser utilizado um hidrociclone, representado pelo equipamento 13 na Figura 5.2. Nesta etapa ocorre a divisão do fluxo de admissão no hidrociclone. A parte

contendo alta concentração de células, e traços de biopolímero deverá ser direcionada à unidade de tratamento de efluentes, e todo o processo de operação do hidrociclone deverá permanecer aquecido para evitar a precipitação do biopolímero, e conseqüentemente, a perda de material polimérico.

A corrente contendo biopolímero solubilizado no solvente deverá deixar o hidrociclone para a admissão em um evaporador, representado pelo equipamento 14 na Figura 5.2. Nesta etapa deverá ocorrer a evaporação do solvente com o aquecimento do mistura a uma temperatura de 110 °C (temperatura maior do que o ponto de ebulição do solvente e menor do que o ponto de fusão do copolímero de menor ponto de fusão), utilizando um permutador (15).

A corrente resultante com alto teor em biopolímeros deverá ser enviada à unidade de extrusão e peletização.

Todo o processo de extração e recuperação deverá ocorrer em 8 horas, já considerados os tempos necessários para o aquecimento do meio e os processos transferência de massa e purificação do biopolímero.

O fluxograma de todo o processo de Extração, Recuperação e Peletização do polímero foi modelado utilizando o software SPPID – Smart Plant Piping and Instrumentation Diagrams, da empresa Sisgraph, e é apresentado na Figura 5.2: A Tabela 5.5 apresenta um resumo dos equipamentos apresentados na Figura 5.2.

Tabela 5.5 – Resumo dos Equipamentos Apresentados na Figura 5.2

Equipamento	Identificação	Descrição
9	Centrífuga	Proporciona o rompimento celular
		Separa as células do meio fermentado
10	Retificadora	Recupera o solvente utilizado evaporando água residual
11	Tanque de Extração	Promove o contato entre células e solvente
12	Permutador	Condensa parte da corrente de solvente vaporizado
13	Hidrociclone	Separa o material celular da fase contendo biopolímero dissolvido no solvente
14	Evaporadora	Elimina o solvente separando o biopolímero
15	Permutador	Mantém a temperatura de operação da Evaporadora à 110 °C, evaporando o solvente
16	Extrusora*	Funde o biopolímero e o atravessa por moldes tipo "macarrão"
17	Calha de Resfriamento*	Resfria o biopolímero fundido
18	Permutador*	Mantem a baixa temperatura da água da calha de resfriamento
19	Peletizadora	Confere ao biopolímero o tamanho e conformação ideal em <i>pellets</i>
20	Secador (Soprador)*	Seca o polímero para então enviá-lo à ensacadora.

* Equipamentos apresentados no subitem 5.6, Unidade de Peletização.

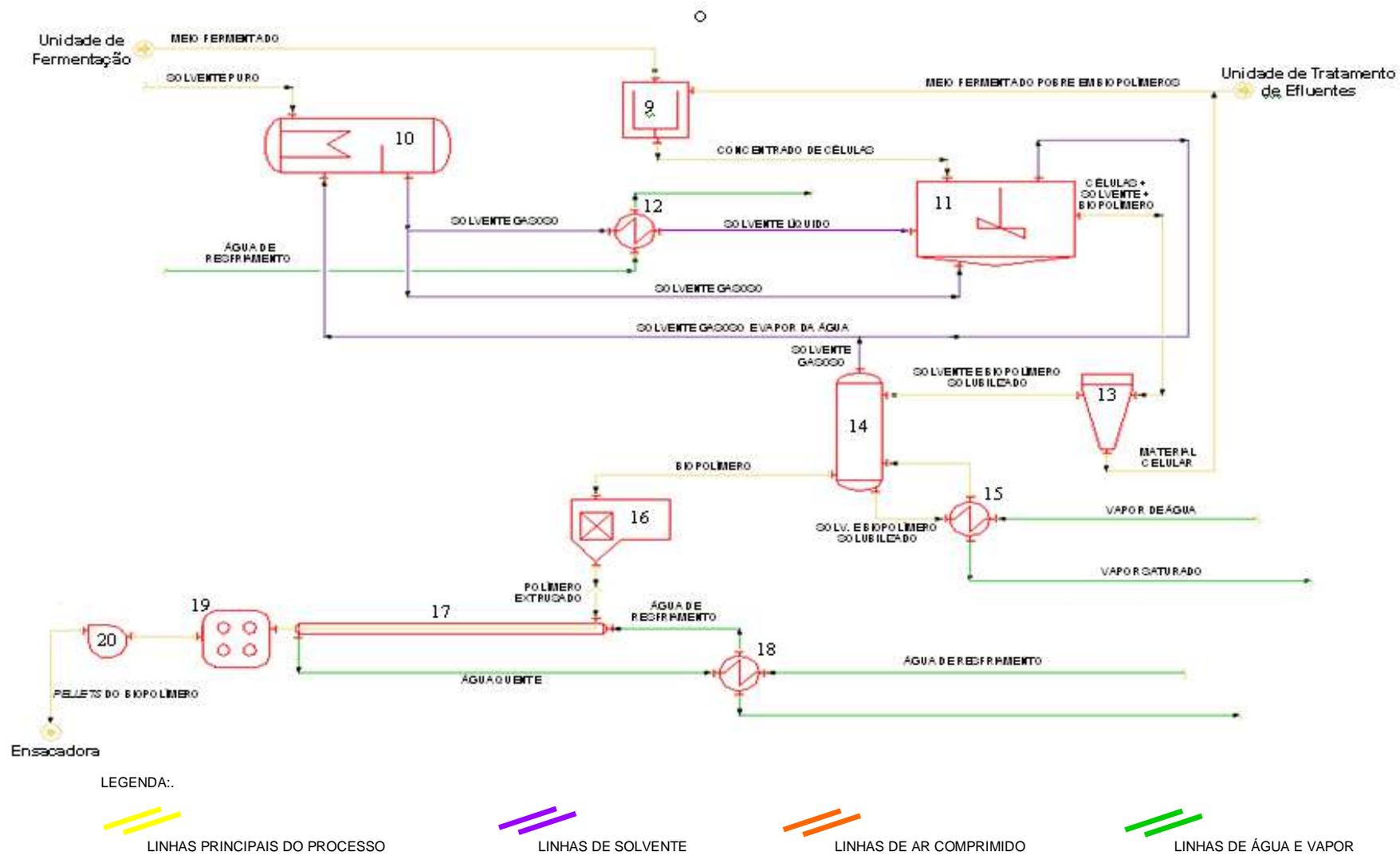


Figura 5.2 - Fluxograma de Processo da Etapa Extração, Recuperação e Peletização.

5.6 Unidade de Peletização

Para a produção de *pellets*, a unidade deverá ter duas operações unitárias basicamente: a extrusão e a granulação.

Para a extrusão será utilizada uma extrusora com dupla rosca co-rotacional modular (Patente – PI 9103116 A, 1993) (representado na Figura 5.2 pelo equipamento 16), que deverá operar a uma temperatura maior do que o ponto de fusão do biopolímero, e posteriormente seco em sopradores a quente (equipamento 19), para então ser admitido na peletizadora, representado pelo equipamento 20 na Figura 5.2.

O extrusado será então resfriado numa calha com água de resfriamento, equipamento 17 da Figura 5.2. (Patente US2007/0161096 A1, 2007), com o auxílio de um trocador de calor (18), que diminuirá a temperatura da água de resfriamento que deixa a calha. Em seguida deverá ser seco em um soprador a quente, e em seguida admitido na peletizadora (soprador e peletizadora representados pelos equipamentos, 19 e 20, na Figura 5.2, respectivamente).

O biopolímero já na forma de *pellets* pode então ser ensacado e devidamente comercializado.

5.7 Dimensionamento dos Biorreatores

Os biorreatores de propagação e produção foram dimensionados de acordo com a memória de cálculo apresentada no anexo 1, detalhando os cálculos das dimensões apresentadas nas Tabelas 5.6 e 5.7 respectivamente.

Tabela 5.6 – Dimensões do Biorreator de Propagação

Propriedade	Dimensão
Volume do biorreator	1,26 m ³
Altura do biorreator	2,16 m
Diâmetro do biorreator	0,86 m
Volume do meio	1,01 m ³
Altura do meio	1,73 m
Diâmetro do agitador	0,28 m
Número de agitadores	3
Velocidade do agitador	174,7 rpm
Potência do motor	13 HP

Tabela 5.7 – Dimensões do Biorreator de Produção

Propriedade	Dimensão
Volume do biorreator	2,53 m ³
Altura do biorreator	2,72 m
Diâmetro do biorreator	1,10 m
Volume do meio	2,02 m ³
Altura do meio	1,72 m
Diâmetro do agitador	0,31 m
Número de agitadores	3
Velocidade do agitador	138,8 rpm
Potência do motor	20,6 HP

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente a produção de plásticos naturais é irrisória frente à produção de polímeros petroquímicos. Este quadro fica ainda mais atenuado graças à crise mundial e ao aumento das reservas de petróleo anunciadas pelos Estados Unidos, que contribuíram para que o preço do barril petróleo no mercado mundial despencasse. Seu valor já alcançou a casa dos U\$ 65,00 em julho de 2009 contribuindo ainda mais para a falta de competitividade dos seus substitutos biodegradáveis (Folha de São Paulo, 2009).

Entretanto, a criação de projetos de iniciativa pública que favoreçam tanto os que produzem quanto os que os consomem, facilitaria o surgimento do mercado interno de biopolímeros. Com isso, a indústria de biopolímeros no Brasil poderia trabalhar com um excedente de produção protegido por leis de incentivo fiscal garantindo um nicho de mercado ecologicamente sustentável.

A sugestão da produção de 200 toneladas anuais neste trabalho baseia-se numa demanda otimista de um mercado crescente e menos oscilante do que o mercado petroquímico, garantindo o oferecimento de um produto nobre. A comercialização deste produto, em contraste com as dificuldades expostas neste trabalho, tem potencial de crescimento baseado na consciência ecológica e poder de consumo de algumas potências. Infelizmente, países com baixo PIB e desenvolvimento ainda estão longe da lista dos consumidores dos biopolímeros no mundo.

Vale salientar a importância da utilização de processos mais limpos e sustentáveis, como foi proposto nesta monografia. O uso de matérias-primas renováveis, o reaproveitamento de resíduos e utilidades, assim como métodos extrativos que não impliquem em riscos para o meio-ambiente, contribui com o desenvolvimento de um produto nobre e ambientalmente favorável.

Como sugestão para uma continuidade deste trabalho, poderia apontar o dimensionamento dos demais equipamentos e tubulações envolvidos em todo o processo de obtenção do biopolímero, assim como um estudo de viabilidade econômica munido de um plano de ações para a criação de um mercado interno tão distante da realidade atual no Brasil.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, R. Investigação da aplicação de polímeros biodegradáveis para confecção de filmes. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - COBEQ-IC, Campinas. Anais do VI COBEQ-IC. v. 1. p. PO51-PO51, 2005.

AQUARONE, E; ALMEIDA U; BORZANI, W; SCHMIDELL, W; (2001) - Biotecnologia Industrial v.2, 1ª ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher (pg. 193, 307-353).

BRAZILIAN PLASTICS. Disponível em: <<http://www.brazilianplastics.com>> Acesso em: 14/02/2009.

BIOCYCLE (PHB Industrial). Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>> Acesso em 25/05/2009.

CAMARGO, F. – Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxitirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana-de-açúcar. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Unicamp, Campinas. 2003.

CLICK MACAÉ. Disponível em: <<http://www.clickmacae.com.br>> Acesso em: 10/01/2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 21/05/2009.

Dados de aula da disciplina Introdução ao Processamento de Polímeros – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

DIAS, M. L. - Estudo de reações de transesterificação do Poli(3-hidroxitirato) com polietilenos funcionalizados, 2001. Disponível em: <http://www.ima.ufrj.br/linhaspes/recicl_pet_alex.htm> Acessado em 12/03/2009.

FIORESE, M. L. - Estratégias de cultivo e recuperação e caracterização de

poli(3-hidroxiacetato) produzido por *Ralstonia eutropha*. Tese (Doutorado em Engenharia de Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

FOLHA DE SÃO PAULO. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br>>

Acesso em: 15/07/2009.

GUINÉ, R. - A embalagem alimentar no contexto da política ambiental, 1997.

JORNAL DO PLÁSTICO. Disponível em: <<http://www.jornaldeplasticos.com.br>>

Acesso em: 13/02/2009.

KIM, B. - Production of poly (3-hydroxybutyrate) from inexpensive substrates.

Enzyme Microbiology and Technology, v. 27, 2000.

KIM, D. et al. - Evaluation of various carbon Substrates for the biosynthesis of polyhydroxyalkanoates bearing functional groups by *Pseudomonas putida*. *Int. J. Biol. Macromol.* 28, 23-29, 2000.

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

LUZIER, W. D. - Materials derived from biomass biodegradable materials. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1992.

MADIGAN, M. et al. - *Biology of Microorganisms, 9th edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.*, 2000.

MADISON, L. L. - Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63, pp. 21–53, 1999.

MAGNANI, J. L. - Perspectivas da Engenharia Química no Brasil, 2000.

Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq5/perspect.htm>> Acesso em: 12/02/2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>>

Acesso em: 24/03/2009.

NATH, A. et al. – Enhanced PHB production and scale up studies using cheese whey in fed batch culture of *Methylobacterium* sp. ZP24, 2007.

NONATO, R. et al. - *Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **57**, 1-5, 2001.

Patente - PI-0600783-0, publicada em 20/11/2007, Composição Polimérica Biodegradável e Método para Produção de uma Composição Polimérica Biodegradável. Depositante: PHB Industrial S/A (BR/SP); Logos Química Ltda. (BR/SP)

Patente – PI 9103116 A, publicada em 24/02/1993, Processos para produzir polihidroxicanoatos a partir de açúcares extraídas de cana-de-açúcar

Patente US2007/0161096 A1, publicada em 12/07/2007 – Process for Recovering polyhydroxicanoates (“PHAS”) from Cellular Biomass. detentora : PHB Industrial S/A.

POIRIER, C. et al. - Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants, *Bio/Technology* **13**, 142 – 150, 1995.

RODA, D. et al. - Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(Hidroxibutirato), Poli-b-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em Solo Compostado, 2002.

RODRIGUES, R. - Condições de cultura para a produção de poli(3-hidroxibutirato) por *Ralstonia eutropha* a partir de resíduos de indústrias de alimentos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

REDE DE TECNOLOGIA DO RIO DE JANEIRO. Disponível em <<http://www.redetec.org.br>> Acesso em: 24/03/2009.

REVISTA DO PLÁSTICO MODERNO. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br>> Acesso em: 24/03/2009.

REVISTA DO PLÁSTICO MODERNO. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br>> Acesso em: 23/02/2009.

REVISTA DO PLÁSTICO MODERNO. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br>> Acesso em: 21/02/2009.

REVISTA DO PLÁSTICO MODERNO. Disponível em:

<<http://www.plastico.com.br>> Acesso em: 11/12/2008.

SQUIO, C. R. - Estratégias de Alimentação e Utilização de Suplementos Nutricionais na Produção de Poli (3-Hidroxi-butirato-co-3-Hidroxi-valerato) por *Rastonia eutropha*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003

STEINBÜCHEL, A. et al. - Molecular-basis for biosynthesis and accumulation of polyhydroxyalkanoic acids in bacteria. *FEMS Microbiology Review*, 1992.

Sudesh, K.; Abe, H. and Doi, Y. - Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog Polym Sci.*, **25**, 1503-1555., 2000.

ANEXO I

Memória de Cálculo do Dimensionamento dos Biorreatores.

DADOS:

Processo Fermentativo:

Biorreator de Propagação (Crescimento Celular):

$$S_0 = 30 \text{ g/L}$$

$$X_0 = 2,5 \text{ g/L}$$

$$X_f = 30 \text{ g/L}$$

$$T_f = 25 \text{ h}$$

$$T = 30^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

O₂ dissolvido = 30% da saturação.

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 10 \text{ g/L}$$

Biorreator de Produção (Acúmulo de Biomassa):

$$S_0 = 30 \text{ g/L}$$

$$X_0 \sim 30 \text{ g/L}$$

$$X_f = 150 \text{ g/L}$$

T_f = 40 h (considerando toda a etapa de acúmulo de biomassa e processo de desnaturação das células)

$$T = 30^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

O₂ dissolvido = 30% da saturação.

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2,5 \text{ g/L}$$

Teor de Biopolímero = 85%

Processo de Extração e Recuperação:

Eficiência da Extração = 98%

$$T_r = 10 \text{ horas}$$

Dimensionamento do Biorreator de Produção:

De acordo com a patente (PI 9103116 A, 2003) o biorreator de fermentação deverá ter aproximadamente o dobro do volume do biorreator de propagação.

O número de biorreatores em todo o processo foi calculado utilizando a seguinte fórmula: $D = 2 + \frac{t_f}{t_s}$ (AQUARONE, E. et al., 2001)

onde t_s = tempo de recuperação

t_f = tempo de fermentação

Da fórmula temos que são necessários 6 biorreatores para cumprir num período hábil o processo fermentativo e extrativo, simulando um processo semi-contínuo.

PROPOSTA:

Produzir 200 toneladas por ano de biopolímero.

Considerando uma eficiência de 98% para o processo extrativo.

Cálculo da quantidade de biopolímero/ano:

200 t/ano ----- 0,98
X ----- 1,00 X = 204,1 toneladas de biopolímero
por ano.

Cálculo da quantidade de células/ano:

O teor de biopolímero nas células é de 85%

$$\frac{204,1 \text{ t/ano de biopolímero}}{0,85} = \mathbf{240,1 \text{ ton de células/ano}}$$

Cálculo da produtividade média (massa / hora):

Consideração: Ano Industrial = 330 dias

$$240,1 \frac{\text{ton de células}}{\text{ano}} \times \frac{1 \text{ ano}}{330 \text{ dias}} \times \frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ horas}} = \mathbf{0,03032 \text{ ton/hora}}$$

ou seja,

30.320 g/hora de células.

Cálculo da vazão de descarga do biorreator após a batelada alimentada:

A concentração de células no meio fermentado é de 150 g/L.

$$\frac{30.320 \text{ g/hora}}{150 \text{ g/L}} = 202,1 \text{ L/hora}$$

Cálculo do volume de meio fermentado:

Período de 10 horas entre cada término de batelada alimentada.

$$202,1 \text{ L/h} \times 10\text{h} = \boxed{2021,0 \text{ L de meio fermentado por batelada alimentada.}}$$

Ou seja,

$$\boxed{2,021 \text{ m}^3 \text{ de meio por batelada alimentada.}}$$

Para o dimensionamento dos biorreatores, será considerada a razão entre altura e diâmetro = 2, ou seja:

$$\frac{H_L}{T} = 2 \text{ onde, (AQUARONE, E. et al., 2001; Patente - PI 9103116A, 1993)}$$

H_L = altura de líquido no biorreator, m.

T = diâmetro interno do biorreator, m.

O volume ocupado pelo meio fermentado pode então ser calculado com a seguinte fórmula:

$$V_L = \frac{\pi T^2 H_L}{4} \text{ Mas como,}$$

$$\frac{H_L}{T} = 2 \text{ Obtêm-se:}$$

$$V_L = \frac{\pi T^3}{2} \text{ Substituindo o valor de } V_L = 2,021 \text{ m}^3$$

$$\boxed{T = 1,0877 \text{ m e } H_L = 2,1754 \text{ m}}$$

Cálculo da capacidade do Biorreator de Produção – Acúmulo de Células:

Será considerado um biorreator operando com 80% do volume total, assim:

$$V_N = \frac{V_L}{0,8} \text{ Com isto o volume do biorreator deverá ser de } \boxed{2,5263 \text{ m}^3}$$

As dimensões do biorreator são dadas da seguinte forma:

(AQUARONE, E. et al., 2001; Patente - PI 9103116A, 1993)

Onde,

H = altura do biorreator, m.

D = diâmetro interno do biorreator, m.

O volume do biorreator pode então ser calculado com a seguinte fórmula:

$$V = \frac{\pi D^2 H}{4} = \frac{\pi (1,0877)^2 H}{4} = 2,53 m^3 \quad \text{Logo,}$$

H = 2,72 m

Projeto do Sistema de Aeração

Para os cálculos de velocidade de rotação dos agitadores mecânicos e potência dos motores dos agitadores serão utilizado dados do artigo (NATH et al., 2008) e extrapolados por métodos apresentados na referência (AQUARONE, E. et al., 2001).

Do artigo (NATH et al., 2008)

V_N = volume de biorreator de produção = 30 L = 0,03 m³

V_L = volume útil do biorreator de produção = 25 L = 0,025 m³

$V_{L \text{ inicial}}$ = volume inicial do biorreator de produção = 15 L = 0,015 m³

N_i = velocidade de agitação = 300 rpm

N_L = velocidade de agitação = 600 rpm

t_f = tempo de fermentação = 78 h (2 alimentações: 1^a com 30 horas e a 2^a com 48 horas).

K_{La} = coeficiente volumétrico de absorção de oxigênio

Taxa de aeração = 0,5 a 1,0 vvm

A taxa de aeração é dada pela seguinte fórmula:

$$\text{Taxa de aeração} = \frac{Q_{ar}}{V_{meio}}$$

Onde,

Q_{ar} = vazão de ar, m³/h

V_{meio} = volume de meio, m³

Suposição: Relação entre a altura de líquido e diâmetro interno do biorreator = 2, ou seja:

$$\frac{H_L}{T} = 2 \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001; Patente - PI 9103116A, 1993})$$

onde,

H_L = altura de líquido no biorreator, m.

T = diâmetro interno do biorreator, m.

Deverá ser utilizada a fórmula de extrapolação de escala fornecida por (AQUARONE, E. et al., 2001), derivada do critério de igualdade de K_{La} , que informa que:

$$\left(\frac{Q}{V}\right)_2 = \left(\frac{Q}{V}\right)_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/9}$$
 Onde o índice 1 representa as propriedades da menor

escala e o índice 2, as propriedades da maior escala.

Rearranjando a equação, obtêm-se:

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/9}$$

Supondo $Q_1' = 0,5$ vvm (volume inicial de 15 L de meio) e $N_1' = 300$ rpm.

$$Q_1' = 0,5 \cdot \frac{L_{ar}}{L_{meio} \cdot \min} \cdot 15L_{meio} = 7,5 \frac{L_{ar}}{\min}$$
 Convertendo as unidades,
$$= 7,5 \frac{L_{ar}}{\min} \cdot 60 \frac{\min}{h} \cdot \frac{1m^3}{1000L} = 0,450 \frac{m^3_{ar}}{h} = \boxed{450 \frac{L_{ar}}{h}}$$

Supondo $Q_1'' = 1,0$ vvm (volume final de 25 L de meio) e $N_1'' = 600$ rpm.

$$Q_1'' = 1,0 \cdot \frac{L_{ar}}{L_{meio} \cdot \min} \cdot 25L_{meio} = 25 \frac{L_{ar}}{\min}$$
 Convertendo as unidades,
$$= 25 \frac{L_{ar}}{\min} \cdot 60 \frac{\min}{h} \cdot \frac{1m^3}{1000L} = 1,50 \frac{m^3_{ar}}{h} = \boxed{1500 \frac{L_{ar}}{h}}$$

Então para a extrapolação:

Fase Inicial:

$$Q_2' = 0,450 \frac{m^3_{ar}}{h} \left(\frac{2,021m^3}{0,025m^3}\right) \left(\frac{0,025m^3}{2,021m^3}\right)^{2/9}$$
$$\boxed{Q_2' = 13,7064 \frac{m^3}{h}}$$

$$Q_2'' = 1,50 \frac{m^3_{ar}}{h} \left(\frac{2,021m^3}{0,025m^3}\right) \left(\frac{0,025m^3}{2,021m^3}\right)^{2/9}$$

$$Q_2' = 45,6878 \frac{m^3}{h}$$

Para um biorreator convencional:

Consideração:

$$\frac{D_i}{T} = 0,33 \text{ (AQUARONE, E. et al., 2001. pág 311 – Tabela 14.3)}$$

onde,

D_i = diâmetro do agitador, m.

T = diâmetro do volume ocupado pelo meio, m.

assim

$$D_i = 0,3589 \text{ m} \text{ Este é o valor do diâmetro dos agitadores do biorreator}$$

de produção.

Cálculo da velocidade dos agitadores:

Primeiramente deverá ser calculada a velocidade dos agitadores para os biorreatores de escala reduzida, apresentados na referência (NATH et al., 2008), para então se proceder o “*scale-up*”. Desta forma:

Para o biorreator com volume útil de 25 L:

$$V_L = \frac{\pi T^2 H_L}{4} \text{ Mas como,}$$

$$\frac{H_L}{T} = 2 \text{ Obtêm-se:}$$

$V_L = \frac{\pi T^3}{2}$ Substituindo o valor de $V_L = 0,025 \text{ m}^3$, encontra-se T (diâmetro do biorreator).

$$T = 0,2515 \text{ m}$$

$$\text{Logo } D_i = T \cdot 0,33 = 0,083 \text{ m}$$

- Para $N = 300 \text{ RPM}$, deverá ser calculada a velocidade periférica da seguinte maneira:

$$v_p = \frac{\pi D_i N}{60}$$

Onde,

v_p = velocidade periférica expressa em m/s
 D_i = diâmetro do agitador
 N = velocidade de rotação expressa em RPM

Substituindo os valores conhecidos, obtêm-se:

$$V_p = 1,304 \text{ m/s} \quad \text{ou} \quad 130,4 \text{ cm/s}$$

- Para $N = 600$ RPM:

$$v_p = \frac{\pi D_i N}{60}$$

Onde,

v_p = velocidade periférica expressa em m/s
 D_i = diâmetro do agitador
 N = velocidade de rotação expressa em RPM

Substituindo os valores conhecidos, obtêm-se:

$$V_p = 2,608 \text{ m/s} \quad \text{ou} \quad 260,8 \text{ cm/s}$$

Pelo método de extrapolação de escala para a velocidade periférica dos agitadores (AQUARONE, E. et al., 2001):

$$(v_p)_1 = (v_p)_2$$

Lembrando que $v_p = \pi D_i N$

- Para $N=300$ rpm

$$\pi \cdot D_1 \cdot N_1 = \pi \cdot D_2 \cdot N_2$$

$$N_2 = N_1 (D_1/D_2) = N_1(0,0830 / 0,3589)$$

$$N_2 = 69,3786 \text{ rpm}$$

- Para $N=600$ rpm

$$\pi \cdot D_1 \cdot N_1 = \pi \cdot D_2 \cdot N_2$$

$$N_2 = 138,7573 \text{ rpm}$$

Para o projeto dos agitadores o maior da velocidade dos agitadores deverá ser o valor dimensionado. Assim os cálculos de potência do motor elétrico deverão ser feitos considerando que a velocidade de rotação de 138,7573 rpm, ou:

$$N = 138,7573 \frac{\text{rot}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 2,3126 \frac{\text{rot}}{\text{s}}$$

Cálculo da Potência do Motor Elétrico

Para o cálculo da potência do motor elétrico dos agitadores serão necessários os cálculos de potência para o sistema com apenas um agitador e sem aeração, para que posteriormente, com o uso de correlações, seja dimensionada a potência do sistema com aeração.

Deverá ser utilizada a equação de Rushton que calcula o adimensional “Número de Potência”:

$$N_p = K(\text{Re})^m \cdot (Fr)^n$$

Onde,

K = constante dependente da geometria do agitador, adimensional.

N_p = número de potência, adimensional.

R_e = número de Reynolds, adimensional.

F_r = número de Froude, adimensional.

m = parâmetro variável com a velocidade de escoamento, adimensional.

n = parâmetro variável com as forças inerciais do escoamento, adimensional.

Considerações:

Deverá se considerado um biorreator com chicanas, operado em regime turbilhonar (Reynolds maior que 10^4) e turbina a disco com 6 pás planas.

Para massa específica do meio deverá ser considerado o valor 1110,0 Kg/m³

Com estas considerações temos que n=0, m=0 e K=5 (AQUARONE, E. et al., 2001. pg 312). Desta forma:

$$N_p = K = 5$$

A potência do motor de **um** agitador deverá ser calculada pela fórmula:

$$P_o = K \cdot N^3 \cdot D_i^5 \cdot \rho_{meio}$$

Onde,

P_o = Potência do motor, Kgf.m/s.

K = constante dependente da geometria do agitador, adimensional.

$$P_g = 4,8008 \text{ HP}$$

Cálculo do número de agitadores:

Deverá ser utilizada a seguinte fórmula:

$$\frac{H_L - D_i}{D_i} > N_{\text{agitadores}} > \frac{H_L - 2D_i}{D_i} \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001. pg 315}),$$

Onde,

H_L = altura de líquido do biorreator

D_i = diâmetro do agitador

$N_{\text{agitadores}}$ = número de agitadores

Porém para o caso de turbinas com 6 pás planas, para que haja uma maior eficiência na transferência de potência do motor, deve ser considerada a seguinte relação:

$$H_i/D_i > 1,8 \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001. pg 315})$$

Onde,

H_i = distância entre os agitadores.

D_i = diâmetro do agitador

Assim,

$H_i > 0,6961 \text{ m.}$, como a altura de líquido no biorreator tem $2,1657 \text{ m}$, deverá ser considerado então $3,11$ agitadores para este biorreator, ou seja 3 agitadores.

Logo, a potência necessária para o motor elétrico deve ser triplicada, assim:

$$P_g = 14,4024 \text{ HP}$$

$$e \quad P_o = 20,57 \text{ HP}$$

Dimensionamento do Biorreator de Propagação:

Todas as relações utilizadas para o dimensionamento do biorreator de produção são as mesmas para o dimensionamento do biorreator de propagação, desta forma:

O volume útil do biorreator de produção é de 2,021 m³, logo o volume do biorreator de propagação é a metade (Patente – PI 9103116 A, 1993), ou seja

$$1,0105 \text{ m}^3$$

A razão entre altura de líquido e diâmetro = 2, assim:

$$\frac{H_L}{T} = 2 \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001; Patente - PI 9103116A, 1993})$$

Onde,

H_L = altura do biorreator, m.

T = diâmetro do biorreator, m.

O volume dos biorreatores pode então ser calculado com a seguinte fórmula:

$$V_L = \frac{\pi T^2 H_L}{4} \quad \text{Mas como,}$$

$$\frac{H_L}{T} = 2 \quad \text{Obtêm-se:}$$

$$V_L = \frac{\pi T^3}{2} \quad \text{Substituindo o valor de } V_L,$$

$$\mathbf{T = 0,8633 \text{ m e } H_L = 1,7265 \text{ m}}$$

$$V_N = \frac{V_L}{0,8} = \frac{1,01}{0,8} = 1,26 \text{ m}^3 \quad \text{logo}$$

$$\mathbf{H = 2,16 \text{ m}}$$

Projeto do Sistema de Aeração

Será considerado o mesmo procedimento feito para o dimensionamento do biorreator de produção, assim:

Consideração:

$$\frac{D_i}{T} = 0,33 \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001. pág 311 – Tabela 14.3})$$

onde,

D_i = diâmetro do agitador, m.

T = diâmetro do biorreator, m.

assim

$D_i = 0,285 \text{ m}$ Este é o valor do diâmetro dos agitadores do biorreator de produção.

Cálculo da velocidade dos agitadores:

Primeiramente deverá ser calculada a velocidade dos agitadores para os biorreatores de escala reduzida, apresentados na referência (NATH et al., 2008), para então ser proceder o “*scale-up*”. Desta forma:

Para o biorreator com volume útil de 25 L:

$$V_L = \frac{\pi T^2 H_L}{4} \quad \text{Mas como,}$$

$$\frac{H_L}{T} = 2 \quad \text{Obtêm-se:}$$

$V_L = \frac{\pi T^3}{2}$ Substituindo o valor de $V_L = 0,025 \text{ m}^3$, encontra-se T (diâmetro do biorreator).

$$T = 0,2515 \text{ m}$$

$$\text{Logo } D_i = T \cdot 0,33 = 0,083 \text{ m}$$

- Para $N = 300 \text{ RPM}$, deverá ser calculada a velocidade periférica da seguinte maneira:

$$v_p = \frac{\pi D_i N}{60}$$

Onde,

v_p = velocidade periférica expressa em m/s

D_i = diâmetro do agitador

N = velocidade de rotação expressa em RPM

Substituindo os valores conhecidos, obtêm-se:

$$V_p = 1,304 \text{ m/s} \quad \text{ou} \quad 130,4 \text{ cm/s}$$

- Para $N = 600 \text{ RPM}$:

$$v_p = \frac{\pi D_i N}{60}$$

Onde,

v_p = velocidade periférica expressa em m/s
 D_i = diâmetro do agitador
 N = velocidade de rotação expressa em RPM

Substituindo os valores conhecidos, obtêm-se:

$$V_p = 2,608 \text{ m/s} \quad \text{ou} \quad 260,8 \text{ cm/s}$$

Pelo método de extrapolação de escala para a velocidade periférica dos agitadores (AQUARONE, E. et al., 2001):

$$(v_p)_1 = (v_p)_2$$

$$\text{Lembrando que } v_p = \pi D_i N$$

- Para $N=300$ rpm

$$\pi \cdot D_1 \cdot N_1 = \pi \cdot D_2 \cdot N_2$$

$$N_2 = N_1 (D_1/D_2) = N_1(0,0830 / 0,285)$$

$$N_2 = 87,37 \text{ rpm}$$

- Para $N=600$ rpm

$$\pi \cdot D_1 \cdot N_1 = \pi \cdot D_2 \cdot N_2$$

$$N_2 = 174,74 \text{ rpm}$$

Para o projeto dos agitadores, a maior da velocidade dos agitadores deverá ser o valor dimensionante. Assim os cálculos de potência do motor elétrico deverão ser feitos considerando que a velocidade dos agitadores deva ser constante e igual a 162,22 rpm, ou:

$$N = 174,74 \frac{\text{rot}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 2,9123 \frac{\text{rot}}{\text{s}}$$

Cálculo da Potência do Motor Elétrico

Para o cálculo da potência do motor elétrico dos agitadores serão necessários os cálculos de potência para o sistema com apenas um agitador e sem aeração, para que posteriormente, com o uso de correlações, seja dimensionada a potência do sistema com aeração.

Deverá ser utilizada a equação de Rushton que calcula o adimensional “Número de Potência”:

$$N_p = K(\text{Re})^m \cdot (\text{Fr})^n$$

Onde,

K = constante dependente da geometria do agitador, adimensional.

N_p = número de potência, adimensional.

R_e = número de Reynolds, adimensional.

F_r = número de Froude, adimensional.

m = parâmetro variável com a velocidade de escoamento, adimensional.

n = parâmetro variável com as forças inerciais do escoamento, adimensional.

Considerações:

Deverá se considerado um biorreator com chicanas, operado em regime turbilhonar ($Re > 10^4$), e turbina a disco com 6 pás planas.

Para massa específica do meio deverá ser considerado o valor 1110,0 Kg/m³

Com estas considerações temos que n=0, m=0 e K=5 (AQUARONE, E. et al., 2001. pg 312). Desta forma:

$$N_p = K = 5$$

A potência do motor de **um** agitador deverá ser calculada pela fórmula:

$$P_o = K \cdot N^3 \cdot D_i^5 \cdot \rho_{meio}$$

Onde,

P_o = Potência do motor, Kgf.m/s.

K = constante dependente da geometria do agitador, adimensional.

D_i = diâmetro do agitador, m.

N = velocidade de rotação expressa em MKS, rps.

ρ_{meio} = 1110,0 Kg/m³.

Substituindo os valores:

$$P_o = 5 \cdot (2,9123 \text{ rps})^3 \cdot (0,285 \text{ m})^5 \cdot 1110 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$P_o = 257,756 \text{ Kgf.m/s}$$

1 HP ----- 74,5 Kgf.m/s
 y ----- 257,756 Kgf.m/s

$$y = 3,46 \text{ HP}$$

Deverá ser considerada uma eficiência de 80% no motor, assim:

$$\frac{3,46 \text{ HP}}{0,8} = 4,325 \text{ HP}$$

Para o cálculo da potência, deverá ser utilizado a seguinte fórmula (AQUARONE, E. et al., 2001. pg 315. Figura 14.14):

$$N_a = \frac{Q_{ar}}{ND_i^3}$$

Onde,

N_a = número de turbinas necessárias

Q_{ar} = vazão de ar, m^3/h .

D_i = diâmetro do agitador, m.

N = velocidade de rotação expressa em RPM.

Lembrando que a vazão de ar considerada é a maior, ou seja, para 600 rpm, assim:

$$Q_2'' = 1,50 \frac{m^3_{ar}}{h} \left(\frac{1,0105m^3}{0,025m^3} \right) \left(\frac{0,025m^3}{1,0105m^3} \right)^{2/9}$$

$$Q_2' = 26,648 \frac{m^3}{h}$$

Assim,

$$N_a = \frac{26,648}{174,74.0,285^3}$$

$$N_a = 6,59$$

Para o sistema com aeração:

$$P_g = 0,7 P_o$$

onde,

P_o = potência do motor do sistema sem aeração, HP.

P_g = potência do motor do sistema com aeração, HP.

Assim:

$$P_g = 3,0275 \text{ HP}$$

Cálculo do número de agitadores:

Deverá ser utilizada a seguinte fórmula:

$$\frac{H_L - D_i}{D_i} > N_{\text{agitadores}} > \frac{H_L - 2D_i}{D_i} \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001. pg 315}),$$

Onde,

H_L = altura do biorreator

D_i = diâmetro do agitador

$N_{\text{agitadores}}$ = número de agitadores

Porém para o caso de turbinas com 6 pás planas, para que haja uma maior eficiência na transferência de potência do motor, deve ser considerada a seguinte relação:

$$H_i/D_i > 1,8 \quad (\text{AQUARONE, E. et al., 2001. pg 315})$$

Onde,

H_i = distância entre os agitadores.

D_i = diâmetro do agitador

Assim,

$H_i > 0,513$ m., como o biorreator tem 1,7265 m, deverá ser considerado então 3,365 agitadores para este biorreator, ou seja 3 agitadores

Logo, a potência necessária para o motor elétrico deve ser triplicada, ou seja:

$P_g = 9,0825$ HP e $P_o = 12,975$ HP
