



Produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol por via bacteriana: simulação do processo e análise de investimento

Fernando Beer Frenkel

Monografia

Orientador

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Fevereiro de 2013

PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DE GLICEROL POR VIA BACTERIANA: SIMULAÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE INVESTIMENTO

Fernando Beer Frenkel

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

Aprovado por:

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D.Sc.

Eduardo Mach Quieroz, D.Sc.

Tito Livio Moitinho Alves, D.Sc.

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Frenkel, Fernando Beer.

Produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol por via bacteriana: simulação do processo e análise de investimento / Fernando Beer Frenkel. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

x, 65 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1.1,3-propanodiol. 2.Viabilidade técnico-econômica 3.Simulação de processos. 4.Análise de investimentos. 5. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol por via bacteriana: simulação do processo e análise de investimento.

“Se quiseses, não será um sonho.”

Theodor Herzl Z’L

“Pindorama, país do futuro.”

Gilberto Gil e Torquato Neto

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma maneira, direta ou indiretamente, ajudaram, apoiaram, incentivaram, inspiraram, ensinaram ou educaram, de forma a tornar esse importante pequeno passo possível.

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

PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DE GLICEROL POR VIA BACTERIANA: SIMULAÇÃO DO PROCESSO E ANÁLISE DE INVESTIMENTO

Fernando Beer Frenkel

Janeiro, 2013

Orientador: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Dentro do novo contexto socioeconômico mundial, produtos de fonte renovável e de baixo impacto ambiental vem ganhando importância como potenciais substituintes na atual matriz baseada nos produtos de fonte fóssil. Dentre esses produtos, destaca-se o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) produzido a partir de glicerol via metabolismo bacteriano. O 1,3-propanodiol apresenta interessantes aplicações em aditivo para solventes, adesivos, laminados, resinas, detergentes, cosméticos e principalmente como monômero para a indústria de polímeros. Esse pode ser utilizado na síntese de poliésteres, poliuretanos e poliéteres, com destaque para o politrimetileno tereftalato (PTT), que se apresenta como um plástico biodegradável com interessantes aplicações na indústria têxtil, de filmes e de embalagens. Outro aspecto interessante do 1,3-PDO é o fato da rota proposta no presente trabalho utilizar como principal matéria-prima glicerol, resíduo da indústria de biodiesel. Dessa forma, o intuito do presente trabalho era proceder com uma análise inicial da viabilidade econômica da síntese do 1,3-PDO pela rota tecnológica acima citada. Para isso, inicialmente uma vasta pesquisa na literatura foi realizada de forma a propor a sequência de operações unitárias que constituiriam o processo a ser analisado, bem como os parâmetros de processo para cada um dos equipamentos. A segunda fase do trabalho foi constituída pela simulação do processo em *software* específico. Por fim, foi realizado o dimensionamento dos equipamentos, e a análise do investimento, através do cálculo da estimativa de investimento na unidade e dos custos operacionais e receita operacional da mesma.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – Introdução	1
I.1 – Objetivo Geral	2
I.2 – Objetivos Específicos	2
 CAPÍTULO II: Revisão Bibliográfica	 5
II.1 Mudança de paradigma na indústria química	5
II.2 1,3-Propanodiol	7
II.2.1 – Principais propriedades e aplicações	7
II.2.2 – Processos químicos de produção	8
II.2.3 – Mercado e Aplicações	9
II.2.4 Biodiesel e Glicerol	12
II.2.5 Conversão de glicerol em 1,3 propanediol por via bioquímica	14
II.2.6 Estratégias para produção de 1,3-Propanodiol por via fermentativa	17
II.2.6.1 Síntese via glicerol	18
II.2.6.2 Síntese via glicose	19
II.2.6.3 Engenharia Genética	20
II.2.7 Processo de purificação do 1,3-PDO de origem microbiana	26
II.2.7.1 Microfiltração	26
II.2.7.2 Ultrafiltração	26
II.2.7.3 Nanofiltração	27
II.2.7.4 Troca Iônica	28
II.2.7.5 Evaporação	28
II.2.7.6 Destilação	29
 CAPÍTULO III: Metodologia	 31
III. 1 Definição das etapas do processo	31
III. 2 Simulação do processo	33
III. 3 Dimensionamento de Equipamentos e Análise de investimento	38

CAPÍTULO IV: Resultados e Discussão	43
IV. 1 Simulação do Processo	42
IV. 2 Dimensionamento de equipamentos e análise de investimento	45
IV.2.1 Dimensionamento dos equipamentos	45
IV.2.2 Custo por equipamento	47
IV.2.3 Investimento total do projeto (CAPEX)	49
IV.2.4 Receitas e custo operacional (OPEX)	52
IV.2.5 Taxa interna de retorno (TIR)	54
IV.2.6 Análise de sensibilidade para a capacidade da unidade	56
 CAPÍTULO V: Conclusões	 59
 Referências Bibliográficas	 62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1	A participação de produtos de processos biotecnológicos no volume de vendas de produtos químicos por produtos grupos em 2004 e em 2015. (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009).	7
Figura II.2	Rotas químicas de síntese do 1,3-PDO. A) Tecnologia Degussa. B) Tecnologia Shell. (Fonte: Saxena et al., 2009).	9
Figura II.3	Síntese do PTT a partir de 1,3-PDO e ácido tereftálico (Fonte: Saxena et al., 2009).	11
Figura II.4	Reação de transesterificação para produção de biodiesel (Fonte: http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-transesterificacao.htm ., acesso em 24/12/2012)	12
Figura II.5	Rota metabólica para produção de 1,3-PDO (Fonte: Saxena et al., 2009)	16
Figura III.1	Diagrama de blocos do processo proposto para a produção de 1,3-PDO a partir de glicerol por via bacteriana.	32
Figura III.2	Problema de simulação de processo (Fonte: adaptado de Abdelhady e Eden, 2007).	34
Figura III.3	Tela da simulação para o processo em questão no <i>software</i> Aspen Plus® V.7.2.	35
Figura III.4	Blocos de processo para simulação do evaporador em três estágios no Aspen Plus®.	38
Figura III.5	Tela do <i>software</i> Aspen Process Economic Analyser® V.7.2 utilizado para dimensionamento de equipamentos e análise do investimento.	41
Figura IV.1	Sensibilidade: Capacidade da unidade x TIR.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Propriedades do 1,3-propanodiol. (Fonte: ChemicalBook., 2010).	8
Tabela II.2	Parâmetros de processo de fermentações para produção de 1,3-PDO por diferentes agentes biológicos e diferentes estratégias de condução do processo (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009)	22
Tabela III.1	Conversão de glicerol a produto e subprodutos na fermentação bacteriana.	36
Tabela III.2	Modelo de equipamento considerado para cada um dos blocos de simulação.	42
Tabela IV.1	Balanço de massa realizado na simulação do processo: características das principais correntes.	44
Tabela IV.2	Dimensões dos principais equipamentos de ISBL da unidade de produção de 1,3-PDO por via bacteriana..	45
Tabela IV.3	Dimensões dos principais equipamentos de OSBL da unidade da produção de 1,3-PDO por via bacteriana..	47
Tabela IV.4	Custo dos principais equipamentos de ISBL e OSBL da unidade da produção de 1,3-PDO por via bacteriana.	48
Tabela IV.5	Estimativa de Investimento total do projeto.	50
Tabela IV.6	Atualização do valor do Investimento total do projeto de 2009 para o ano de 2012.	51
Tabela IV.7	Premissas de preços unitários para produto, matérias-primas, insumos e salários.	52
Tabela IV.8	Custo operacional anual total da unidade.	53
Tabela IV.9	Estimativa de EBITDA para a unidade.	54
Tabela IV.10	Análise de TIR para a unidade de 30kta.	55
Tabela I V.11	Análise de TIR para a unidade de 100kta.	56
Tabela IV.12	Análise de TIR para a unidade de 200kta.	57

CAPÍTULO I – Introdução

O sistema produtivo moderno se desenhou no último século e meio tendo como principais matérias-primas aquelas oriundas de fontes fósseis. Assim, pode-se considerar que a sociedade desenvolveu suas tecnologias e utilizou essas matérias-primas sem nenhum tipo de restrição, como se fossem inesgotáveis e totalmente inofensivas. Com o aumento da demanda por toda a gama de produtos oriundos dessas matérias-primas, apenas nas últimas décadas maior atenção vem sendo dada à necessidade de mudança do paradigma produtivo mundial, uma vez que se trata de matérias-primas não renováveis e que causam efeitos ambientais sérios, como já se vem observando em fenômenos como intempéries climáticas, chuvas ácidas, aumento da temperatura média do planeta, entre outros.

Assim, está claro que há a necessidade de desenvolver novas tecnologias - ou aperfeiçoar já existentes – que utilizem matérias-primas de fonte renovável e que sejam ambientalmente amigáveis. Nesse sentido, os avanços na biotecnologia de forma geral vêm se mostrando como uma alternativa de indiscutível importância no desenvolvimento desses novos processos. Isso se dá, pois com atuais conhecimentos em engenharia genética e metabólica é possível desenvolver organismos geneticamente modificados que são capazes de metabolizar substratos muitas vezes complexos em produtos de interesse – através de inúmeros passos reacionais, o que tornaria a replicação desse processo através da “engenharia química tradicional” simplesmente economicamente inviável – apresentando interessantes valores de produtividade, seletividade, etc. Além disso, o desenvolvimento de equipamentos específicos para a separação desses bioprodutos dos complexos meios fermentativos vem apontando cada vez mais os bioprocessos como potenciais substituintes dos atuais processos petroquímicos.

Dessa forma, o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) vem se apresentando como um interessante produto que se enquadra no contexto acima descrito. Esse pode ser produzido por via fermentativa a partir da metabolização de glicerol. Esse já é o primeiro importante fator em relação a essa tecnologia de produção de 1,3-PDO, já que consome rejeito da indústria de biodiesel, sendo interessante do ponto de vista ambiental assim como em relação à economicidade do processo, já que com o aumento da produção de biodiesel a expectativa é da redução do custo dessa matéria-prima. Além

disso, o 1,3-PDO apresenta relevantes aplicações na área farmacêutica, na formulação de biocidas de baixo custo, como aditivo em solventes, adesivos, laminados, resinas, detergentes e cosméticos, além da aplicação como agente anticongelante e conservante de alimentos. Porém, a mais proeminente aplicação do 1,3-PDO é como monômero na síntese de polímeros como o poli (tereftalato de trimetileno) (PTT) que é um poliéster biodegradável com potencial para ser usado na fabricação de tapetes (Chuah, 1996), na indústria têxtil (Brown e Chuah, 1997), e de filmes e embalagens (hwo et al., 1999). O 1,3-PDO também pode ser utilizado na produção de outros poliésteres, poliuretanos e poliéteres.

Nesse sentido, o presente trabalho propõe-se a fazer uma avaliação da viabilidade técnico-econômica de uma planta de produção de 1,3-PDO por via fermentativa a partir de glicerol no atual estado da arte da tecnologia. Para isso, após pesquisa na literatura especializada para entenderem-se as propostas de processo a serem implementados na unidade, bem como os parâmetros de processo para cada uma das operações unitárias, foi realizada a simulação do processo e a partir dessa o dimensionamento dos equipamentos e análise do investimento. Por fim, realizou-se análise de sensibilidade em relação à capacidade da unidade estudada.

I.1 – Objetivo Geral

O presente trabalho pretende promover uma análise inicial de viabilidade técnica e econômica da produção de 1,3-propanodiol a partir de glicerol por via bacteriana.

I.2 – Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar uma pesquisa a respeito do estado da arte atual em relação à rota acima descrita, de forma a ser capaz de definir:
 - Dentre as diferentes estratégias de conversão de glicerol em 1,3-PDO que vem sendo pesquisada, a melhor seqüência de operações unitárias para compor o processo a ser analisado;

- Os parâmetros de processo para cada uma das operações unitárias, como pressões e temperaturas de operação, conversões e produtividades da fermentação, composição de correntes de saída de colunas de destilação, entre outros.
- A partir da sequência de etapas do processo definidas inicialmente e dos parâmetros de processo para cada uma dessas etapas, realizar a simulação do processo, para uma unidade de 30 kta (Quilo toneladas por ano). O objetivo dessa etapa é realizar o balanço de massa e energia em todos os equipamentos da unidade, calculando assim as vazões, composições e propriedades termodinâmicas para todas as correntes do processo, bem como calor trocado e energia elétrica necessária em cada equipamento.
- Utilizando os resultados obtidos na simulação do processo, realizar o dimensionamento dos equipamentos da unidade, bem como a obter a estimativa do investimento na obtenção de cada equipamento individualmente e na construção total da unidade (CAPEX).
- Realizar, também a partir dos resultados da simulação do processo, o cálculo de receita operacional e custo operacional (OPEX), obtendo assim a estimativa de EBITDA (*“Earnings Before Interests, Taxes, Depreciation and Amortization”*) para o empreendimento.
- A partir do EBITDA e do CAPEX total da unidade, realizar análise da viabilidade econômica da mesma, através do parâmetro de análise de investimentos taxa interna de retorno.
- Avaliar a sensibilidade da viabilidade econômica do empreendimento (analisada através da taxa interna de retorno do mesmo) em relação à capacidade da unidade.

Visando atingir tal objetivo, este trabalho foi dividido nos seguintes capítulos: CAPÍTULO I, o qual contextualiza o tema abordado e explicita a motivação para tal; CAPÍTULO II, abrangendo os objetivos gerais e o objetivo específico do presente estudo; CAPÍTULO III, o qual constitui uma breve revisão bibliográfica sobre o tema principal do presente trabalho; CAPÍTULO IV, explicitando a metodologia utilizada nas diversas etapas transcorridas no desenvolvimento do estudo; CAPÍTULO V, contendo

os resultados da simulação do processo, do dimensionamento dos equipamentos, do custo de investimento na unidade, do custo operacional e receita operacional, e da análise de sensibilidade realizada; CAPÍTULO VI, o qual pretende apresentar as conclusões obtidas a partir do presente trabalho, explicitando os principais conhecimentos obtidos a partir do mesmo.

CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica

II. 1 Mudança de paradigma na indústria química

A economia atual do mundo se apresenta altamente dependente de fontes fósseis de carbono, como petróleo, carvão, gás natural, etc., seja como fonte energética ou como matéria-prima para produção de diversos produtos. (Sakar et al, 2011). O consumo excessivo de combustíveis fósseis, especialmente em grandes centros urbanos, resultou na geração de elevados níveis de poluição durante as últimas décadas, acarretando em problemas como aquecimento global (e seus efeitos nocivos decorrentes), chuvas ácidas, problemas à saúde da população (principalmente doenças respiratórias), entre outros. Além dessa questão, os combustíveis fósseis são classificados como recursos não renováveis, de forma que o cenário atual de dependência dessas matérias-primas se mostra insustentável não apenas da ótica ambiental, mas também pela própria escassez dessa fonte de matéria e energia. Projeções já indicam que a produção anual de petróleo global vai começar a diminuir num futuro próximo (Campbell et al, 1998). Neste cenário, fontes renováveis apresentam-se como uma grande oportunidade de substituição ao petróleo e outras fontes fósseis, sejam como fontes de carbono ou como combustíveis.

Apesar da grande exposição a partir dos relativamente recentes desenvolvimentos da biotecnologia moderna, a produção de químicos a partir de fermentação não é algo novo. Na primeira metade do século 20, os produtos químicos a granel eram produzidos a partir de microrganismos, tendo como matéria-prima biomassa, tais como milho e batata. O cenário só foi modificado após o domínio da tecnologia de processamento de petróleo e gás, quando foi desenvolvida a técnica para "quebrar" o petróleo em hidrocarbonetos mais simples. Através de processos em várias etapas a produção da maior parte dos "blocos de construção" bem como sua conversão em produtos químicos ficou a cargo de processos estritamente químicos (Alper, 1999).

Como já citado anteriormente, devido às reservas limitadas de matéria-prima fóssil e das questões ambientais (impulsionadas pelo conceito de desenvolvimento sustentável) a indústria química nos últimos anos voltou a olhar com interesse para as rotas bioquímicas de conversão de matérias-primas renováveis em produtos químicos. Nas últimas duas décadas, os avanços na genética microbiana e a compreensão de vias

metabólicas celulares estão ajudando os pesquisadores a executar várias etapas enzimáticas para converter matérias-primas renováveis em produtos com alto valor agregado de uma forma muito econômica (Hartlep et al., 2002). Nesse contexto, a indústria química já está investindo em processos fermentativos de grande escala para a produção de muitos compostos. Portanto, pode-se presumir que a primeira metade do século 21 tem tudo para presenciar a mudança de paradigma da fonte de matérias-primas para a indústria química: a substituição da produção a partir de produtos de petróleo para produtos de base biológica renovável (Ragauskas et al., 2006). Já se fala em uma "economia de carboidratos" substituindo a atual "economia de hidrocarbonetos".

Vários estudos têm como objetivo estimar a participação de processos biotecnológicos na produção de diversos produtos químicos. Os resultados indicam que a participação ficava em torno de 3,0%, em 2004, porém que este número irá alcançar cerca de 15% em 2015 (Figura III.1). Com base nessas previsões, a corrida pelo desenvolvimento de processos com viabilidade econômica para produção de commodities químicas, como o ácido láctico, ácido 1,3-propanodiol, succínico e 1,4 - butanodiol, etc., por fermentação usando microrganismos, vem sendo travada pelos principais “*players*” da indústria.

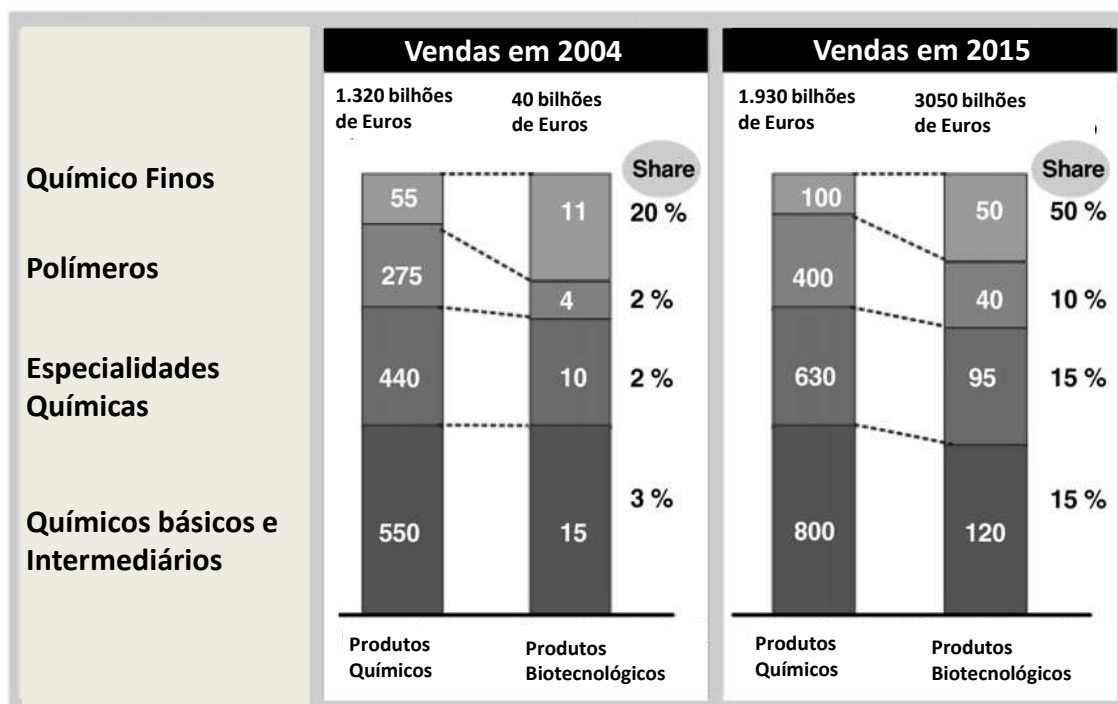


Figura II.1 – A participação de produtos de processos biotecnológicos no volume de vendas de produtos químicos por produtos grupos em 2004 e em 2015. (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009).

II.2 1,3 Propanodiol

II.2.1 Principais propriedades e aplicações

Nesse contexto de migração de matérias-primas da indústria química de fósseis para renováveis, o 1,3-propanodiol se destaca como potencial substituinte de algumas das principais commodities petroquímicas atuais devido às suas aplicações como monômero para síntese de polímeros biodegradáveis, cosméticos, alimentos, adesivos, lubrificantes, laminados, solventes, anticongelantes, produtos farmacêuticos. (Homann et al, 1990).

Nas condições normais de temperatura e pressão, o 1,3-propanodiol se encontra como um líquido incolor. Suas principais propriedades físico-químicas se encontram na tabela II.1.

Propriedades Físico-químicas	
Fórmula Molecular	C ₃ H ₈ O ₂
Massa Molar	76.09 g mol ⁻¹
Aparência	Líquido incolor
Densidade	1.053 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	-32 °C
Ponto de Ebulição	214 °C
Solubilidade em água	100 g/l
Pressão de Vapor	0,8 mmHg (@20°C)

Tabela II.1 – Propriedades do 1,3-propanodiol. (Fonte: ChemicalBook., 2010).

II.2.2 Processos químicos de produção

Os dois processos atuais de produção de 1,3-propanodiol (1,3 PDO) em escala industrial se dão pela rota a partir de acroleína – patenteado pela Degussa (agora propriedade da DuPont, Wilmington, DE, EUA) – ou a partir de óxido de etileno (tecnologia Shell).

O processo da Degussa começa a partir da hidratação catalítica em fase líquida da acroleína para formação de 3-hidroxiopropanol, o qual é então hidrogenado para a produção de 1,3 - propanodiol (Lawrence and Sullivan, 1972). Já o processo Shell produz 1,3-propanodiol por hidroformilação de óxido de etileno, seguido de hidrogenação (Chuah et al., 1995). As reações podem ser observadas na figura II.2. No primeiro caso, o rendimento não excede 40% e é de cerca de 80%, no segundo caso. Problemas nestes processos convencionais são a alta pressão aplicada nas etapas de hidroformilação e hidrogenação juntamente com a alta temperatura, além do uso do catalisador caro e libertação de intermediários tóxicos. Assim, fatores como a

produtividade dos processos citados, a recuperação de produtos e proteção ambiental, vêm incentivando ainda mais o desenvolvimento de processo biotecnológico para produção desta espécie química. (Deckwer, 1995; Biebl et al, 1999;. Hartlep et al, 2002;. Zeng e Biebl, 2002; Nakamura e Whited, 2003; Mu et al, 2006;. Cheng et al, 2007;. Xiu et al, 2007;. Yang et al, 2007).

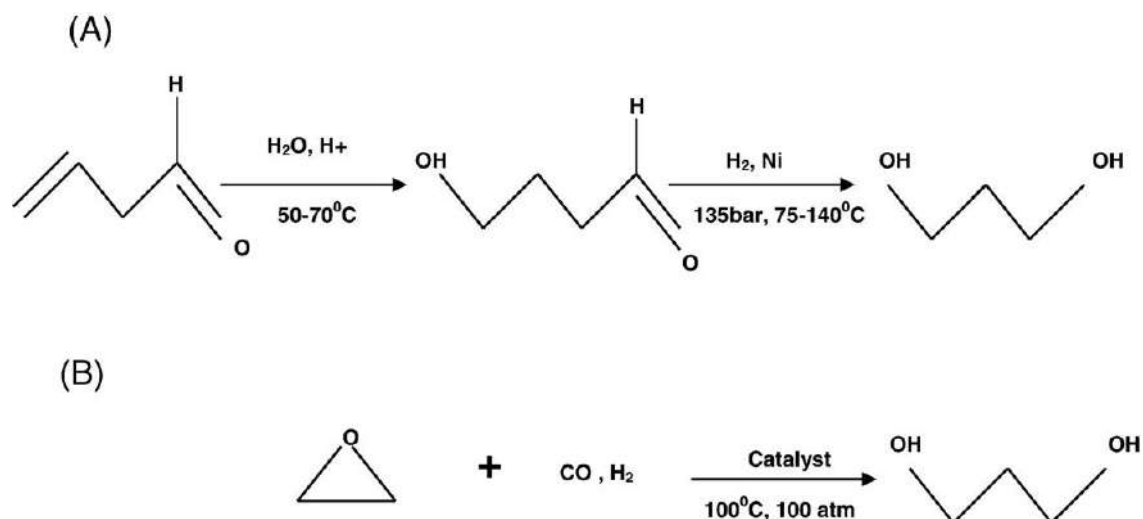


Figura II.2 - Rotas químicas de síntese do 1,3-PDO. A) Tecnologia Degussa. B) Tecnologia Shell. (Fonte: Saxena et al., 2009).

II.2.3 Mercado e Aplicações

No passado, o 1,3-propanodiol tinha mercado insignificante quando comparado com outros produtos químicos. Esse fato se dava pelas dificuldades dos processos químicos de síntese do produto, que resultavam na disponibilidade em quantidade e qualidade não suficientes. Dessa forma, o 1,3-propanodiol é considerado tradicionalmente como uma "especialidade química". Todavia, com os recentes adventos de novas rotas bioquímicas para produção do produto e de novas aplicações para o mesmo, sua demanda vem crescendo (e tende a crescer ainda mais) no futuro relativamente breve. Nos últimos anos, os avanços tecnológicos na preparação de 1,3-propanodiol resultaram em preços mais baixos no mercado, atualmente em US\$ 1760 por tonelada, e numa demanda mundial que já atinge atualmente valores acima de 45 mil toneladas por ano. (Kraus, 2008). Atualmente a DuPont já comercializa 1,3-

Propanodiol de fonte renovável, produzido via fermentação bacteriana, sob o nome comercial de Susterra® ou Zemea®, dependendo da pureza (e, logo, aplicação). De todas as formas, com a mudança de cenário na indústria petroquímica e a otimização dos processos biotecnológicos de produção do 1,3-propanodiol, acredita-se que a demanda cresça aceleradamente, atingindo volumes de negociação que o levem à classificação de “commodity química”.

Uma vez havendo um processo de síntese do produto de alta eficiência, afirma-se o grande consumo da espécie química devido às suas aplicações. O recente desenvolvimento de polímero constituído por 1,3-propanodiol como monómero é a principal aplicação do produto. Em 1995, a empresa Shell anunciou a comercialização de um poliéster novo, "Corterra™ PTT" sintetizado através de ácido tereftálico e 1,3 – propanodiol. Este polímero de poli (tereftalato de trimetileno) (PTT) é um poliéster aromático sintetizado através do mecanismo de policondensação. O grande potencial de aplicação do polímero se dá pela combinação de excelentes propriedades como boa resiliência, resistência à mancha inerente e baixa geração de energia estática e o fato de ser sintetizado através de um processo de fabricação ambientalmente amigável (Chuah et al., 1995). Assim, PTT apresenta potencial para ser usado na fabricação de tapetes (Chuah, 1996), na indústria têxtil (Brown e Chuah, 1997), e de filmes e embalagens (Hwo et al., 1999). Outra propriedade do PTT que gera grande interesse no atual cenário mundial é o fato de ser um polímero biodegradável, sendo essa uma vantagem fundamental que pode levá-lo a ser um forte candidato à substituinte de diversos polímeros utilizados atualmente como polietileno, polipropileno e policloreto de vinila. Quando comparado a outros polímeros biodegradáveis de fontes renováveis como polihidroxialcanoatos (PHA) ou polilactideos (PLA) apresenta como vantagem a possibilidade das propriedades físicas do poliéster poderem ser facilmente modificadas para satisfazer especificações de fabricação do produto final plástico. Na figura II.3 pode ser observada a reação de formação do PTT.

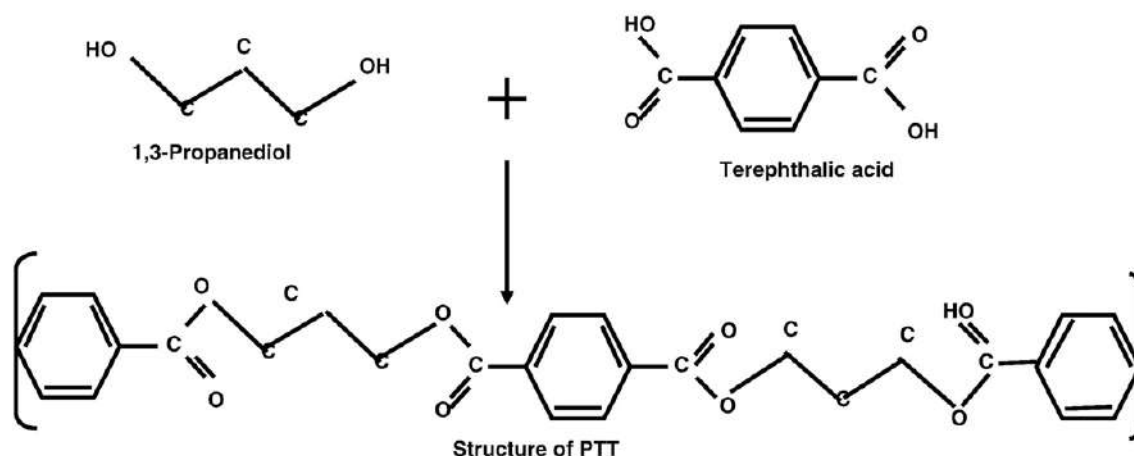


Figura II.3 – Síntese do PTT a partir de 1,3-PDO e ácido tereftálico (Fonte: Saxena et al., 2009).

Além do PTT da Shell, a DuPont em parceria com a Genecor também vem comercializando polímero a base do 1,3 PDO. A empresa que criou o Nylon, investiu sete anos de pesquisa para conseguir desenvolver o processo de produção de um polímero de fonte renovável – no caso, açúcar de milho – para aplicação na indústria têxtil. O polímero chamado Sorona™ - descrito como 95% PTT e 5% dióxido de titânio - já é utilizado na produção de camisas e outras peças de vestuário, devido às características de maciez, elasticidade, resistência e capacidade de tingimento do polímero. Além disso, todas as peças fabricadas a partir desse material levam o “selo” de artigos responsáveis ambientalmente.

Outra aplicação interessante do 1,3 PDO, ainda como monômero na indústria de polímeros, é sua utilização na síntese de polímeros balísticos transparentes. A policondensação do 1,3 PDO com 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol e dimetil tereftalato gera um polímero com excelentes propriedades de resistência ao impacto, estabilidade a raios UV e transparência, permitindo sua aplicação em artigos como vidros balísticos, lentes de contato de alta resistência, etc.

Além da aplicação na indústria de polímeros, o 1,3 PDO apresenta outras interessantes aplicações. Na área farmacêutica, a substância apresenta aplicações como tranquilizante. Apresenta aplicação também na formulação de biocidas de baixo custo, que são utilizados principalmente em equipamentos industriais como torres de resfriamento, condensadores, equipamentos de ar condicionado e sistemas de

umidificação. O 1,3 PDO também é utilizado como aditivo em solventes, adesivos, laminados, resinas, detergentes e cosméticos, além da aplicação com agente anticongelante e conservante de alimentos.

II.2.4 Biodiesel e Glicerol

Dentro do contexto da substituição das matérias-primas fósseis por de fontes renováveis, se destaca um combustível que vem ganhando espaço. O biodiesel é um combustível de características semelhantes ao óleo diesel oriundo da destilação do petróleo, porém tem como origem óleos vegetais ou animais. Assim, apresenta o apelo ambiental de ser um combustível de fonte renovável e que fecha o ciclo do carbono de sua produção (quando produzido a partir de óleos vegetais), uma vez que o CO₂ resultante da combustão nos motores é fixado pelos vegetais que são uma das matérias-primas do combustível durante o processo de fotossíntese.

A síntese do produto se dá pela reação de transesterificação dos triglicerídeos que constituem o óleo extraído das oleaginosas com algum álcool, normalmente metanol ou etanol:

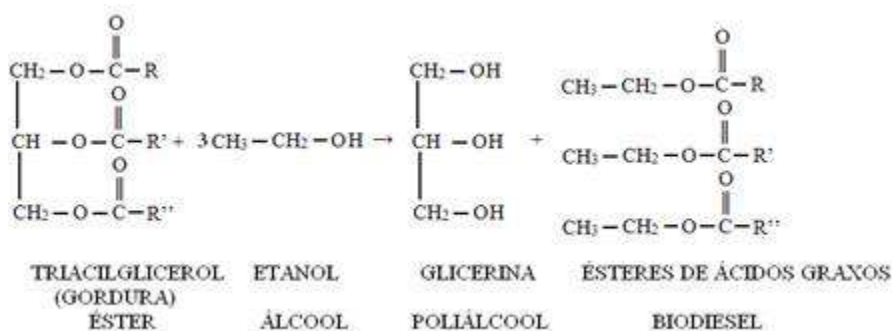


Figura II.4 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel (Fonte: <http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-transesterificacao.htm>., acesso em 24/12/2012)

Assim, como pode ser observado na figura II.4, para cada mol de triglicerídeos convertidos em biodiesel, temos a formação de um mol de glicerol. Ou seja, para cada

100L de biodiesel produzidos, cerca de 5 a 10 L do menos glamoroso glicerol são também gerados.

Dado o potencial agrícola do país e tendo como exemplo o sucesso do Proálcool a partir de 1975, em 2004 foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O objetivo do mesmo é o incentivo da produção e uso do produto, com enfoque no desenvolvimento de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis e no desenvolvimento econômico do país. Em 13/1/2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A lei tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) até 2008 e a adição de 5% (B5) até 2013. Já em 2008 o diesel comercializado no Brasil passou a conter 3% de biodiesel (B3) e as projeções indicam que o excedente de glicerol seria da ordem de 100 mil t/ano no mercado brasileiro. As previsões para 2013, onde a mistura já apresenta 5% de biodiesel (B5), são de uma produção de 250 mil t/ano de glicerol. E a tendência é do aumento drástico desse número. As especulações são do aumento da mistura para 7% de biodiesel em 2013, chegando até a 10% em 2016 e 20% em 2020.

E esse fenômeno não é exclusividade brasileira. Pelo fato do biodiesel poder ser sintetizado a partir de diferentes fontes vegetais, há espécies de clima temperado que são utilizadas para a produção do combustível em países europeus e nos EUA. De acordo com o programa da União Europeia, desde 2010 os combustíveis da frota de veículos dessa região devem conter, no mínimo, 5,75% de combustíveis de fontes renováveis. Assim, a demanda europeia por biodiesel para 2010 era de mais de 10 milhões de t/ano, gerando cerca de 1 milhão de t/ano de glicerol como coproduto. Além disso, se os Estados Unidos substituírem 2% do diesel convencional por biodiesel (B2) em 2012, conforme previsto, quase 365 mil toneladas extras de glicerol seriam disponibilizadas a mais para o mercado. Dados recentes liberados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) indicam a produção mundial de glicerol de cerca de 1,2 milhões de t/ano a partir de 2012, devido ao aumento da produção de biodiesel.

Dessa maneira, apesar de todo apelo ambiental da substituição da queima de diesel fóssil por biodiesel, um novo desafio decorre desse fato: o que fazer com toda essa quantidade de glicerol que será coproduzido? O simples despejo desse subproduto, além de criar um grave problema ambiental, seria uma solução pouco criativa, uma vez

que não se estaria aproveitando as potenciais aplicações dessa substância na produção de diferentes produtos.

Desde o início das projeções da grande produção de biodiesel para os dias atuais e futuro breve essa pergunta vem tentando ser respondida por diversas linhas de pesquisa. Assim, vem sendo desenvolvidas diversas novas aplicações para a molécula, além de melhoramento nos processos e produtos onde o glicerol já é tradicionalmente aplicado. Entre essas aplicações cabe destacar a indústria de cosméticos (onde a substância é mais conhecida como glicerina), produtos farmacêuticos, processamento de tabaco, amaciamento de fibras têxteis, aditivo em lubrificantes, fabricação de tintas e resinas, umectante e conservante na indústria de alimentos e bebidas, entre outros.

Uma aplicação da molécula de glicerol que vem ganhando destaque é exatamente como fonte de carbono a ser metabolizada por microrganismos, sendo convertida em produtos de interesse. Etanol, ácidos orgânicos, hidrogênio, polihidroxialcanoatos (PHA) são exemplos de alguns produtos possíveis. Outro produto que também pode ser sintetizado via metabolização por microrganismos é o 1,3-propanodiol, como será descrito subsequentemente. Assim, a produção da molécula de interesse 1,3 PDO, além das características de interesse já descritas apresenta mais um fator interessante: a substância pode ser produzida a partir de glicerol, uma commodity química com preço decrescente no mercado internacional, que agrega ainda maior apelo ambiental ao produto, e que pode gerar sinergias entre a usina de produção de biodiesel e a planta de produção de 1,3 PDO, sob o conceito de biorrefinaria.

II.2.5 Conversão de glicerol em 1,3 propanediol por via bioquímica

Estudos sobre a via metabólica da conversão de glicerol em 1,3 PDO vêm sendo desenvolvidos desde os anos de 1980. Com o grande avanço no entendimento da biologia molecular e dos equipamentos analíticos que permitem a execução dos experimentos, o mecanismo metabólico desse processo já é considerado entendido em pormenor.

Como pode ser observado na figura II.5, a via metabólica tem suas bioreações catalisadas basicamente por quatro enzimas principais. Estas são a glicerol desidratase (GDHt), 1,3-propanodiol oxidoreductase (PDOR), glicerol desidrogenase (GDH) e

dihidroxiacetona fosfato quinase (DHAK). A metabolização do glicerol envolve duas vias paralelas: redutivas e oxidativa.

A via redutiva é realizada em dois passos enzimáticos. A primeira enzima, a GDHt remove uma molécula de água a partir de glicerol para formar o 3 hidroxipropionaldeído (3-HPA), que é depois reduzido a 1,3-propanodiol em um segundo passo enzimático, catalisado pela enzima PDOR dependente de NADH.

Já na via oxidativa, o glicerol é desidrogenado a dihidroxiacetona (DHA) através da enzima GDH associada a NAD⁺. Em seguida a DHA é convertida a dihidroxiacetona fosfato (DHAP) pela enzima DHAK ATP-dependente (Forage & Lin, 1982).

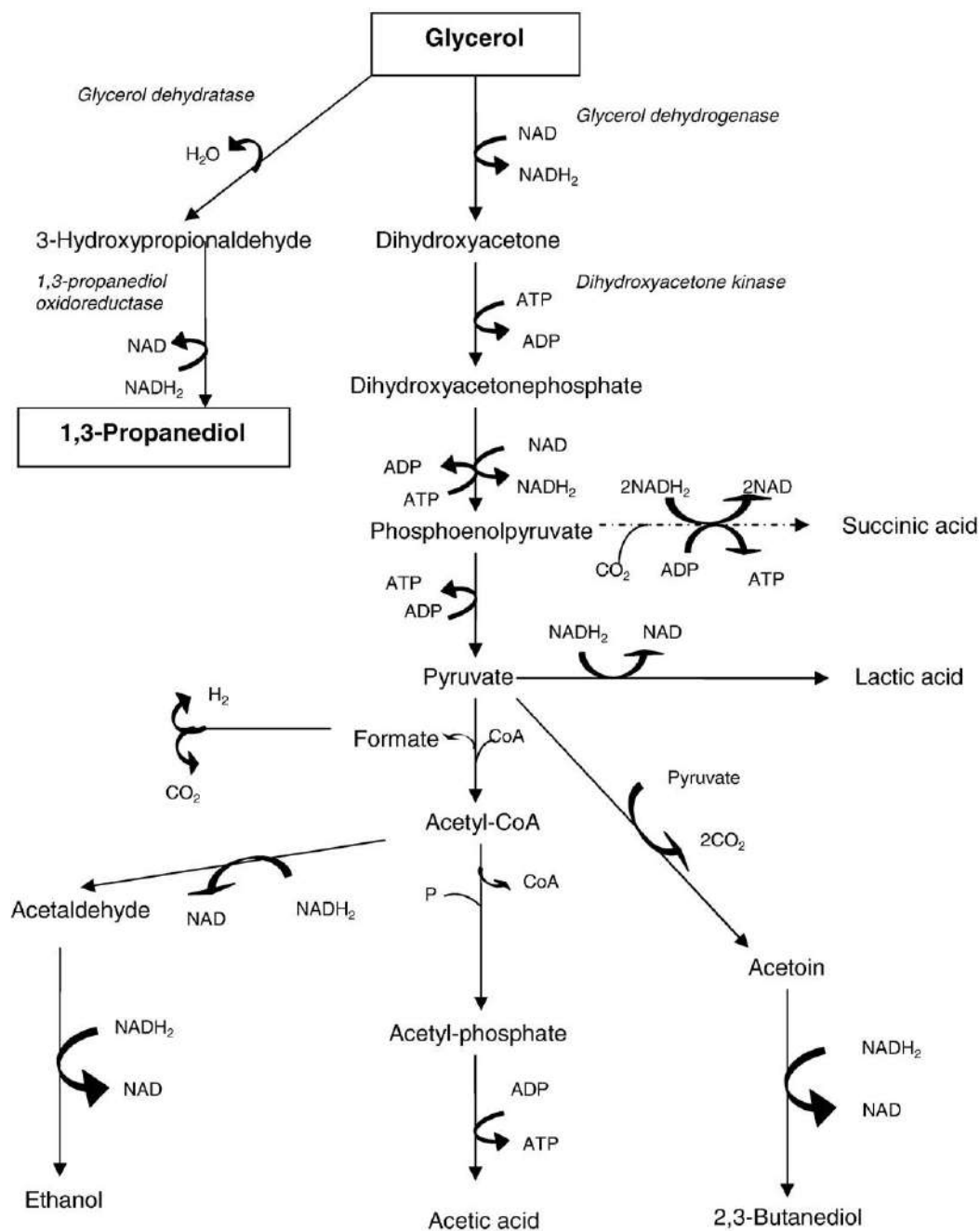


Figura II.5 – Rota metabólica para produção de 1,3-PDO (Fonte: Saxena et al., 2009)

Assim, para que haja conversão microbiana de glicerol em 1,3-propanodiol há necessidade de o glicerol ser metabolizado por essas duas vias paralelas descritas. Na via redutiva, na qual o glicerol é desidratado a 3-HPA, e em seguida hidrogenado a 1,3-propanodiol há consumo de NADH₂. Assim, há necessidade da geração da forma hidrogenada de NAD, o que ocorre na via oxidativa, onde o glicerol é transformado a

DHA, reação que leva NAD^+ a NADH_2 . A molécula de DHA formada continua sendo metabolizada na via oxidativa, chegando a metabólitos como lactato, acetato, butirato, etanol, butanodiol, CO_2 , H_2 , entre outros, no final de todos os passos enzimáticos. Essas moléculas geradas são subprodutos do processo de síntese de 1,3 PDO a partir de glicerol. Assim, o processo deve ter suas condições otimizadas e o biocatalisador desenvolvido de forma a aumentar a seletividade da conversão do substrato ao produto principal e não a essas substâncias citadas.

Teoricamente, o rendimento mais elevado de 1,3-propanodiol é obtido se apenas acetato for formado como subproduto. Nesse cenário, para cada três moléculas de glicerol metabolizadas, uma molécula é utilizada para a produção de acetato na via oxidativa. Nessa via, o passo enzimático catalisado pela GDH gera duas moléculas de NADH_2 . Essas moléculas de NADH_2 são utilizadas na via redutiva pela enzima PDOR na conversão do 3-HPA a 1,3-propanodiol, fechando o ciclo entre NAD^+ e NADH_2 . Isso é válido, se for ignorada a formação de biomassa, ou seja, se todo carbono proveniente do glicerol fosse direcionado a formação de 3-HPA ou DHA, o que é utópico uma vez que o organismo precisa desviar parte da fonte carbono para crescimento e multiplicação.

Em geral, pode-se considerar que quanto maior a disponibilidade de NADH_2 , maior é a produção de 1,3-propanodiol. O 1,3-propanodiol produzido não passa por nenhum passo adicional de metabolização, de forma que o produto acaba se acumulando no meio. O papel fisiológico da formação de 1,3-propanodiol é regenerar os equivalentes redutores que são libertados a partir da formação de DHA e, durante a oxidação adicional do DHAP (Zhu et al., 2002), ou seja, balancear o ciclo entre as espécies NAD^+ e NADH_2 .

II.2.6 Estratégias para produção de 1,3-Propanodiol por via fermentativa

1,3-propanodiol é um dos mais antigos produtos de fermentação conhecidos. Foi identificado já em agosto de 1881 por Freund em fermentação de meio contendo glicerol, em cultura com *Clostridium pasteurianum*.

A biossíntese de 1,3-propanodiol a partir de glicerol é a estratégia mais explorada e discutida em detalhe. No entanto, outros substratos baratos e abundantes

tais como a glicose ou o amido também estão sendo estudados como possíveis fontes de carbono para serem metabolizadas a 1,3 PDO.

II.2.6.1 Síntese via glicerol

Como previamente discutido, a relevância comercial e ambiental da utilização de glicerol vem aumentando consideravelmente nos últimos anos devido à sua formação inevitável como subproduto da reação de transesterificação na produção de biodiesel.

A utilização de microrganismos naturais para a produção de 1,3-propanodiol por bactérias já é bem descrita na literatura. Já foram descritas como produtoras naturais de 1,3-propanodiol a partir de glicerol bactérias dos gêneros *Klebsiella* (Forage e Foster, 1982, *Clostridia* (Biebl et al, 1992), *Citrobacter* (Homann et al, 1990), *Enterobacter* (Barbirato et al, 1995) e *Lactobacillus* (Schutz e Radler, 1984).

Fermentação em batelada é a estratégia mais simples de condução de um bioprocessos, sendo a primeira forma experimental para desenvolvimento do processo. Himmi et al. (1999) realizaram fermentações com glicerol como fonte de carbono. O pesquisador teve como resultado a conversão de 129 g/L de glicerol em 67 g/L de 1,3 - propanodiol. A fermentação de glicerol por *K. pneumoniae* DSM 2026 (NCTC 418) resultou em rendimento e concentração final de 1,3 PDO satisfatórios (Homann et al, 1990;. Tag, 1990). Este microrganismo mostrou-se capaz de converter 120 g/L, apresentando rendimento de 0,53-0,56 mol de 1,3 PDO / mol de glicerol e produtividade de 1,68-2,2 g/L/h.

A biossíntese de 1,3-propanodiol pelas espécies bacterianas *K. pneumoniae*, *C. freundii*, *E. agglomerans* e *C. butyricum* também foram investigados por Barbirato et al. (1998) sob a estratégia de fermentação em batelada de glicerol. Os experimentos utilizando *C. butyricum* como agente biológico em meio de crescimento contendo a concentração de 112 g/l de glicerol industrial resultaram na concentração final de 1,3-propanodiol de 63,4 g/l, com um rendimento para a conversão de 0,69 mol/mol. Ao comparar a eficiência da fermentação entre os quatro bactérias, *C. butyricum* foi a espécie que apresentou resultados mais promissores, de forma que seguiu-se com experimentos sob fermentação contínua para a cepa de bactéria. Sob essa nova condição

de fermentação, conseguiu-se uma produtividade mais elevada, mas a concentração final de 1,3-propanodiol foi menor.

Ao submeter-se a mesma bactéria à condição de fermentação por batelada alimentada, resultado indicam maiores concentrações finais de 1,3-propanodiol, juntamente com maior produtividade. Uma nova cepa de *C. butyricum* (E5) que foi isolada por Petitdemange et al. (1995) mostrou resistência à concentrações elevadas de glicerol e 1,3-propanodiol. Usando fermentação em batelada alimentada, 109 g/L de glicerol industrial foram convertidos em 58 g/L de 1,3 - propanodiol.

II.2.6.1 Síntese via glicose

Há na literatura descrição de algumas espécies de microrganismos capazes de metabolizar a conversão de glicose em glicerol, porém a natureza não apresenta nenhuma espécie capaz de executar a conversão direta de glicose a 1,3 PDO. Nesse sentido, bastante esforço tem sido dispendido em pesquisas envolvendo engenharia genética, de forma a gerar microrganismo geneticamente modificado que possua todas as enzimas necessárias à conversão direta da glicose e em 1,3 PDO. DuPont e Genecor apresentam patentes nesse sentido, nas quais descrevem a sequência de DNA inserida no microrganismo modificado, no caso *E. Coli* (Cervin, Soucaille & Valle, 2008). Todavia, os parâmetros de conversão e produtividade para esses organismos são inferiores aos de organismos que metabolizam a conversão direta de glicerol a 1,3-PDO.

Entre os organismos que naturalmente conduzem a conversão de glicose a glicerol pode-se destacar as leveduras *S. cerevisiae*, *S. rouxii*, *T. magnoliae*, *Candida glycerinogenes* e *P. farinosa* (Zhuge et al., 2001). O grande problema da utilização dos microrganismos acima descritos no processo de síntese de 1,3 PDO a partir de glicose é o fato de necessitar-se de uma etapa a mais no processo, uma vez que haveria necessidade de um biorreator para a conversão de glicose em glicerol, e uma segunda etapa reacional para converter o glicerol no produto final. Caso o preço do substrato glicose fosse muito mais barato do que do glicerol, essa estratégia poderia até ser considerada em análise mais profunda, porém levando em conta a tendência que já vem sendo observada de excesso de oferta de glicerol e decorrente redução de preço, não parece ser uma estratégia com potencial de implementação. Além disso, o

desenvolvimento de bioprocesso que partisse de glicose para produção de 1,3 PDO não só perderia o apelo ambiental da utilização do rejeito da cadeia produtiva de biodiesel como também poderia sofrer críticas pelo fato de estar utilizando açúcares para no processo, logo estando competindo com fonte de alimentos para humanos e animais.

II.2.6.3 Engenharia Genética

Os baixos rendimentos, produtividades e títulos apresentados por agente biológicos e diversos processos de fermentação acabam comprometendo a viabilidade econômica de diversas destas tecnologias verdes quando comparadas aos processos químicos usuais. Contudo, essas discrepâncias podem ser significativamente reduzidas através da aplicação de procedimentos de engenharia genética e metabólica. Com os avanços da técnica de sequenciamento genético e outros métodos de engenharia genética, está se tornando muito mais plausível a aplicação de engenharia metabólica em microrganismos naturalmente produtores de dado produto de interesse, de forma a otimizar seus fluxos metabólicos, o que acarreta na melhoria de produtividade e outros parâmetros correlatos.

Neste contexto, pesquisas envolvendo engenharia genética e metabólica no intuito de melhorar os parâmetros de produção de 1,3-PDO por microrganismos vêm sendo desenvolvidas tanto em ambiente acadêmico quanto a nível industrial. Essas pesquisas vêm seguindo basicamente quatro tipos de abordagem. A primeira busca a introdução de gene que permite a formação de glicerol a partir de açúcares ou intermediários da glicólise para produção de uma cepa bacteriana que naturalmente é capaz de produzir 1,3-propanodiol a partir de glicerol (Sprenger et al, 1989;. Tong e Cameron, 1992; Nevoigt e Stahn, 1997). A segunda estratégia é exatamente o contrário: procura-se introduzir os genes que permitem a conversão de glicerol em 1,3-propanodiol em uma bactéria naturalmente produtora de glicerol a partir de açúcares. A terceira abordagem tem como objetivo a introdução de ambos os genes em um organismo que naturalmente não apresenta nenhuma dessas rotas bioquímicas. A quarta abordagem se dá na introdução de genes que permitem a conversão de glicerol em 1,3-propanodiol em um organismo que não apresentava essa via metabólica naturalmente.

Nas primeiras três abordagens, a ênfase é na construção de único organismo capaz de produzir 1,3-propanodiol a partir da glicose. Independentemente dos avanços atingidos por essas linhas de pesquisa, conforme já citado anteriormente, o problema dessa abordagem é a perda do apelo da utilização de rejeito da indústria do biodiesel (e as possíveis sinergias com esta), além das possíveis críticas da utilização de fonte alimentícia para produção de produtos químicos.

A quarta abordagem apresentou alguns resultados interessantes. Os genes que codificam as enzimas do metabolismo de glicerol - GDHt (dha B, C, E), PDOR (dha T), DHPK (dha K) - pertencem a uma e a mesma região do genoma das espécies que naturalmente convertem glicerol em 1,3-PDO. Esta região do genome é denominada dha (Forage e Lin, 1982) em *K. pneumoniae*. Assim, Tong e Cameron sintetizaram o cosmídeo pTCI contendo essa informação genética, o qual foi inserido em *E. coli*. Essa cepa geneticamente modificada apresentou atividade das enzimas associadas com os quatro genes inseridos quando em presença de glicerol. Quando esta cepa *E. coli* AGI/pTC1 foi cultivada em meio complexo e contendo maior concentração de glicerol, o rendimento do 1,3-propanodiol a partir de glicerol atingiu o de 0,46 mol / mol. (Tong e Cameron, 1992).

Dessa forma, a tabela II.2 sumariza diferentes microrganismos em diferentes formas de condução do processo fermentativo que apresentam resultados notórios no que diz respeito aos valores de rendimento, produtividade e título de 1,3-PDO, sejam organismos naturais, organismos que sofreram melhoramento genético ou até organismos geneticamente modificados.

Condução do processo	Organismo	1,3-PDO (g/L)	YPD (mol/mol)	QPD (g/L/h)	Referência
Batelada	K. pneumoniae ATCC 15380	57.7	0.56	2.4	Tag (-1990)
	K. pneumoniae M 5aI	58.8	0.53	0.92	Cheng et al.(-2007)
	C. butyricum DSM 5431	56.0	0.62	2.2	Biebl et al.(-1992)
	C. butyricum VPI 3266	35.0	0.65	0.6	Saint-Amans et al.(-1994)
	C. butyricum CNCM 1211	67.0	0.63	–	Himmi et al.(-1999)
Batelada Alimentada	K. pneumoniae ATCC 25955	58.1	0.44	1.0	Held (-1996)
	K. pneumoniae ATCC 25955	73.3	0.48	1.5	Held (-1996)
	K. pneumoniae ATCC 25995	73.3	0.48	0.92	Cameron et al.(-1998)

Tabela II.2 – Parâmetros de processo de fermentações para produção de 1,3-PDO por diferentes agentes biológicos e diferentes estratégias de condução do processo (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009)

	K. pneumoniae M 5a1	53.0	0.41	0.94	Cheng et al.(- 2006)
	K. pneumoniae DSM 2026	53.0	0.47	1.7	Mu et al.(-2006)
	K. pneumoniae DSM 2026	75.0	0.61	2.2	Liu et al.(-2007)
	K. oxytoca LDH 3	83.5	0.62	1.39	Yang et al.(- 2007)
	K. pneumoniae AC 15	71.0	0.64	2.37	Zheng et al.(- 2008)
	K. pneumoniae DSM 2026	61.1	0.51	2.0	Mu et al.(-2008)
	C. butyricum DSM 5431	51.3	0.68	2.97	Gunzel et al.(- 1991)
	C. butyricum VPI 3266	65.0	0.69	1.0	Saint-Amans et al.(-1994)

Tabela II.2 (Continuação) – Parâmetros de processo de fermentações para produção de 1,3-PDO por diferentes agentes biológicos e diferentes estratégias de condução do processo (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009)

	C. butyricum DSM 5431	70.3	0.68	1.5	Abbad- Andalousi et al.(-1995)
	C. butyricum E5 65.6	65.6	0.65	1.2	Petitdemange et al.(-1995)
	C. butyricum DSM 5431	70.4	0.68	1.4	Reimann and Biebl(-1996)
	C. butyricum mutant	70.5	0.66	0.9	Reimann and Biebl(-1996)
	K. pneumoniae AC 15	74.07	0.62	3.08	Zheng et al.(- 2007)
Batelada Alimentada em dois estágios	K. pneumoniae DSM2026	48.5	0.61	4.9	Menzel et al.(- 1997)
Contínuo	C. butyricum F 2b	46.0	0.53	3.4	Papanikolaou et al.(-2000)
Contínuo em dois estágios	C. butyricum F 2b	43.5	0.49	1.33	Papanikolaou et al.(-2008)
	C. freundIII DSM 30040	41.5	0.62	1.38	Boenigk et al.(- 1993)

Tabela II.2 (Continuação) – Parâmetros de processo de fermentações para produção de 1,3-PDO por diferentes agentes biológicos e diferentes estratégias de condução do processo (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009)

Microaeróbio	K. pneumoniae DSM2026	59.50	–	1.57	Chen et al.(- 2003)
Batelada alimentada microaeróbia	K. pneumoniae DSM 2026	72.0	0.57	2.1	Liu et al.(-2007)
	K. pneumoniae M5a1 83.56	83.56	0.62	1.61	Yang et al.(- 2007)
Aeróbio	K. pneumoniae XJPD-Li	65.26	0.56	3.16	Ma et al.(-2009)
	K. pneumoniae TUAC01	70.6	0.56	1.05	Hao et al.(-2008)
Células imobilizadas	K. pneumoniae ZJU	4.1	0.30	16.4	Zhao et al.(- 2006)
	C. freundIII DSM 30040	16.4	0.57	8.2	Pflugmacher and Gottschalk(- 1994)

Tabela II.2 (Continuação) – Parâmetros de processo de fermentações para produção de 1,3-PDO por diferentes agentes biológicos e diferentes estratégias de condução do processo (Fonte: adaptado de Saxena et al., 2009)

II.2.7 Processo de purificação do 1,3-PDO de origem microbiana

Após a condução da fermentação, seja em batelada, batelada alimentada ou processo contínuo, o 1,3-PDO de interesse, por ser um produto extracelular, se encontra em uma mistura complexa em meio aquoso contendo substrato não consumido, células, produtos celulares, subprodutos, etc. Dessa forma, a fermentação em si é apenas a primeira etapa do processo de obtenção de 1,3-PDO por via bacteriana. Após a biossíntese do produto, uma série de operações unitárias é necessária para obter-se o 1,3-PDO dentro dos padrões de pureza para comercialização. As etapas de separação a serem descritas foram propostas pela equipe de P&D da DuPont na patente US 2005/0069997 A1 (Adkesson et al, 2005).

II.2.7.1 Microfiltração

A primeira etapa no processo de purificação do 1,3-PDO consiste em remover a biomassa e material particulado de maior granulometria do meio. Alguns processos com esse objetivo são de corriqueira utilização na indústria química atual, como principalmente centrifugação e processos de filtração.

A patente US 2005/0069997 A1 descreve como operação unitária que apresenta resultados mais satisfatórios para essa etapa do processo como sendo microfiltração tangencial através de elementos filtrantes cerâmicos em suporte de aço inoxidável.

As vantagens da utilização dessa estratégia de filtração consistem no fato de ser uma tecnologia plenamente estabelecida para remoção de células de meios fermentativos, além da filtração se dar de forma contínua (com paradas programadas para limpeza dos elementos filtrantes) e com menores tensões de cisalhamento exercidas sobre as células, o que garante que o conteúdo intracelular continue dentro das células, facilitando as etapas seguintes de purificação do produto.

II.2.7.2 Ultrafiltração

Um segundo passo de filtração é recomendado no processo de purificação do 1,3-PDO. O objetivo da ultrafiltração é garantir a remoção de contaminantes de pesos

moleculares relativamente altos. Assim, essa etapa deve ser conduzida com membranas de peso molecular de corte de aproximadamente 5000 Daltons, requerendo assim a pressão de cerca de 60 psi.

Essa etapa intermediária de filtração garante a melhor eficiência de uma terceira etapa de filtração (nanofiltração), que será descrita a seguir.

II.2.7.3 Nanofiltração

Após as etapas de microfiltração e ultrafiltração, pode-se afirmar que o meio está essencialmente livre de material insolúvel. Todavia, é interessante garantir o máximo de remoção de impurezas previamente às próximas etapas do processo de separação e purificação do produto de interesse, de forma a reduzir incrustações nas colunas de destilação, reduzir problemas de corrosão, entre outros fatores.

Assim, a nanofiltração tem como objetivo a remoção de contaminantes de baixo peso molecular, como sacarídeos residuais, proteínas, sais utilizados na formulação do meio de crescimento, além de compostos produzidos na fermentação como sais de ácidos orgânicos, 1,2-4 butanotriol, entre outros.

A mesma patente cita como método preferencial a utilização de membranas espirais de material polimérico seletivo para conduzir a nanofiltração, já que esses meios filtrantes, além da rejeição por tamanho de poro, também apresentam a propriedade de rejeitar a passagem de moléculas fortemente carregadas. Os pesquisadores citam que a utilização dessa estratégia para nanofiltração resultou na remoção de aproximadamente 100% dos sacarídeos residuais, 93% dos componentes absorvedores de UV (a 460 nm) e 40-60% dos componentes iônicos, sendo esse valor de 90% para cátions divalentes e 33% para ácidos orgânicos fracos. (Adkesson et al, 2005)

Vale ressaltar que o método garante rejeição nula a componentes de peso molecular baixo e sem carga líquida, como o 1,3-PDO e glicerol.

As condições de operação indicadas são diferença de pressão entre 200 e 600 psi, sendo as membranas poliméricas apresentando peso molecular de corte entre 200 e 400 Daltons.

II.2.7.4 Troca Iônica

Após as três etapas de filtração, parte considerável dos componentes já se apresenta devidamente removida. Porém, componentes de baixo peso molecular e sem carga (ou íons fracos) ainda se encontram no meio, como etanol, ácido acético, ácido butírico (primordialmente na forma de seus respectivos sais), glicerol não consumido e compostos absorvedores de raios UV.

Os compostos absorvedores de raios UV são indicados como responsáveis pela instabilidade de cor de polímeros quando submetidos a estresses térmicos. Assim sendo, é importante remover essas substâncias, uma vez que o polímero a ser sintetizado a partir do 1,3-PDO produzido necessita de estabilidade de cor em aplicações como na indústria têxtil, por exemplo.

O objetivo da utilização de leitos de troca iônica é exatamente promover a remoção desses compostos. A indicação é a utilização de resinas a base de estireno-divinilbenzeno. Como usualmente, são necessários pelo menos dois leitos de troca iônica, um de caráter catiônico e outro de caráter aniônico, de forma a permitir a absorção de contaminantes com cargas tanto positivas quanto negativas. Após saturação dos leitos, estes devem ser regenerados, o que é realizado através de circulação de solução ácida pelo leito catiônico e solução cáustica pelo leito aniônico.

II.2.7.4 Evaporação

Após a etapa de troca iônica, a corrente de processo é direcionada à etapa de evaporação. Esta ocorre após as etapas de filtração e troca iônica, pois essas etapas prévias são necessárias para remoção de compostos que poderiam causar incrustações e corrosão nos evaporadores, o que reduziria o tempo de campanha do equipamento e aumentaria os custos do processo.

O objetivo dessa operação unitária é promover a redução da vazão a ser direcionada às colunas de destilação pela remoção de água da corrente de processo. Esse fato é de extrema importância, pois a vazão da corrente de entrada nas colunas de destilação é proporcional à área da seção transversal das colunas, ou seja, quanto maior a vazão a ser tratada, maior necessita ser a dimensão do equipamento, logo maior o

investimento dispendido no mesmo. Dessa forma, a evaporação é conduzida de forma a levar a umidade do meio de 90% para cerca de 20%.

O equipamento indicado para promover essa etapa é um evaporador de múltiplo efeito. Neste tipo de equipamento, água é evaporada em uma sequência de estágios em série (normalmente três ou quatro evaporadores), cada um mantido à pressão mais baixa do que o último. Como a temperatura de ebulição da água diminui à medida que a pressão é reduzida, o vapor evaporado em um estágio pode ser usado para aquecer o estágio seguinte, de forma que apenas o primeiro estágio (aquele em condição de maior pressão), requer uma fonte externa de calor.

A primeira grande vantagem da utilização desse tipo de estratégia para conduzir a evaporação da água é a grande eficiência energética desse processo, uma vez que os estágios apresentam integração energética. Além disso, como o primeiro estágio se encontra em pressão atmosférica, os estágios seguintes são mantidos sob vácuo. Assim, a evaporação da água é ocorre em temperaturas menores do que 100°C. Esse ponto é bastante importante, já que se indica não submeter o produto a temperaturas superiores a 88°C por intervalos de tempo prolongados, pois pode haver formação de compostos absorvedores de raios UV, responsáveis por uma possível instabilidade de cor do produto.

II.2.7.5 Destilação

Destilação é a última etapa de separação do produto de interesse. Como não há formação de azeótropos, presença de substâncias que apresentam ponto de ebulição extremamente semelhante ao 1,3-PDO ou algo do gênero, a estratégia de condução da destilação é relativamente simples. O proposto é utilizar duas colunas, a primeira removendo compostos mais leves que o produto de interesse e uma segunda coluna para remover os contaminantes com pontos de ebulição superiores.

A corrente de entrada na primeira coluna consiste basicamente de água, glicerol não consumido, ácido butírico e ácido acético (na forma de seus respectivos sais), além, claro, do 1,3-PDO. Essa corrente é dirigida à primeira coluna de destilação, a coluna de leves, que tem como objetivo remover os compostos de ponto de ebulição inferiores ao do produto de interesse, ou seja, remover o restante de água que não foi evaporada no

evaporador de múltiplo efeito, além dos contaminantes ácido acético, ácido butírico e outros compostos orgânicos leves. Devido à necessidade de resguardar o 1,3-PDO de temperaturas altas, além da redução da demanda de calor a ser fornecida ao refeedor da coluna, a coluna é operada sob condições de vácuo. A patente US 2005/0069997 A1 sugere a utilização de coluna de destilação recheada sob pressão de operação de 55 mmHg, de forma que a temperatura do refeedor fique aproximadamente igual a 145°C.

O fundo da coluna de leves, que consiste basicamente de glicerol não consumido e 1,3-PDO, além de pequena fração de algumas outras impurezas de mais alto ponto de ebulição, é bombeado para a segunda coluna, a coluna de pesados. Esta consiste também em uma coluna recheada operada a vácuo, sob pressão de cerca de 20 mmHg, o que resulta na temperatura de fundo de cerca de 165°C. O fundo da coluna consiste de glicerol praticamente puro, o qual pode ser recirculado à etapa de fermentação ou então destinado a tratamento e descarte. Já o vapor de topo da coluna, que apresenta 1,3-PDO dentro das especificações para venda (pureza acima de 99%) é condensado, resultando no produto final da unidade, o qual é destinado para armazenamento e venda.

CAPÍTULO III – Metodologia

III. 1 Definição das etapas do processo

A primeira etapa necessária à obtenção de uma estimativa do custo de capital e custo operacional de uma planta de produção de 1,3-PDO por via bacteriana é definir qual a sequência de operações unitárias que irão compor o processo. A definição dessa sequência é fundamental para que se possa simular o processo de forma integrada, o que permite o dimensionamento de equipamentos e avaliação de custos com insumos entre outros, através dos quais pode-se proceder com a análise do investimento.

Em processos tecnologicamente maduros, a obtenção da sequência de equipamentos que compõem o processo é algo mais simples, uma vez que já há um número considerável de plantas operando segundo esse processo. Todavia, para o caso da produção bacteriana de 1,3-PDO, a tecnologia é bastante recente e não há consenso em relação à melhor rota de obtenção do produto. Assim, diversos grupos de pesquisa vêm trabalhando em diferentes propostas de processo publicando seus avanços em artigos científicos e patentes.

Assim, para propor o processo a ser analisado procedeu-se com a análise de publicações da literatura especializada, com o objetivo de entender quais estratégias para cada etapa do processo apresentam parâmetros de processo que acarretariam em uma planta química com menores custos de investimento e operacional, ou seja, qual a sequência de equipamentos que levaria a um processo mais rentável economicamente.

Dessa maneira, o processo proposto foi baseado na publicação de 1991 de Gunzel et al. no que diz respeito aos parâmetros da biossíntese do produto por metabolismo bacteriano (fermentação em si) e na patente da DuPont publicada em 2005 pelo grupo gerenciado por Adkesson no que se refere às etapas de separação e purificação do produto.

Na figura III.1 é apresentado o diagrama de blocos do processo proposto para ser analisado.

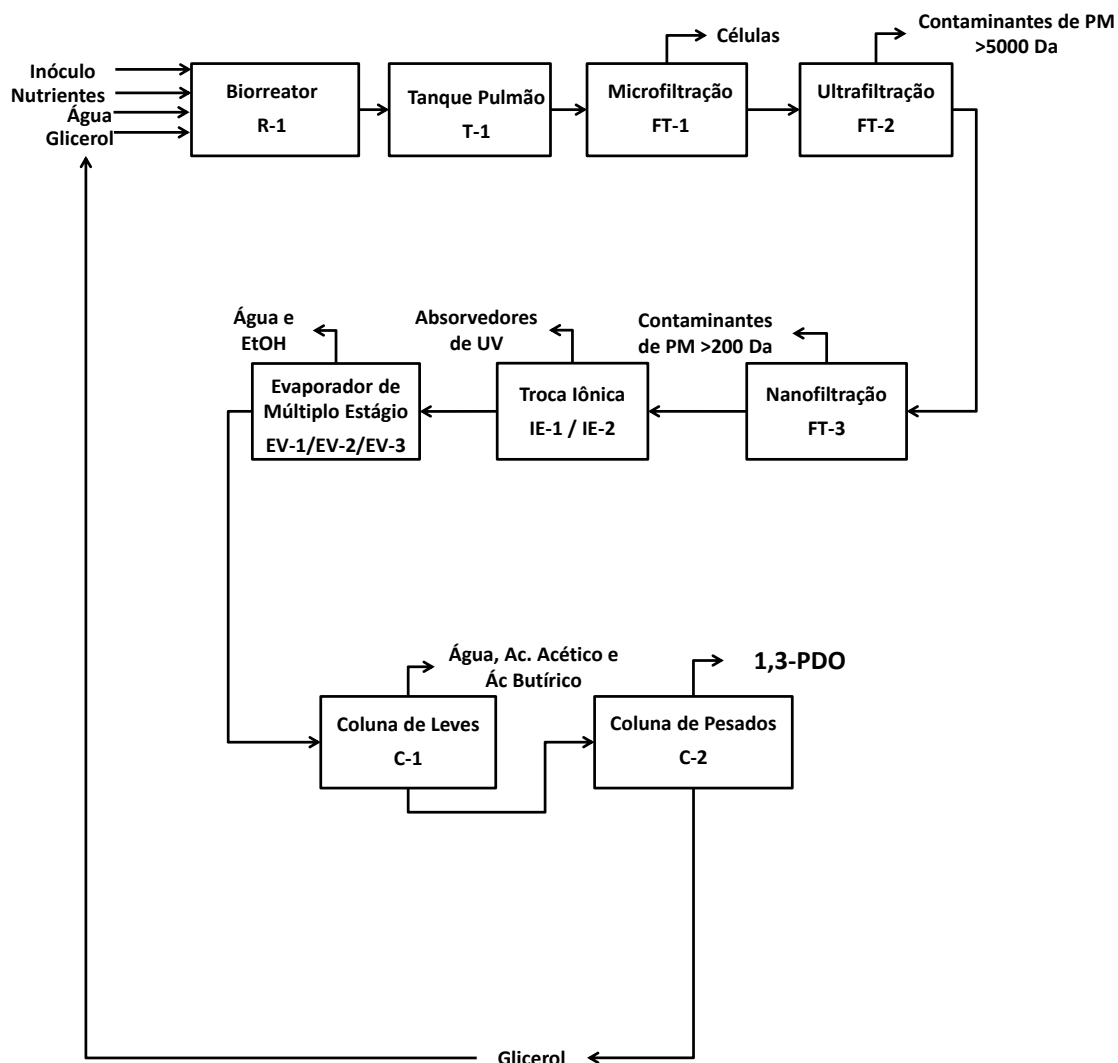


Figura III .1 – Diagrama de blocos do processo proposto para a produção de 1,3-PDO a partir de glicerol por via bacteriana.

Assim, o processo proposto inicia-se com a fermentação catalisada pelo agente biológico bacteriana pré-inoculado conduzida em batelada alimentada de glicerol em meio contendo nutrientes e água. O meio fermentado é transferido para um tanque pulmão, a partir do qual inicia-se as etapas de separação e purificação do produto, as quais são conduzidas de forma contínua. São utilizadas três etapas subsequentes de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração para remover contaminantes, conforme descrito na revisão bibliográfica. Após, é utilizada etapa de troca iônica para remover compostos que podem gerar cor indesejável no produto final. A corrente de processo é então submetida à etapa de evaporação em múltiplo estágio para reduzir o volume a ser

processado nas colunas de destilação subsequentes. São utilizadas duas colunas, a primeira separa os componentes mais leves que o 1,3-PDO e a segunda separa o produto puro pelo topo, enquanto o fundo é constituído basicamente de glicerol o qual pode ser recirculado ao início do processo.

III. 2 Simulação do processo

Uma vez havendo a proposta das etapas do processo que converterão as matérias-primas em produto, há uma etapa intermediária anterior ao dimensionamento dos equipamentos. Essa etapa é a simulação do processo. A questão a qual o problema de simulação pretende responder são os *outputs* de determinado sistema para dados *inputs* e parâmetros de processos, conforme pode ser observado na figura III.2. Assim, para um processo químico, a simulação do processo consiste em determinar o balanço de massa e energia para cada equipamento do processo, ou seja, a partir de modelos, calcular composição, vazão, e propriedades termodinâmicas das correntes de saída de cada equipamento dadas as condições de operação de cada equipamento e a corrente de entrada. A partir do resultado para cada corrente de processo no que se refere à vazão, composição e propriedades termodinâmicas pode-se aplicar modelos para dimensionar os equipamento e então avaliar o custo de investimento e operacional dos mesmos.

No intuito de reduzir o tempo necessário a esses cálculos, há uma série de pacotes computacionais que já apresentam modelos matemáticos referentes a diversos equipamentos da indústria química, banco de dados termodinâmicos de substâncias puras e misturas, modelos de cálculo de atividade, equações de estado, modelo de simulação molecular para cálculo de propriedades termodinâmicas, métodos numéricos para resolução dos sistemas de equações, entre outros. Esses pacotes computacionais são denominados simuladores de processo.

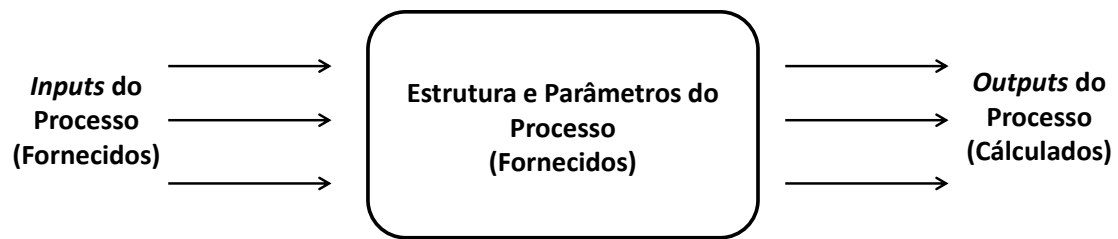


Figura III.2 – Problema de simulação de processo (Fonte: adaptado de Abdelhady e Eden, 2007)

Para o presente trabalho foi utilizado o simulador de processo Aspen Plus® V.7.2 da companhia AspenTech, Houston, EUA. Através do software e de parâmetros de processo obtidos na literatura, a simulação do processo de obtenção de 1,3-PDO por via bacteriana foi realizada. A tela da simulação implementada em ambiente do Aspen Plus® pode ser observada na figura III.3

Figura III.3 – Tela da simulação para o processo em questão no *software* Aspen Plus® V.7.2.

Conforme já discutido anteriormente, para realizar-se a simulação do processo, é necessário definir os parâmetros de processo para cada equipamento, o que foi realizado através de pesquisa na literatura especializada. A seguir são descritos os parâmetros de processo utilizados.

Para a definição da corrente de entrada no processo, tomou-se como base a produção de 1,3-PDO esperada (30 kta) para definir a vazão e a concentração inicial de glicerol foi definida como aquela que, após conversão do substrato no produto, resultasse na concentração final de 1,3-PDO descrita por Gunzel et al., que é de 51,3 g/l.

Como também já antes descrito, a fermentação foi simulada conforme descrito por Gunzel et al., ou seja, processo conduzido como batelada alimentada que apresenta produtividade de 2,97 g/l/h, formando a partir de 21,0 g/l de glicerol, 51,3 g/l de 1,3-PDO, 5,91 g/l de ácido acético, 0,11 g/l de etanol e 6,37 g/l de ácido butírico. O artigo também descreve a temperatura do bioprocessos como constante a 35°C. Assim o biorreator R-1 foi simulado como um reator estequiométrico, bloco de simulação no qual são definidas as conversões dos reagentes a cada um dos produtos. Essa escolha foi realizada, pois a descrição cinética do processo não influencia o resultado do presente trabalho especificamente, pois o dimensionamento do biorreator pode ser realizado através dos parâmetros de produtividade de 1,3-PDO (g/l/h) e produção do mesmo (g/h). Dessa forma, com base na publicação descrita, as conversões molares de glicerol inseridas como parâmetros de processo são descritas na tabela III.1:

Produto	Conversão de Glicerol (%)
1,3-PDO	68,0%
Ác. Acético	9,9%
Ác. Butírico	7,2%
Etanol	0,2%
Células	5,0%

Tabela III.1 – Conversão de glicerol a produto e subprodutos na fermentação bacteriana.

O meio fermentado de forma descontínua é direcionado a um tanque pulmão (T-1), que permite a equalização da corrente que é direcionada às etapas de *downstream*. O tanque pulmão é fundamental também para equalizar a vazão direcionada à separação do produto, já que ela é realizada de forma contínua. No que se refere à simulação do processo, o tanque pulmão não apresenta nenhuma interferência, sendo importante apenas seu dimensionamento (que é realizado através do tempo de residência definido para este) na etapa de avaliação do investimento.

O início da etapa de separação do 1,3-PDO propriamente dita é realizada através das etapas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Esses equipamentos foram simulados no Aspen Plus® como blocos separadores do tipo “Sep”. Nesse tipo de bloco de simulação, são definidos qual fração de cada componente é separado em uma corrente secundária e qual fração continua na corrente principal. Assim, na simulação de equipamento de filtração, essa corrente secundária é o retido e a corrente primária o permeado. Dessa forma, para o processo em questão foi definida retenção de todas as células após a passagem das etapas de microfiltração e ultrafiltração (FT-1 e FT-2). Como não foram levados em consideração na simulação partículas como proteínas, o bloco de nanofiltração foi adicionado para representação do processo real, mas não apresenta interferência na simulação do processo em si. O mesmo foi considerado para os leitos de troca iônica (IE-1 e IE-2), uma vez que as espécies químicas cujo objetivo desses equipamento é promover a separação (absorvedores de UV) não foram simulados individualmente.

A próxima operação unitária a ser simulada é a evaporação em múltiplo estágio. Ao contrário de simuladores de processo como o SuperPro Designer® (Intelligen Inc., EUA) que já apresentam os modelos para esse equipamento específico pré-programado, o Aspen Plus®, não oferece essa opção. Assim, o evaporador em três estágios (EV-1, EV-2 e EV-3) foi simulado como uma série de trocadores de calor (blocos do tipo “Heater” ou “HeatX”) integrados energeticamente, seguidos de vasos flash (blocos do tipo “Flash2”) para separação da fase gasosa e válvulas (blocos do tipo “Valve”) para simular as reduções de pressão entre os vasos, como pode ser observado na figura III.4. As condições de pressão em cada estágio e calor transferido no primeiro estágio (que define todo o calor trocado nos demais estágios de evaporação) foram definidas tal que

a corrente líquida de saída apresentasse umidade de cerca de 45%, ponto que foi constatado como havendo redução substancial da vazão a ser direcionada às etapas de destilação e que não há perdas excessivas de produto na fase gasosa.

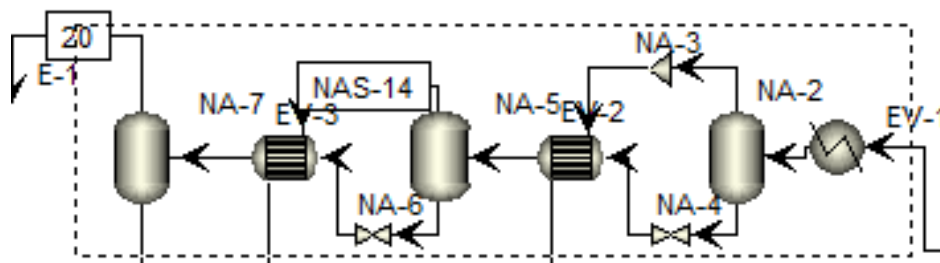


Figura III.4 – Blocos de processo para simulação do evaporador em três estágios no Aspen Plus®.

Para finalizar o processo, os últimos equipamentos a serem simulados são as duas colunas de destilação. Ambas foram simuladas como blocos do tipo “RadFrac” contendo refeedor, condensador e a coluna em si (além de equipamentos acessórios como bombas, vaso de condensado, etc.). As condições de operação foram definidas de acordo com informações da patente US 2005/0069997 A1 da DuPont, que cita pressões de operação para ambas as colunas e as composições das correntes de saída desejadas. Para a coluna de leves (C-1) a pressão de operação foi definida em 0,08 bar e o número de pratos e taxa de calor do refeedor e vazão de refluxo foram definidos de forma a obter a corrente de fundo com fração desprezível de água em temperatura próxima à descrita na patente. Similarmente, para a coluna de pesados (C-2), a pressão foi definida como igual a 0,027 bar e o número de pratos teóricos, vazão de refluxo e taxa de calor de refeedor foram obtidos de forma que a composição do destilado (produto de interesse) apresentasse as especificações para comercialização de 1,3-PDO.

IV. 3 Dimensionamento de Equipamentos e Análise de investimento

A partir dos resultados da simulação do processo, ou seja, o balanço de massa e energia completo para todas as correntes e equipamentos, é possível proceder com o dimensionamento dos equipamentos do processo. Estratégias para determinação das dimensões dos equipamentos empregados na indústria química são descritas de forma

abrangente na literatura. Modelos estocásticos ou determinísticos são utilizados para, a partir das vazões e propriedades termodinâmicas das correntes de entrada e saída de cada equipamento (calculadas na simulação do processo), calcular-se as dimensões de cada equipamento.

O capital a ser dispendido na obtenção de um determinado equipamento é proporcional às suas dimensões, uma vez que quanto maior o equipamento mais material é necessário à sua confecção e mais tempo é utilizado na sua fabricação e montagem. Assim, a partir das dimensões dos equipamentos calculadas na etapa de dimensionamento é possível obter-se estimativa de custo de produção e montagem de cada equipamento, uma vez que sejam determinados o material, fatores de segurança, entre outros e tenha-se uma base de dados que correlacione o custo de cada equipamento com suas dimensões (dado o material e outros fatores). A partir da soma dos custos de obtenção e montagem de todos equipamentos da unidade – sejam esses ISBL ou OSBL –, além de custos de obtenção de terreno, instrumentação, tubulações, estrutura civil e elétrica, pintura, fatores de segurança (como capital adicional para equipamentos que possam vir a ser necessários mas não foram considerados no projeto conceitual) etc, tem-se uma estimativa do investimento total (CAPEX) da unidade química.

O outro ponto fundamental para a análise do fluxo de caixa do investimento é o custo operacional (OPEX) e receitas da unidade ao entrar em operação. A parte das receitas é mais simples de ser calculada, já que corresponde à quantidade de produto vendido em determinado intervalo de tempo multiplicado pelo preço do produto. Já o cálculo do custo operacional é um pouco mais complexo, já que consiste na soma dos custos fixos e variáveis. Os custos variáveis são aqueles proporcionais à quantidade de produto produzido, ou seja, custo com matérias-primas e insumos (gás natural para geração de vapor, energia elétrica, água de processo, etc.). Através da simulação do processo obtém-se a relação entre quantidade de produto produzido e quantidade de matérias-primas e insumos consumidos. Ao multiplicar-se a quantidade consumida de matérias-primas e insumos pelo preço dos mesmos calcula-se o custo variável. Já os custos fixos são aqueles que serão gastos independentes da produção estar operação, como salários de funcionários, impostos do terreno, manutenção, entre outros. Para esse tipo de custo existem algumas correlações com o custo de capital da unidade.

Tanto o custo de investimento quanto o custo operacional e a receita podem ser calculados separadamente, porém há alguns *softwares* programados para auxiliar os usuários nessa tarefa. Para o presente trabalho foi utilizado o pacote Aspen Process Economic Analyzer® V7.2 (AspenTech, Houston, EUA). O programa é integrado com o Aspen Plus®, de forma que pode-se importar o arquivo de simulação do processo realizado no simulador de processos. A partir dos dados calculados na simulação de processo para todas as correntes, o pacote Aspen Process Economic Analyzer® é capaz de promover o dimensionamento da maioria dos equipamentos da indústria química a partir de alguns *inputs* do usuário, uma vez que apresenta rotinas com modelos de dimensionamento destes pré-programadas. A partir do dimensionamento, o programa também avalia o custo de cada equipamento, já que apresenta base de dados com correlações entre dimensões de equipamentos e material de fabricação com o preço dos mesmos. A partir dos custos de cada equipamento o pacote computacional é capaz de estimar o CAPEX total do empreendimento. Uma vez sendo definidos e fornecidos os preços de insumos, matérias-primas e produtos, o *software* também calcula receitas, custos operacionais fixos e variáveis da unidade. Por fim, a partir dos valores calculados de OPEX e CAPEX, o Aspen Process Economic Analyzer® também é capaz de calcular indicadores de análise de investimento, como Taxa Interna de Retorno (TIR), Valor Presente Líquido (VPL), entre outros.

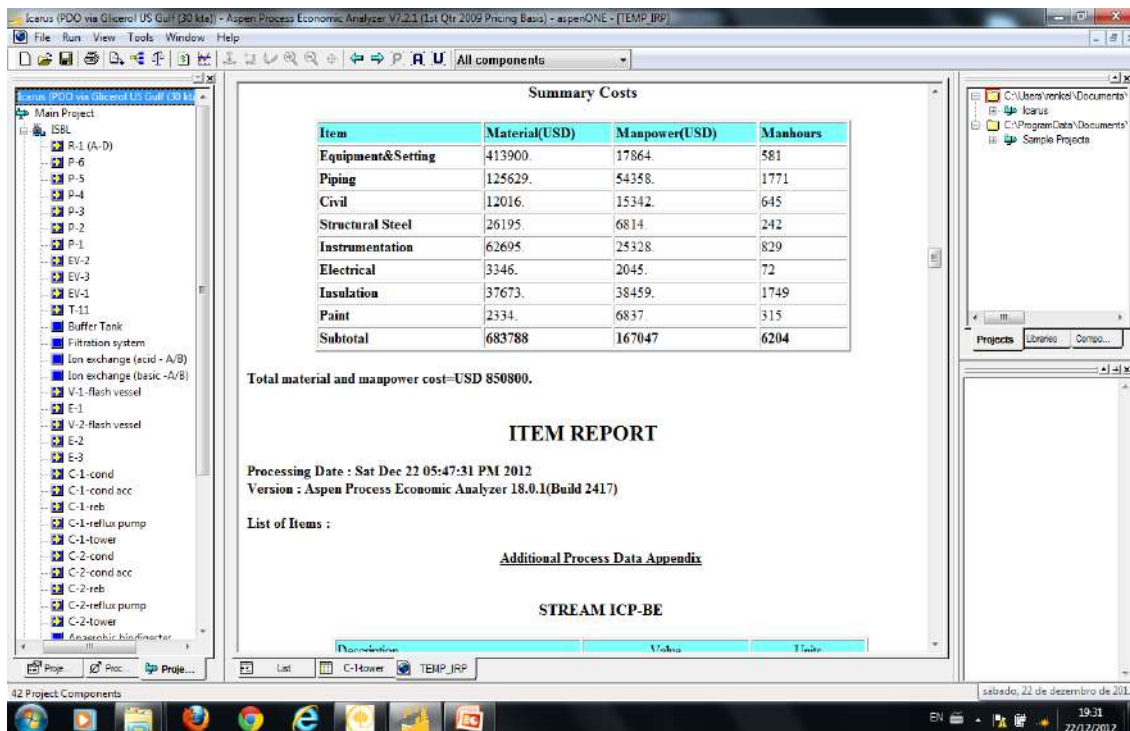


Figura III.5 – Tela do *software* Aspen Process Economic Analyser® V.7.2 utilizado para dimensionamento de equipamentos e análise do investimento.

Para o presente trabalho, a maioria dos equipamentos foi dimensionada utilizando as rotinas internas do Aspen Process Economic Analyzer®. A tela do *software* para a avaliação do presente processo pode é mostrada na figura III.5. Para isso, a simulação do processo realizada através do Aspen Plus® foi importada para o *software* de avaliação de investimentos. A partir dos dados das correntes de processo, o dimensionamento foi executado pelo programa de acordo com os modelos de equipamento definidos. A lista do modelo de equipamento para cada bloco de processo é descrita na tabela III.2.

Equipamento	Bloco de Simulação	Modelo
Biorreator	R-1	AT REACTOR
Bombas	P-1 a P-7	CP API 610
Evaporadores	EV-1 a EV-3	E LONG VERT
Tanque Pulmão	T-1	VT CYLINDER
Vasos Flash	V-1 e V-2	VT CYLINDER
Trocadores de Calor	E-1 a E-4	HE TEMA EXCH
Condesadores	C-1 cond e C-2 cond	HE TEMA EXCH
Vasos de Condensado	C-1 cond acc e C-2 cond acc	HT HORIZ DRUM
Refervedores	C-1 reb e C-2 reb	RB KETTLE
Colunas	C-1 tower e C-2 tower	TW TRAYED
Leitos de Troca Iônica	IE-1 e IE-2	WTSDEMINERAL
Sistema de Filtração	FT-1 a FT-3	C

Tabela III.2 – Modelo de equipamento considerado para cada um dos blocos de simulação.

Alguns equipamentos, porém, não foram dimensionados através das rotinas implementadas no Aspen Process Economic Analyzer®. O primeiro exemplo é o biorreator para condução da fermentação. Para esse equipamento a estratégia de dimensionamento é simples, já que a partir da produção de 1,3-PDO necessária para a capacidade da unidade e da produtividade descrita na literatura, obtém-se diretamente o volume do equipamento. Outros equipamentos que foram dimensionados externamente ao *software* foram equipamentos de OSBL, como tanques de armazenamento, boiler, torre de resfriamento, etc. De todas as formas, as dimensões calculadas para esses equipamentos foram inseridas no Aspen Process Economic Analyzer®, de forma que o cálculo de investimento necessário para cada um dos equipamentos foi realizado pelo pacote computacional.

CAPÍTULO IV – Resultados e Discussão

IV. 1 Simulação do Processo

A partir da metodologia descrita no capítulo III, foi realizada a definição das etapas de processo e a simulação do mesmo. O resultado principal é a descrição de todas as correntes do processo no que se refere à vazão, composição e propriedades termodinâmicas, além das trocas térmicas ou trabalho realizado em cada equipamento (a partir dos quais será calculado o consumo de utilidades).

As principais propriedades das principais correntes do processo são descritas na tabela IV.1:

Correntes	IN-R-1	OUT-R-1	IN-FT-1	IN-EV-1	Cond. EV-3	IN-C-1	Cond C-1	IN-C2	Fundo C-2	1,3 – PDO
Temp °C	34,7	35,0	35,0	35,0	45,0	50,1	41,4	143,8	181,6	116,8
Pressão bar	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,1	0,1	2,0	1,0
Fração de vapor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vazão Mássica ton/hr	74,81	75,13	75,13	74,71	23,21	8,04	3,70	4,35	0,60	3,75
Fração Mássica										
H2O	0,908	0,921	0,921	0,926	0,984	0,449	0,977	-	-	-
Ácido acético	-	0,009	0,009	0,009	0,010	0,004	0,008	-	-	-
1,3-PDO	-	0,051	0,051	0,052	0,002	0,468	0,004	0,863	0,001	1,000
Glicerol	0,092	0,009	0,009	0,008	-	0,074	-	0,137	0,999	-
Ácido butírico	-	0,005	0,005	0,005	0,004	0,005	0,011	-	-	-
Etanol	-	164 ppm	164 ppm	164 ppm	184 ppm	-	-	-	-	-
Células	-	0,005	0,005	-	-	-	-	-	-	-

Tabela IV.1 – Balanço de massa realizado na simulação do processo: características das principais correntes.

IV. 2 Dimensionamento de equipamentos e análise de investimento

IV.2.1 Dimensionamento dos equipamentos

A partir dos resultados obtidos através da simulação do processo, o Aspen Process Economic Analyzer® foi utilizado para dimensionamento da maioria dos equipamentos de da unidade. As dimensões calculadas para os principais equipamentos da unidade são descritas nas tabelas IV.2 e IV.3, para os equipamentos de ISBL (“*InSide Battery Limits*” – equipamentos que são utilizados diretamente no processo de conversão da matéria-prima no produto, como biorreatores e colunas de destilação) e OSBL (“*OutSide Battery Limits*” – equipamentos que são utilizados indiretamente no processo de conversão da matéria-prima no produto) respectivamente.

Bloco de Simulação	Tipo	Propriedade	Valor	Unidade	Observação
R-1 (A-D)	Tanques Agitados	Volume	434,1	M3	4 unidades
C-1-tower	Colunas	Numero de pratos	26,0		
C-1-tower	Colunas	Diâmetro do vaso	4,1	M	
C-2-tower	Colunas	Numero de pratos	9,0		
C-2-tower	Colunas	Diâmetro do vaso	2,3	M	
EV-2	Evaporadores	Área de Troca	612,6	M2	
EV-3	Evaporadores	Área de Troca	1163,3	M2	
EV-1	Evaporadores	Área de Troca	113,5	M2	
C-1-reb	Refrervedores	Área de transferência de calor	205,7	M2	
C-2-reb	Refrervedores	Área de transferência de calor	26,2	M2	

Tabela IV.2 – Dimensões dos principais equipamentos de ISBL da unidade de produção de 1,3-PDO por via bacteriana.

IE-1 (acid - A/B)	Sistema de Tratamento	Vazão de água	34,9	M3/H	2 unidades
IE-2 (basic - A/B)	Sistema de Tratamento	Vazão de água	34,9	M3/H	2 unidades
T-1	Tanque Vertical	Volume	943,9	M3	Volume de 2,2 biorreatores
V-1-flash vessel	Tanque Vertical	Volume	14,0	M3	
V-2-flash vessel	Tanque Vertical	Volume	40,0	M3	
E-1	Trocadores de Calor	Área de transferência de calor	9,9	M2	
C-1-cond	Trocadores de Calor	Área de transferência de calor	144,8	M2	
C-2-cond	Trocadores de Calor	Área de transferência de calor	21,0	M2	
E-4	Trocadores de Calor	Área de transferência de calor	94,1	M2	
E-2	Trocadores de Calor	Área de transferência de calor	1316,0	M2	

Tabela IV.2 (Continuação) – Dimensões dos principais equipamentos de ISBL da unidade de produção de 1,3-PDO por via bacteriana.

Bloco de Simulação	Tipo	Propriedade	Valor	Unidade	Obs
Boiler	Boiler (@ 1138 KPAG)	Vazão	49434	KG/H	
Demineralizador de água	Sistema de Tratamento	Vazao de água	5,4	M3/H	
Torre de Resfriamento	Cooling Towers	Vazao de água	623	L/S	
Tanque de água demineralizada	Tanque Horizontal	Volume	2	M3	
Tanque de água clarificada	Tanque Vertical	Volume	2298	M3	
Flare	Flares	Altura total	11,9	M	
Tanque de armazenamento de PDO	Tanque Vertical	Volume	1370	M3	2 unidades / 30 dias de armazenagem
Tanque de nutrientes	Tanque Vertical	Volume	46	M3	7 dias de armazenagem
Tanque de glicerol	Tanque Vertical	Volume	755	M3	7 dias de armazenagem

Tabela IV.3 – Dimensões dos principais equipamentos de OSBL da unidade da produção de 1,3-PDO por via bacteriana.

IV.2.2 Custo por equipamento

A partir das dimensões descritas, o programa foi utilizado para proceder com o cálculo de investimento para cada equipamento. O resultado obtido para o custo total de fabricação e instalação dos principais equipamentos (em USD, para uma unidade construída nos EUA em 2009) é descrito na tabela IV.4:

Bloco de Simulação	Quantidade	Material	Custo do Equipamento (USD)	Custo Direto Total (USD)
ISBL			22.562.532	32.784.630
R-1 (A-D)	4	SS316	14.992.000	21.289.600
C-1-cond	1	A285C	37.600	135.900
C-1-cond acc	1	A516	15.300	106.300
C-1-reb	1	A285C	52.800	141.500
C-1-reflux pump	1	CS	22.200	55.800
C-1-tower	1	A285C	413.900	850.800
C-2-cond	1	A285C	14.200	87.800
C-2-cond acc	1	A516	15.300	114.900
C-2-reb	1	A285C	17.800	91.200
C-2-reflux pump	1	CS	22.200	56.200
C-2-tower	1	A285C	114.500	346.200
E-1	1	A285C	11.200	74.300
E-2	1	A285C	260.200	455.300
E-4	1	A285C	29.500	132.900
EV-1	1	CS/Cu	132.700	272.900
EV-2	1	CS/Cu	426.200	802.800
EV-3	1	CS/Cu	664.100	1.234.200
IE-1 (acid - A/B)	2	CS	168.000	177.200
IE-2 (basic -A/B)	2	CS	168.000	177.200
P-1	1	CS	22.500	63.700
P-2	1	CS	22.200	57.200
P-3	1	CS	22.600	63.400
P-4	1	CS	22.100	55.400
P-5	1	CS	25.100	71.300
P-6	1	CS	22.000	51.200
P-7	1	CS	22.100	55.700
Sistema de Filtração	1	-	3.634.830	3.634.800
T-1	1	SS304	449.800	907.500
V-1-flash vessel	1	CS	31.400	186.100
V-2-flash vessel	1	CS	63.800	230.000

Tabela IV.4 – Custo dos principais equipamentos de ISBL e OSBL da unidade da produção de 1,3-PDO por via bacteriana.

OSBL			2.788.500	5.233.000
Boiler	1	CS	658.500	1.072.900
Demineralizador de água	1	CS	25.700	27.000
Torre de Resfriamento	1	-	472.500	819.000
Tanque de água demineralizada	1	CS	14.200	92.300
Tanque de água clarificada	1	CS	342.700	527.700
Flare	1	CS	39.600	131.500
Tanque de armazenamento de PDO	1	CS	905.000	1.670.600
Tanque de nutrientes	1	SS316	117.800	440.200
Tanque de glicerol	1	CS	212.500	451.800
Total			25.351.032	38.017.630

Tabela IV.4 (Continuação) – Custo dos principais equipamentos de ISBL e OSBL da unidade da produção de 1,3-PDO por via bacteriana.

IV.2.3 Investimento total do projeto (CAPEX)

Além do custo total por equipamento, cuja soma representa o investimento total da unidade em equipamentos, o pacote computacional também calcula os demais custos que totalizam o investimento a ser dispendido na construção da planta industrial. Na tabela IV.5 são apresentados esses custos para a unidade em questão:

	Material	Projeto e Construção	Custo Total
Compra de Equipamentos	25.351.032	-	25.351.032
Montagem de Equipamentos	-	111.236	111.236
Tubulações	4.184.660	1.765.866	5.950.526
Obra Civil	960.778	1.021.853	1.982.631
Estruturas de Aço	250.232	69.127	319.359
Instrumentação	3.530.310	624.442	4.154.752
Elétrica	1.366.477	360.486	1.726.963
Isolamento	538.856	545.688	1.084.544
Pintura	69.175	207.325	276.499
Outros	3.715.800	10.296.701	14.012.501
Despesas Administrativas	1.199.020	296.398	1.495.417
Taxas de Contratação	823.327	948.130	1.771.457
Subtotal	41.989.667	16.247.250	58.236.917
Contingência (32% do subtotal)	13.436.692	3.477.859	18.635.812
Investimento Total do Projeto	55.426.359	19.725.109	76.872.729

Tabela IV.5– Estimativa de Investimento total do projeto.

Além dos valores para os custos de construção da unidade (equipamentos, obra civil, instrumentação, etc.), uma última linha de custo foi adicionada ao montante total. Essa linha de custo, denominada contingência, tem como objetivo adicionar uma margem de segurança na estimativa de investimento a ser dispendido na construção da unidade, representando equipamentos adicionais que não foram inseridos individualmente, equipamento para redundância, mudanças cambiais na compra de equipamentos, entre outros, ou seja, gastos não esperados no projeto conceitual que possam vir a ser indicados no projeto básico ou mesmo apenas no momento da

construção da unidade. A adição da linha de contingência nos estudos de investimento para a indústria química é uma estratégia amplamente utilizada. Porém, o valor utilizado no presente estudo (32%) se apresenta bastante acima dos valores normalmente empregados. Isso se deve ao fato do estudo ser referente a uma tecnologia extremamente nova e não validada, de forma que modificações na proposta de processo apresentada no presente trabalho é possível e até provável.

Conforme descrito anteriormente, a base de dados da versão do Aspen Process Economic Analyzer® utilizada se refere aos preços de 2009. Para se obter uma estimativa do investimento nos dias atuais (2012) a estratégia mais comum na área da engenharia química é a utilização de índices de inflação específicos para esse tipo de empreendimento. Dentro dos diferentes índices, um dos mais empregados é o *Chemical Engineering's Plant Cost Index* (CEPCI). Assim, determinando-se o custo de uma unidade ou equipamento em uma determinada data e tendo-se os valores do CEPCI para a data em questão e a data em que quer-se determinar o valor atualizado do investimento, basta uma simples “regra de três” para atualizar-se o valor. Essa estratégia foi aplicada para a unidade em estudo no presente trabalho, sendo o resultado apresentando na tabela IV.6:

	Produção: 30 kta	
	2009	2012
CEPCI	508,9	585,5
CAPEX (MMUSD)	76,9	88,4

Tabela IV.6– Atualização do valor do Investimento total do projeto de 2009 para o ano de 2012.

Assim, em suma, a análise do investimento necessário à construção em 2012, nos EUA, de unidade de produção de 1,3-PDO por via bacteriana apresentou como resultado o valor total de 88,4 milhões de dólares.

IV.2.4 Receitas e custo operacional (OPEX)

Para entendimento da viabilidade econômica da unidade industrial, além do investimento necessário à sua construção, é preciso entender o lucro (ou prejuízo) que a operação da planta gera aos acionistas. Para isso, é necessária a determinação da receita operacional da unidade e dos custos operacionais da mesma. O primeiro passo para o cálculo desses fatores econômicos da unidade é a definição dos preços unitários que serão empregos como premissas para a análise. Na tabela IV.7 são apresentadas as premissas de preços unitários.

	Unidade	Preço
Produto		
1,3-propanodiol	USD/ton	2.646,00*
Matérias-primas		
Glicerol	USD/ton	881,00
Nutrientes	USD/ton	242,00
Insumos		
Gás Natural	USD/ton	327,00
Água Clarificada	USD/ton	0,64
Energia elétrica	USD/MWh	114,60
Salários		
Operador	USD/HH	46,34
Supervisor	USD/HH	92,68

* Preço já considerando dedução de impostos

Tabela IV.7– Premissas de preços unitários para produto, matérias-primas, insumos e salários.

O cálculo dos custos operacionais, conforme descrito no capítulo de metodologia, se divide em custos fixos e custos variáveis. A partir das premissas de preços unitários para produto, matérias-primas e insumos, o Aspen Process Economic Analyzer® também foi utilizado para executar esses cálculos. Os resultados para o OPEX da unidade de produção de 1,3-PDO por via bacteriana é apresentado na tabela IV.8:

1,3-PDO via Bacteriana / Produção: 30 kta				
Coeficiente Técnico (un./ton)	Unidade	Coeficiente Técnico (un./ton)	Preço (USD/un.)	Custo (USD/ano)
Custos Variáveis				51.034.260
Custo total de matérias-primas				44.847.464
Glicerol	ton	1,68	881,00	44.314.483
Nutrientes	ton	0,07	242,00	532.981
Custo total de insumos				6.186.796
Gas Natural	ton	0,49	327,00	4.834.368
Eletricidade	kWh	284,17	0,1146	976.979
Água clarificada	ton	19,55	0,64	375.450
Custos Fixos				14.596.243
Custo de remuneração para operação				3.336.480
Operadores (7 por turno)	HH por turno	1,87	46,34	2.595.040
Supervisor (1 por turno)	HH por turno	0,27	92,68	741.440
Custo de manutenção				1.430.000
Suprimentos operacionais				834.120
Taxas operacionais				1.906.592
Despesas administrativas				7.089.051
Custo Operacional Total				65.630.504

Tabela IV.8– Custo operacional anual total da unidade.

Já o cálculo da receita é relativamente simples, já que se refere ao preço unitário de venda do produto multiplicado pela quantidade de produto vendida no dado intervalo de tempo. A partir do cálculo da receita operacional e do custo operacional pode-se calcular o EBITDA (“*Earnings Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*”) da empresa, que é a diferença entre os valores, ou seja, um primeiro indicativo do lucro anual da empresa devido exclusivamente à sua operação (excluindo-se da análise qualquer tipo de ganho ou prejuízo com juros, amortização, depreciação e impostos). Assim, a tabela IV.9 apresenta os valores consolidados de custo operacional, receita operacional e EBITDA anual da unidade avaliada.

1,3-PDO via Bacteriana / Produção: 30 kta	
Receita Operacional (MMUSD/ano)	79,4
Custo Operacional (MMUSD/ano)	65,6
EBITDA (MMUSD/ano)	13,7

Tabela IV.9– Estimativa de EBITDA para a unidade.

IV.2.5 Taxa interna de retorno (TIR)

A partir dos resultados obtidos para o investimento na construção da planta e dos custos operacionais e receita operacional, é possível utilizar indicadores de análise de investimento para avaliar o retorno esperado do empreendimento. Dentre os diversos indicadores de análise de investimento, é comum utilizar a taxa interna de retorno (TIR) para avaliar empreendimentos no setor químico. O resultado desse indicador corresponde ao retorno médio que o capital empregado gera ao final de todo o período de análise do investimento, ou seja, pode ser entendido como a “taxa de juros” que um investimento equivalente estaria gerando ao investidor.

Na análise de TIR para o empreendimento foco do presente trabalho, considerou-se como premissas um empreendimento de dez anos de operação (com depreciação de 10% ao ano), a construção da unidade sendo realizada em um ano e que

50% do capital investido era próprio e 50% financiado a taxa de juros de 5,0% ao ano (utilizou-se esse valor com base na linha de crédito do BNDES “Taxa de Juros de Longo Prazo – TJLP” que apresenta atualmente (Janeiro de 2013) a taxa de juros anual de 5,0% (http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Apoio_Financeiro/Custos_Financeiros/Taxa_de_Juros_de_Longo_Prazo_TJLP/index.html, acessado em Dezembro de 2012).

Assim, o resultado de TIR para a planta de 30 kta de 1,3-PDO por via bacteriana com base nos resultados anteriores obtidos no presente trabalho, bem como o fluxo de caixa para o mesmo empreendimento (a partir do qual a TIR é calculada), são descritos na tabela IV.10:

Capacidade	30 Kta
Investimento	88,4 (MMUSD)
Receita Operacional	79,4 (MMUSD/ano)
Custo Operacional	65,6 (MMUSD/ano)

Ano	Investimento	Custo Operacional	Receita Operacional	Juros + Amortização	Fluxo de Caixa
0	-44,2	0,0	0,0	-2,2	-46,4
1	0,0	-65,6	79,4	-6,6	7,2
2	0,0	-65,6	79,4	-6,4	7,4
3	0,0	-65,6	79,4	-6,2	7,6
4	0,0	-65,6	79,4	-6,0	7,8
5	0,0	-65,6	79,4	-5,7	8,1
6	0,0	-65,6	79,4	-5,5	8,3
7	0,0	-65,6	79,4	-5,3	8,5
8	0,0	-65,6	79,4	-5,1	8,7
9	0,0	-65,6	79,4	-4,9	8,9
10	0,0	-65,6	79,4	-4,6	9,2
TIR	11%				

Tabela IV.10– Análise de TIR para a unidade de 30kta.

Como pode ser observado, o empreendimento apresenta uma taxa de retorno que pode ser considerada relativamente baixa quando se leva em consideração o alto risco de um empreendimento cuja tecnologia ainda é extremamente inovadora. Além disso,

esse valor de TIR obtido utiliza um preço do produto de 2.646 USD/ton já após desconto de impostos, preço bastante acima dos praticados para monômeros de origem petroquímica, o que considera um adicional de preço devido às características “verdes” do 1,3-PDO.

IV.2.6 Análise de sensibilidade para a capacidade da unidade

Conforme discutido na última sessão, a taxa interna de retorno para a planta de produção de 1,3-PDO por via bacteriana com capacidade de 30 kta resultou em valor relativamente pouco atrativo par investimento. O principal motivo para esse resultado é a capacidade da planta ser pequena comparada às unidades atuais da indústria petroquímica ou mesmo indústria de polímeros “verdes”. Por exemplo, a unidade da Braskem de produção de polietileno a partir de etanol, apresenta capacidade de 200 kta. Dessa forma, com o objetivo de entender a sensibilidade da TIR em relação ao aumento da capacidade da unidade, procedeu-se com a análise de TIR para capacidades de 100 kta e 200 kta. Os resultados são apresentados nas tabelas abaixo V.11 e V.12.

Capacidade	100 Kta	Receita Operacional	264,7 (MMUSD/ano)
Investimento	220,5 (MMUSD)	Custo Operacional	218,7 (MMUSD/ano)

Ano	Investimento	Custo Operacional	Receita Operacional	Juros + Amortização	Fluxo de Caixa
0	-110,2	0,0	0,0	-5,5	-115,8
1	0,0	-218,7	264,7	-16,5	29,5
2	0,0	-218,7	264,7	-16,0	30,0
3	0,0	-218,7	264,7	-15,4	30,6
4	0,0	-218,7	264,7	-14,9	31,1
5	0,0	-218,7	264,7	-14,3	31,7
6	0,0	-218,7	264,7	-13,8	32,2
7	0,0	-218,7	264,7	-13,2	32,8
8	0,0	-218,7	264,7	-12,7	33,3
9	0,0	-218,7	264,7	-12,1	33,9
10	0,0	-218,7	264,7	-11,6	34,4
TIR	24%				

Tabela IV.11– Análise de TIR para a unidade de 100kta.

Capacidade	200 Kta	Receita Operacional	529,3 (MMUSD/ano)
Investimento	377,0 (MMUSD)	Custo Operacional	437,3 (MMUSD/ano)

Ano	Investimento	Custo Operacional	Receita Operacional	Juros + Amortização	Fluxo de Caixa
0	-188,5	0,0	0,0	-9,4	-197,9
1	0,0	-437,3	529,3	-28,3	63,7
2	0,0	-437,3	529,3	-27,3	64,7
3	0,0	-437,3	529,3	-26,4	65,6
4	0,0	-437,3	529,3	-25,4	66,6
5	0,0	-437,3	529,3	-24,5	67,5
6	0,0	-437,3	529,3	-23,6	68,4
7	0,0	-437,3	529,3	-22,6	69,4
8	0,0	-437,3	529,3	-21,7	70,3
9	0,0	-437,3	529,3	-20,7	71,3
10	0,0	-437,3	529,3	-19,8	72,2
TIR	31%				

Tabela IV.12– Análise de TIR para a unidade de 200kta.

A partir dos resultados da TIR para cada umas das três capacidades analisadas, foi realizada interpolação dos dados, de forma a obter gráfico que correlacione a capacidade da unidade e a TIR da mesma, conforme pode ser observado na figura IV.1:

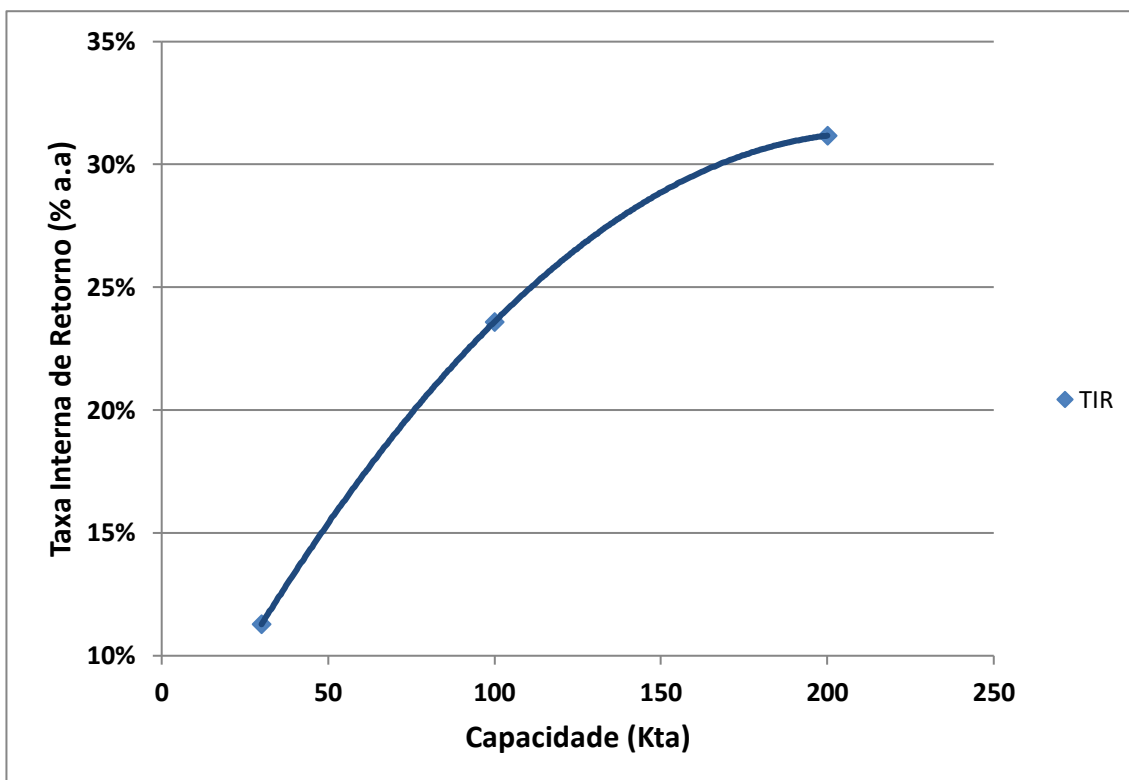


Figura IV.1 – Sensibilidade: Capacidade da unidade x TIR.

Assim, considerando uma taxa mínima de atratividade para o investimento já levando em consideração os riscos associados à tecnologia inovadora de, por exemplo, 25% ao ano, a partir da capacidade de cerca de 115kta o empreendimento já poderia ser considerado interessante (claro que considerando venda da totalidade da produção a preço de produtos concorrentes, manutenção do preço de compra de matérias primas e insumos, etc.).

CAPÍTULO V – Conclusões

A partir dos dados obtidos, simulações e análises realizadas ao longo deste trabalho, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- ✓ Dado o atual contexto socioambiental e das projeções de escassez de matérias-primas de fonte fóssil é imprescindível o investimento em pesquisa de forma a desenvolvermos processos e produtos economicamente viáveis que apresentem características ambientalmente responsáveis e de fonte renovável, ou seja, produtos que se enquadrem no conceito de desenvolvimento sustentável.
- ✓ Dadas as características do processo de produção e a matéria-prima de fonte renovável e que é um resíduo de outro processo renovável, além das potenciais aplicações do 1,3-propanodiol, este foi identificado no trabalho como um potencial produto (ou intermediário) que se enquadra no contexto de desenvolvimento sustentável.
- ✓ A partir da análise do estado da arte do processo de produção de 1,3-PDO por via bacteriana a partir de glicerol foi possível entender que o processo já se apresenta com viabilidade técnica de implementação. Esse fato é corroborado pela DuPont já apresentar unidade em operação para produção do 1,3-PDO por via microbiana.
- ✓ Com base nos parâmetros de processo obtidos na análise bibliográfica foi possível simular o processo e a partir desses resultados realizar o dimensionamento de equipamentos e a decorrente análise de investimento. Também foi possível determinar as receitas operacionais e custos operacionais com base nas premissas adotadas.
- ✓ O valor obtido para o investimento em 2012 em uma planta de 30kta foi de 88,4 MMUSD. O que mais chama atenção nesse número é o fato de cerca de 60% do custo de equipamentos (cerca de 20% do investimento total da planta) se referirem à compra dos biorreatores. O custo desse equipamento é função do volume do mesmo, e o volume é função da produtividade da fermentação. Dessa

forma, o aumento da produtividade da formação de produto (claro, sem reduzir seletividade e concentração de produto ao final da batelada) resulta na redução do volume dos biorreatores e assim do investimento na unidade. Assim, pode-se afirmar que um dos gargalos no aumento do retorno do investimento do processo presentemente estudado é a produtividade apresentada pela fermentação. Desta maneira, o estudo em engenharia genética e metabólica para desenvolvimento de cepa com esse parâmetro de processo com valores superiores ao utilizado no presente estudo (2,97 g/l/h) é extremamente indicado para que retornos financeiros mais interessantes sejam obtidos para o empreendimento.

- ✓ A partir dos valores calculados para o investimento na planta de 30kta (88,4 MMUSD), custo operacional (65,6 MMUSD/ano) e receitas operacionais (79,5 MMUSD/ano) foi realizada a análise de TIR para o empreendimento, que resultou no valor de 11%, valor que pode ser considerado relativamente baixo dada a tecnologia bastante inovadora e os riscos e incertezas inerentes ao empreendimento deste caráter. A análise que se faz desse resultado desanimador a priori, é o fato de a capacidade avaliada ser pequena em comparação às utilizadas na indústria química de forma geral.
- ✓ Assim, foi realizada análise da sensibilidade da TIR em relação à capacidade instalada. Tomando como base uma taxa de interna de retorno de 25% como linha de corte para tornar tal investimento economicamente viável, conclui-se a partir dos resultados obtidos no presente trabalho que uma unidade de cerca de 115kta começa a ser interessante economicamente. Para tal, obviamente, os parâmetros utilizados como premissas do estudo econômico precisam ser mantidos na prática, o que pode ser considerado relativamente difícil devido ao caráter extremamente inovador da tecnologia (o que pode gerar aumentos inesperados no investimento) e da complexa previsibilidade de preços de venda e compra de insumos e matérias-primas.

De forma geral, devido ao objetivo do presente trabalho este foi realizado sem rigor excessivo nas premissas, simulações e análises, já que se trata de uma análise conceitual do processo. Assim, os resultados obtidos indubitavelmente devem ser

interpretados considerando margens de erro. De todas as formas, pode-se afirmar que o objetivo do trabalho foi atingido e sua conclusão é que essa análise inicial do processo apresentou resultados animadores com relação à viabilidade técnico-econômica do mesmo, de forma que investimentos em pesquisa e desenvolvimento devem ser dispendidos na melhoria do processo e que estudos mais aprofundados ainda devem ser realizados, de forma a caminhar na direção da real implementação de planta baseada na tecnologia presentemente estudada, o que seria mais um interessante passo da sociedade de forma geral no sentido do desenvolvimento sustentável.

Referências Bibliográficas

ADKESSON, D., M.; ET AL. **Purification of biologically-produced 1,3-propanediol.** 2005. Patente US 2005/0069997 A1.

ALPER, J. **Engineering metabolism for commercial gains.** Science, v. 283(5408), p. 1625–6, 1999.

BARBIRATO, F.; CAMARASA, C.; CLARET GRIVET, J., P.; BORIES, A. **Glycerol fermentation of 1,3- proanediol producing microorganism: Enterobacter agglomerans.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 43, p. 786–93, 1995.

BARBIRATO, F.; HIMMI, E., H.; CONTE, T.; BORIES, A. **1,3-Propanediol production by fermentation: an interesting way to valorize glycerin from the ester and ethanol industries.** Ind Crop Prod, v. 7, p. 281–9, 1998.

BIEBL, H.; MARTEN, S.; HIPPE, H.; DECKWER, W., D. **Glycerol conversion to 1,3-propanediol by newly isolated Clostridia.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 36, p. 542–7, 1992

BIEBL, H.; MENZEL, K.; ZENG, A., P.; DECKWER, W., D. **Microbial production of 1,3-propanediol.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 52, p. 289–97, 1999.

Brasil Escola. Disponível em:

<<http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-transesterificacao.htm>> Acesso em 24 de dezembro de 2012.

BROWN, H.S.; CHUAH, H, H. **Texturing of textile filament yarns based on poly(trimethylene terephthalate).** Chem Fibers Int, v .4, p. 47-72, 1997.

CAMPBELL, C.J.; LAHERRÈRE, J.H. **The end of cheap oil.** Scientific American, p. 78-83, 1998.

CERVIN, M., A.; SOUCAILLE, P.; VALLE, F. **Process for the biological production of 1,3-propanediol with high yield.** 2010. Patente US 7745184 B2.

Chemical Book. Disponível em:

<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5853689.htm> Acesso em 10 de novembro de 2012.

CHUAH, H. **Corterra polytrimethylene terephthalate—new polymeric fiber for carpets**. Chem Fibers Int, v. 46, p. 424-8, 1996.

CHUAH, H.; BROWN, H., S.; DALTON, P., A. **Corterra poly (trimethylene terephthalate)—a new performance carpet fiber**. Int Fiber J, 1995

DECKWER, W., D. **Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol**. FEMS Microbiol, v. 16, p. 143–9, 1995.

EDEN, M. R.; ABDELHADY, A. **Introduction to Aspen Plus Simulation**. Auburn University.

FORAGE, R., G.; FOSTER, A., M. **Glycerol fermentation in Klebsiella pneumoniae: functions of the coenzymeB12-dependent glycerol and diol dehydratases**. J Bacteriol, v. 149, p. 413–9, 1982.

FORAGE, R.; LIN, E., C., C. **dha system mediating aerobic and anaerobic dissimilation of glycerol in Klebsiella pneumoniae NCIB418**. J Bacteriol, v. 15, p. 591–9, 1982

GUNZEL, B.; YONSEL, S.; DECKWER, W., D. **Fermentative production of 1, 3-propanediol from glycerol by Clostridium butyricum up to a scale of 2 m³**. Appl Microbiol Biotechnol, v. 36, p. 289–94, 1991.

HARTLEP, M.; HUSSMAN, W.; PRAYITNO, N.; MEYNIAL-SALLES, I.; ZENG A., P. **Study of two-stage processes for the microbial production of 1,3-propanediol from glycerol**. Appl Microbiol Biotechnol, v. 60, p. 60–6, 2002.

HIMMI, E., H.; BORIES, A.; BARBIRATO, F. **Nutrient requirements for glycerol conversion to 1,3- propanediol by Clostridium butyricum**. Biores Technol, v, 67(2), p. 123–8, 1999

HOMANN, T.; TAG, C.; BIEBL, H.; DECKWER, W., D.; SCHINK, B. **Fermentation of glycerol to 1,3- propanediol by Klebsiella and Citrobacter strains.** Appl Microbiol Biotechnol, v.33, p. 121-6, 1990.

HWO, C.; FORSCHNER, T.; LOWTAN, R.; GWYN, D.; CRISTEA, B. **Poly(trimethylene phthalates or naphthalate) and copolymers: new opportunities in film and packaging applications.** J Plas Film Sheeting, v. 15(3), p. 219–34, 1999.

KRAUS, G., A. **Synthetic methods for the preparation of 1, 3-propanediol.** Clean, v. 36 (8), p. 648–51, 2008.

LAWRENCE, F., R.; SULLIVAN, R., H. **Process for making a dioxane.** 1972. Patente US 3687981.

Markets and markets. Disponível em:

<<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/1-3-propanediol-pdo-market-760.html>> Acesso em 24 de dezembro de 2012.

PETITDEMANGE, E.; DÜRR, C.; ABBAD-ANDALOUSSI, S.; RAVAL, G. **Fermentation of raw glycerol to 1, 3-propanediol by new strains of Clostridium butyricum.** J Ind Microbiol Biotechnol, v. 15, p. 498–502, 1995.

RAGAUSKAS, A., J.; WILLIAMS, C., K.; DAVISON, B., H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C., A., ET AL. **The path forward for biofuels and biomaterial.** Science, v. 311, p. 484-9, 2006.

SAKAR, N. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy, v. 37, p. 19-27, 2012.

SAXENA, R., K, ET AL. **Microbial production of 1,3-propanediol: Recent evelopments and emerging opportunities,** Biotechnology Advances, v. 27, p. 895–913, 2009.

SCHUTZ, H.; RADLER, F. **Anaerobic reduction of glycerol to 1,3-propanediol by Lactobacillus brevis and Lactobacillus buchneri.** Syst Appl Microbiol, v. 5, p. 169–78, 1984.

TONG, L., T.; CAMERON, D., C. **Enhancement of 1,3-propanediol production by co-fermentation in *Escherichia coli* expressing genes from *Klebsiella pneumoniae* dha regulon genes.** Appl Biochem Biotechnol, v. 34\35, p. 149–59, 1992.

ZHUGE, J.; FANG, H., Y.; WANG, Z., X.; CHEN, D., Z.; JIN, H., R.; GU, H., L. **Glycerol production by a novel osmotolerant yeast *Candida glycerinogenes*.** ApplMicrobiol Biotechnol, v. 55, p. 686–92, 2001.