



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

**CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE
BIOPROCESSOS**

**Avaliação técnico-econômico-financeira da
produção de poli-hidroxibutirato e metanol
verde a partir da fermentação de gás de síntese
por *Rhodospirillum rubrum***

Julliana Muniz Gonçalves

Orientadoras:

Priscilla Filomena Fonseca Amaral, D.Sc

Ana Carolina Ornellas Sardou, B.Sc

Tatiana Felix Ferreira, D.Sc

Rio de Janeiro, junho de 2023

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICO-FINANCEIRA DA
PRODUÇÃO DE POLI-HIDROXIBUTIRATO E METANOL
VERDE A PARTIR DA FERMENTAÇÃO DE GÁS DE
SÍNTESE POR *RHODOSPIRILLUM RUBRUM***

Julliana Muniz Gonçalves

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos.

Aprovado por:

Nei Pereira Jr, Ph.D, EQ/UFRJ

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, D.Sc, SENAI CETIQT

Orientado por:

Priscilla Filomena Fonseca Amaral, D.Sc, EQ/UFRJ

Ana Carolina Ornellas Sardou, B.Sc, SENAI CETIQT

Tatiana Felix Ferreira, D.Sc, EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2023

Gonçalves, Julliana Muniz

Avaliação técnico-econômico-financeira da produção de poli-hidroxitirato e metanol verde a partir da fermentação de gás de síntese por *Rhodospirillum rubrum* / Julliana Muniz Gonçalves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2023

130 p.: il

Orientadores: Priscilla Filomena Fonseca Amaral; Ana Carolina Ornellas Sardou; Tatiana Ferreira Félix

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2023.

1. Fermentação de gás de síntese
2. Simulação de processos
3. Avaliação técnico-econômica
4. Biopolímeros
5. Metanol verde

*“Nós somos aquilo que fazemos repetidamente.
Excelência, portanto, não é um ato, mas sim um
hábito.” – Aristóteles*

AGRADECIMENTOS

À minha mãe que investiu em mim e sempre acreditou que eu chegaria até aqui. Por isso, serei eternamente grata. À minha irmã, Priscilla, pela companhia ao longo desses 23 anos e pelos maiores presentes que eu poderia ter recebido: meus sobrinhos, Enzo e Erick.

Ao meu melhor amigo e companheiro de vida, Renan, por ter me dado forças para continuar nessa jornada até o fim. Obrigada por todas as conversas, pelo teto quando precisei de silêncio para pensar e descansar e por me dar esperança, todos os dias, de que as coisas vão melhorar. Vamos reler esses agradecimentos daqui a 60 anos.

Às minhas orientadoras da UFRJ, Priscilla e Tatiana, por todo apoio e pelas conversas durante a realização deste trabalho. À minha orientadora, Ana Carolina, pelas diversas horas dedicadas a esse projeto, pela orientação em todas as vezes que cheguei na sua mesa perguntando “posso fazer uma pergunta rápida?” e por me acalmar mesmo estando no clima caótico de dissertação de mestrado. Meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos, Julia, João Pedro, Tatiana, Dafne e Pablo por todas as conversas quando precisei de apoio, por todas as saídas quando precisava me distrair e por aguentarem minhas reclamações constantes. Contem sempre comigo!

A toda equipe do ISI Biossintéticos e Fibras pela oportunidade de aprender com vocês todos os dias e pela crença no meu potencial. Um primeiro agradecimento especial a Raphael Mello que, apesar de o nome não constar entre os orientadores, contribuiu fortemente para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos e pela amizade. Meu segundo agradecimento especial é dedicado ao meu amigo Gustavo Brêtas que, no último ano, me apoiou (tanto em questões emocionais quanto profissionais) constantemente. Obrigada pelo controle de ansiedade sempre que precisei, pelas risadas mesmo nos dias ruins, por compartilhar o caos da vida de maneira cômica e por me ensinar todos os dias. Sem você, a rotina seria muito pior.

À minha avó, Bárbara, e à minha tia, Mara, por acreditarem no meu potencial e por sempre torcerem por mim.

A todas as pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a realização desse trabalho, meus sinceros muito obrigada!

RESUMO

Resumo do projeto final em Engenharia de Bioprocessos submetida ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos.

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICO-FINANCEIRA DA PRODUÇÃO DE POLI-HIDROXIBUTIRATO E METANOL VERDE PARTINDO DA FERMENTAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR *RHODOSPIRILLUM RUBRUM*

Julliana Muniz Gonçalves

A descarbonização de processos industriais e a substituição de diversos produtos por materiais biodegradáveis são tendências a serem seguidas nos próximos anos. Por isso, o presente trabalho possui como objetivos a criação de um modelo conceitual de um processo de produção de PHB (poli-hidroxibutirato) e de metanol verde a partir da fermentação de gás de síntese e a avaliação técnico-econômico-financeira desse processo. O conceito conta com oito etapas principais, sendo elas: gaseificação de biomassa, cogeração, fermentação de gás de síntese, purificação de PHB, PSA (*pressure swing adsorption*), SOEC (*solid oxide electrolysis cell*), compressão de gás de síntese e síntese e purificação de metanol. Os balanços de massa e de energia do processo foram obtidos por meio de simulação computacional conduzida no *software Aspen Plus® v.12.1*. Com uma capacidade produtiva do cenário base definida em 6 kt/ano (kta), uma média das capacidades de plantas já operantes de PHB, foram avaliados o custo de investimento (CAPEX), os custos operacionais (OPEX) e o preço mínimo de venda (MSP) do PHB. O metanol foi considerado como um subproduto deste processo e seu preço de venda foi definido em USD 620,86/t. O MSP resultante desse cenário foi de USD 10.077,11, um valor aproximadamente 2,5 vezes maior do que o preço de venda de PHB reportado na literatura. Dessa forma, um estudo do impacto da escala produtiva sobre os principais resultados econômicos foi aplicado para 5 novas capacidades – 8, 10, 13, 17 e 22 kta – e, assim, foram obtidas curvas de custo para o CAPEX, OPEX e MSP, que mostraram o impacto do aumento da escala sobre esses indicadores econômicos. O fator de escala encontrado para esse processo foi 0,4807 e, juntamente a um preço de venda de PHB igual a USD 4.000/t, identificou-se, a partir da extrapolação de dados, que capacidade mínima que resultaria em viabilidade econômica seria de 116 kta. Nesse cenário hipotético, foi realizada uma análise de incertezas usando os principais gargalos observados durante a etapa de análise econômica, sendo estes: CAPEX, preço do etanol, preço do meio de cultura, preço do metanol verde e taxa mínima de atratividade (TMA). Identificou-se que os principais indicadores econômico-financeiros –

MSP, valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e tempo de *payback* – são altamente sensíveis às variações desses gargalos. Dessa forma, conclui-se que o processo proposto é promissor, mas a escala produtiva mínima que resulta em viabilidade econômica encontrada nesse trabalho ainda é incompatível com a demanda de mercado atual de PHB, uma vez que o mercado brasileiro total de bioplásticos registrou uma demanda de apenas 144 kta em 2021

Palavras-chave: Fermentação de gás de síntese; Simulação de processos; Análise técnico-econômica; biopolímeros; metanol verde.

ABSTRACT

The decarbonization of industrial processes and the replacement of various products with biodegradable materials are trends to be followed in the coming years. Therefore, the present work has as objectives the creation of a conceptual model of a production process of PHB (polyhydroxybutyrate) and e-methanol from the fermentation of syngas and the technical-economic-financial assessment of this process. The concept has eight main steps: biomass gasification, cogeneration, syngas fermentation, PHB purification, PSA (*pressure swing adsorption*), SOEC (*solid oxide electrolysis cell*), syngas compression and methanol synthesis and purification. The mass and energy balances were obtained through computer simulation conducted in the software Aspen Plus[®] v.12.1. With a production capacity of the baseline scenario set at 6 kt/year (kty), an average of the capacities of operating PHB plants, the investment cost (CAPEX), operating costs (OPEX) and the minimum selling price (MSP) were evaluated. E-methanol was considered as a by-product of this process and its selling price was set at USD 620.86/tonne. The resulting MSP for this scenario was USD 10,077.11, an amount approximately 2.5 times higher than the PHB selling price reported in the literature. In this way, a study of the impact of the productive scale on the main economic results was applied to 5 new capacities – 8, 10, 13, 17 and 22 kty – and, thus, cost curves were obtained for CAPEX, OPEX and MSP, which showed the impact of increasing scale on these economic indicators. The resulting scaling factor for this process was 0.4807 and, with a PHB selling price at USD 4,000/tonne, it was identified from data extrapolation that the minimum capacity that results in economic viability would be of 116 kty. In this hypothetical scenario, an uncertainty analysis was performed using the main bottlenecks observed during the economic analysis stage: CAPEX, ethanol price, culture medium price, e-methanol price, and minimum attractive rate of return (MARR). It was identified that the main economic-financial indicators – MSP, net present value (NPV), internal rate of return (IRR) and payback – are highly sensitive to the variations in these bottlenecks. Thus, it is concluded that the proposed process is promising but the minimum production scale that results in economic viability found in this work is still incompatible with the current market demand for PHB since the total Brazilian market for bioplastics registered a demand of only 144 kty in 2021.

Key words: Syngas fermentation; Process simulation; Technical-economic analysis; Biopolymers; E-methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Emissões de gases do efeito estufa por setor no Brasil em 2020.	1
Figura 1.2 – Produtos de maior valor agregado a partir de gás de síntese.	2
Figura 1.3 – Panorama do mercado global de biorrefinarias.	6
Figura 2.1 – Rotas de conversão de material lignocelulósico partindo de tratamentos termoquímicos.	8
Figura 2.2 – Desenho esquemático dos diferentes tipos de gaseificadores (A) de fluxo, (B) de leito fixo (contracorrente e co-corrente), e (C) de leito fluidizado (borbulhante, circulante e duplo).	10
Figura 2.3 – Elementos principais de uma unidade de cogeração.	13
Figura 2.4 – Mecanismo de transformação de energia radiante em adenosina trifosfato em <i>R. rubrum</i>	16
Figura 2.5 – Rota metabólica de produção de ácido poli- β -hidroxibutírico em <i>R. rubrum</i>	17
Figura 2.6 – Rota metabólica proposta para a assimilação de malato e acetato em <i>R. rubrum</i>	18
Figura 2.7 – Rota metabólica proposta para a assimilação de CO em <i>Rhodospirillum rubrum</i>	19
Figura 2.8 – Representação esquemática da operação de colunas de PSA.	22
Figura 2.9 – Representação das camadas que compõem um módulo SOEC.	24
Figura 2.10 – Fluxo de caixa acumulado e descontado genérico.	35
Figura 3.1 – Metodologia aplicada para a análise técnico-econômico-financeira do processo de síntese de PHB e metanol verde.	37
Figura 3.2 – Diagrama de blocos desenvolvido para o processo de produção de PHB e metanol verde.	39
Figura 3.3 – Fluxograma geral do processo de produção de PHB e metanol verde.	43
Figura 3.4 – Fluxograma de processo desenvolvido para a primeira seção do processo.	44
Figura 3.5 – Fluxograma de processo desenvolvido para a segunda seção do processo.	45
Figura 3.6 – Fluxograma de processo desenvolvido para a terceira seção do processo.	46
Figura 3.7 – Metodologia considerada para a etapa de propagação do inóculo.	60

Figura 4.1 – Resultados obtidos a partir da variação da razão de equivalência de operação do gaseificador.....	67
Figura 4.2 – Distribuição dos custos de aquisição de equipamentos entre a planta principal (ISBL) e a planta auxiliar (OSBL) para o caso base de 6 kta de PHB.	72
Figura 4.3 – Distribuição dos custos de aquisição de equipamentos por área da planta principal (ISBL).	73
Figura 4.4 – Fluxo de caixa obtido no cálculo do MSP do caso base de 6 kta de PHB.....	80
Figura 4.5 – Composição dos custos e da receita para o caso base.....	81
Figura 4.6 – Fluxo da caixa descontado considerando o preço de venda igual a USD 4.000/t para o caso base.	82
Figura 4.7 – Curva de custo do CAPEX para o processo de síntese de PHB.	83
Figura 4.8 – Curva de custo do OPEX para o processo de síntese de PHB.....	83
Figura 4.9 – Curva de custo do MSP para o processo de síntese de PHB.	84
Figura 4.10 – Comparação entre os resultados observados para o MSP e o predito pelo modelo.	85
Figura 4.11 – Resultados do impacto das variáveis escolhidas nos valores de MSP, VPL, TIR e payback.	88
Figura 4.12 – Resultados complementares da análise de incertezas para a capacidade produtiva hipotética de 116 kta.....	90
Figura B.1 – Visão geral do fluxograma de simulação construído para o processo de síntese de PHB.....	112
Figura B.2 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de gaseificação da biomassa (A-100).....	113
Figura B.3 – Hierarquias construídas dentro da unidade de cogeração (A-200).....	114
Figura B.4 – Fluxograma de simulação construído para a caldeira de biomassa (A-200.A-201).	115
Figura B.5 – Fluxograma de simulação construído para a casa de força (A-200.A-202).	116
Figura B.6 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de fermentação de gás de síntese (A-300).....	117
Figura B.7 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de purificação de PHB (A-400).....	118

Figura B.8 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de PSA (A-500).	119
Figura B.9 – Fluxograma de simulação construído para a unidade SOEC (A-600).	120
Figura B.10 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de compressão de gás de síntese (A-700).	121
Figura B.11 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de síntese e purificação de metanol (A-800).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Variações percentuais de custos diretos e indiretos de uma planta.	29
Tabela 2.2 – Descrição dos três cenários econômicos que podem ser observados no fluxo de caixa a partir do preço de venda do produto principal.	36
Tabela 3.1 – Componentes químicos definidos no ambiente de simulação.	49
Tabela 3.2 – Composição da corrente de serragem de madeira de eucalipto.	50
Tabela 3.3 – Equações químicas representadas por etapa na simulação computacional.	51
Tabela 3.4 – Premissas operacionais adotadas para a primeira seção.	52
Tabela 3.5 – Premissas operacionais adotadas para a seção de ajuste de gás de síntese.	53
Tabela 3.6 – Premissas operacionais adotadas para a unidade de síntese de metanol.	54
Tabela 3.7 – Premissas definidas para a utilidade quente utilizada no processo.	55
Tabela 3.8 – Premissas definidas para a utilidade fria utilizada no processo.	55
Tabela 3.9 – Porcentagens de contingência de projeto de acordo com o nível de maturidade tecnológica e o grau de severidade do processo.	58
Tabela 3.10 – Fatores multiplicativos usados para obtenção dos custos operacionais fixos. ...	62
Tabela 3.11 – Premissas financeiras adotadas para o cálculo do preço mínimo de venda.	62
Tabela 4.1 – Principais resultados obtidos no software Aspen Plus® v.12.1 para o cenário base – produção de PHB de 6 kta.	69
Tabela 4.2 – Coeficientes técnicos obtidos para o cenário base de 6 kta do processo de síntese de PHB.	70
Tabela 4.3 – Resultados obtidos para o dimensionamento do caso base de 6kta de PHB.	71
Tabela 4.4 – Custos de equipamentos cotados através de dados da literatura para a capacidade base de 6 kta de PHB.	72
Tabela 4.5 – Composição detalhada do CTI para o cenário base de 6 kta de PHB.	73
Tabela 4.6 – Detalhamento do custo associado ao meio de cultura de <i>R. rubrum</i>	75
Tabela 4.7 – Composição do OPEX variável estimado para o caso base de 6 kta de PHB. ...	76
Tabela 4.8 – Detalhamento dos custos fixos diretos obtidos para o caso base de síntese de PHB.	77
Tabela 4.9 – Detalhamento dos custos fixos indiretos obtidos para o caso base.	78

Tabela 4.10 – OPEX obtido para o cenário base analisado.	78
Tabela 4.11 – Cálculo da receita gerada com venda de subprodutos do processo.	79
Tabela 4.12 – Resultados obtidos na análise econômica das 6 capacidades produtivas simuladas.	82
Tabela 4.13 – Principais resultados econômicos obtidos para o cenário hipotético de 116 kta de PHB.....	85
Tabela 4.14 – Valores definidos para as variáveis usadas na etapa de análise de incertezas. .	86
Tabela A.1 – Descrição dos blocos usados para a etapa de gaseificação da biomassa.	105
Tabela A.2 – Descrição dos blocos usados para a etapa de cogeração.....	105
Tabela A.3 – Descrição dos blocos usados para a etapa de fermentação de gás de síntese. .	106
Tabela A.4 – Descrição dos blocos usados para a etapa de fermentação de gás de síntese. .	107
Tabela A.5 – Descrição dos blocos usados para a etapa de PSA.	108
Tabela A.6 – Descrição dos blocos usados para representação do módulo SOEC.....	108
Tabela A.7 – Descrição dos blocos usados para a etapa de compressão do gás de síntese...	109
Tabela A.8 – Descrição dos blocos usados para a etapa de síntese e purificação de metanol.	109
Tabela D.1 – Balanço de massa obtido na simulação do caso base (6 kta).....	126
Tabela E.1 – Detalhamento dos custos por equipamento da área principal (ISBL) na etapa da análise econômica usando o software APEA v.12.....	128
Tabela E.2 - Detalhamento dos custos obtidos por equipamento da área auxiliar (OSBL) na etapa da análise econômica usando o <i>software APEA v.12.</i>	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AACE** – *Association for the Advancement of Cost Engineering*
- APEA** – *Aspen Process Economic Analyzer*[®]
- ATE** – Área total de equipamentos
- ATP** – Área total da planta
- BFD** – *Block Flow Diagram*
- BPNS** – Bactéria púrpura não-sulfurosa
- BtL** – *Biomass to Liquids*
- CAPEX** – *Capital Expenditures*
- CAGR** – *Compound Annual Growth Rate*
- CBB** – Calvin-Benson-Bassham
- CG** – Capital de giro
- COD** – *Cost of Debt*
- CODH** – *Carbon monoxide dehydrogenase*
- COE** – *Cost of Equity*
- CT** – Custo de terra
- CTI** – Custo Total de Investimento
- ECH** – *Energy conserving hydrogenase*
- EMC** – Etilmalonil-CoA
- EPC** – *Engineering, Procurement and Construction Time*
- FCI** – *Fixed Capital Investment*
- INEEP** – Instituto de Estudos Estratégicos de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- IPCC** – *Intergovernmental Panel on Climate Change*
- ISBL** – *InSide Battery Limits*
- kta** – Quilotoneladas por ano
- L/D** – Altura/Diâmetro
- LH1** – *Light harvesting 1*
- LHV** – *Lower heating value*
- LPS** – *Low pressure steam*
- MSP** – *Minimum Selling Price*

OPEX – *Operational Expenditures*
OSBL – *OutSide Battery Limits*
PEM – *Proton Exchange Membrane*
PFD – *Process Flow Diagram*
PHAs – *Poli-hidroxiálcanoatos*
PHB – *Poli-hidroxi-butirato*
PLAs – *Polilactatos*
PURPA – *Public Utility Regulatory Policies Act*
RE – *Razão de equivalência*
ROI – *Return on investment*
RWGS – *Reverse water-gas shift*
TCA – *Ácido tricarbóxico*
TIR – *Taxa Interna de Retorno*
TMA – *Taxa Mínima de Atratividade*
TRL – *Technology Readiness Level*
VPL – *Valor Presente Líquido*
VR – *Valor residual*
WGS – *Water-gas shift*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo geral.....	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
1.3. Delimitações da análise	5
1.4. Justificativa.....	5
2. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. O uso da biomassa como matéria-prima	7
2.1.1. Biomassa.....	7
2.1.2. Panorama de mercado da matéria-prima.....	8
2.1.3. Gaseificação de biomassa.....	8
2.2. Cogeração	13
2.3. Produção de bio-hidrogênio e de PHB.....	14
2.3.1. <i>Rhodospirillum rubrum</i> : características e metabolismo	14
2.3.2. Fermentação de gás de síntese por <i>R. rubrum</i>	18
2.3.3. Produção de poli-hidroxibutirato.....	20
2.4. PSA – <i>Pressure Swing Adsorption</i>	20
2.5. SOEC – <i>Solid Oxide Electrolyzer Cell</i>	22
2.6. Produção de álcoois partindo de gás de síntese	24
2.7. Mercado e estado da arte da síntese produtos.....	26
2.7.1. PHB	26
2.7.2. Metanol verde.....	26
2.8. Simulação	27
2.9. Engenharia econômica.....	28
2.9.1. Custos de investimento (CAPEX).....	28
2.9.2. Custos operacionais (OPEX)	31
2.9.3. Indicadores financeiros.....	32
3. METODOLOGIA	37
3.1. Premissas de projeto	38
3.2. Descritivo do diagrama de blocos.....	38
3.3. Descritivo do fluxograma de processo	42
3.4. Simulação computacional	49

3.4.1.	Pacote termodinâmico	49
3.4.2.	Definição de componentes no Aspen Plus.....	49
3.4.3.	Representação de reações químicas no Aspen Plus	51
3.4.4.	Operações unitárias	52
3.4.5.	Premissas operacionais	52
3.4.6.	Planejamento do caso base.....	54
3.4.7.	Utilidades	54
3.4.8.	Cálculo da razão de equivalência de O ₂ na entrada do gaseificador	55
3.4.9.	Cálculo da eficiência da caldeira	56
3.5.	Análise Econômica.....	56
3.5.1.	Custos de investimento – CAPEX.....	57
3.5.2.	Propagação de inóculo de <i>R. rubrum</i>	59
3.5.3.	Dimensionamento da planta.....	60
3.5.4.	Custos operacionais – OPEX.....	61
3.5.5.	Premissas para obtenção do preço mínimo de venda (MSP).....	62
3.5.6.	Premissas para análise financeira do projeto	63
3.6.	Economicidade de escala	64
3.7.	Análise de incertezas	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1.	Análise técnica	66
4.1.1.	Operação do gaseificador e razão de equivalência	66
4.1.2.	Principais resultados para o caso base.....	69
4.1.3.	Coeficientes técnicos.....	69
4.1.4.	Dimensionamento da planta	71
4.2.	Análise econômica	71
4.2.1.	Custo de aquisição de equipamentos.....	71
4.2.2.	Custo total de investimento (CTI)	73
4.2.3.	Custos operacionais	74
4.2.4.	Preço mínimo de venda (MSP).....	80
4.2.5.	Indicadores financeiros	82
4.3.	Economicidade de escala	82
4.4.	Análise de incertezas	86
5.	CONCLUSÃO.....	91
6.	SUGESTÕES.....	92
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

Apêndice A	105
Apêndice B	111
Apêndice C	123
Apêndice D	126
Apêndice E	128

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

Durante o século XIX, os rápidos processos de urbanização e industrialização incentivaram o uso de combustíveis fósseis na cadeia energética. Atualmente, cerca de 81% dos processos de produção de energia utilizam fontes fósseis como matéria-prima principal, sendo 21,6% partindo do gás natural, 28,1% do carvão e 31,7% do óleo combustível (ROSHA *et al*, 2021). Segundo relatórios de avaliação do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou de 280 ppm na era pré-industrial para 422 ppm em 2022. Entre as iniciativas para diminuição da concentração de CO₂ na atmosfera, o acordo de Paris de 2015 foi criado com o objetivo de incentivar a adaptação e a mitigação das emissões de gases do efeito estufa, promovendo o desenvolvimento de processos sustentáveis na produção de combustíveis e químicos (VEES; NEUENDORF; PFLÜGL, 2020). No Brasil, as emissões de gases do efeito estufa estão associadas, principalmente, à prática da agropecuária. Porém, em regiões mais urbanizadas, como a região sudeste do país, as emissões relacionadas ao setor energético atingem cerca de 40% das emissões totais, explicitando a contribuição desse setor na problemática ambiental (SEEG, 2020). Um panorama geral do caso brasileiro encontra-se representado na Figura 1.1.

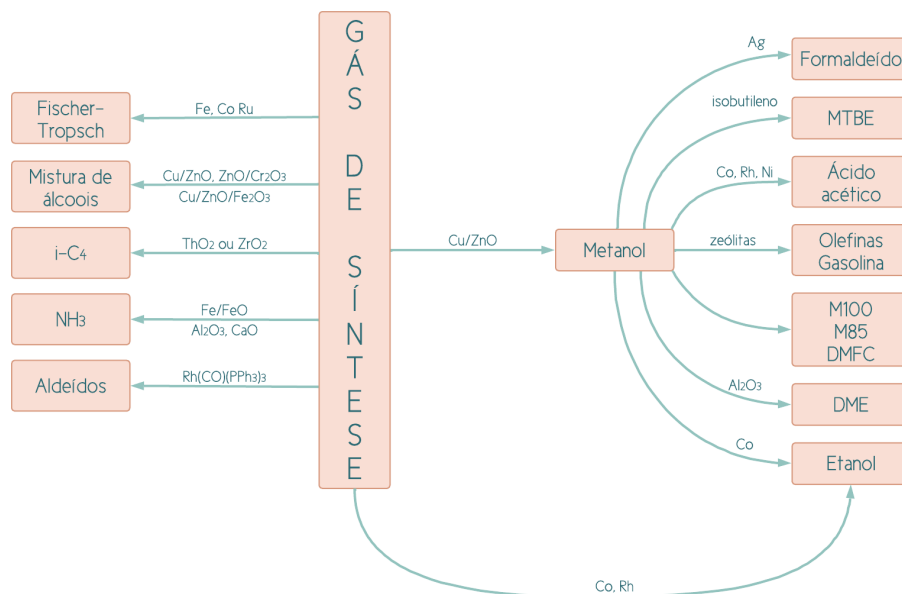
Figura 1.1 – Emissões de gases do efeito estufa por setor no Brasil em 2020.



Fonte: SEEG (2020), adaptado por SOARES (2021).

Nos últimos anos, o uso de biomassa como fonte de energia sustentável vem ganhando destaque no setor de síntese de combustíveis renováveis. Essa matéria-prima pode ser obtida como um resíduo orgânico com altos teores de carbono e hidrogênio em alguns casos, possui baixo custo associado e é uma alternativa interessante para alcançar o objetivo de reduzir as emissões de gases poluentes, bem como na adaptação de processos situados na cadeia produtiva de biocombustíveis e químicos (ROSHA *et al.*, 2021; BENEVENUTI *et al.*, 2021). As tecnologias de gaseificação de biomassa são as mais empregadas atualmente na transformação de material sólido em gasoso, com destaque para o gás de síntese – uma mistura gasosa composta por CO, CO₂ e H₂. Segundo dados da Globe NewsWire (2023), o mercado global de gás de síntese foi avaliado em aproximadamente USD 50,77 bilhões em 2021 e há uma expectativa de que atinja USD 94,61 bilhões em 2028. Atualmente, o gás de síntese é aplicado em quatro rotas principais: na síntese de metanol, na síntese de gasolina e diesel por reação de Fischer-Tropsch, na produção de gás natural sintético e na síntese de amônia, como pode ser observado na Figura 1.2 (LITVINENKO e MEYER, 2018). Cerca de 11% do gás de síntese produzido mundialmente é convertido em metanol, cobrindo 64% da demanda de mercado por este insumo e mostrando sua importância no processo de descarbonização e na geração de produtos de maior valor agregado (FRAZÃO e WALTHER, 2020).

Figura 1.2 – Produtos de maior valor agregado a partir de gás de síntese.



Fonte: adaptado de FAROOQUI *et al.* (2020).

Além de possibilitar a síntese de produtos de maior valor agregado, o gás de síntese possui em sua composição o hidrogênio, que é o elemento mais abundante do universo e o de maior

valor energético. O H₂ vem recebendo destaque nos últimos anos como um elemento importante no desenvolvimento sustentável, uma vez que apresenta diversos benefícios sociais, econômicos e ambientais (BALAT, 2008). Em processos químicos partindo de gás de síntese, a razão H₂/CO é um ponto chave e, geralmente, é ajustada a partir da adição de uma nova etapa conhecida como reação de *water-gas shift* (WGS) (FRAZÃO e WALTHER, 2020).

O uso de micro-organismos fotofermentativos surgiu como uma alternativa à reação de WGS, uma vez que esses organismos são capazes de produzir bio-hidrogênio com alto rendimento, mantendo as condições operacionais brandas a partir do uso de gás de síntese como matéria-prima. Nos últimos anos, diversos estudos nessa área foram conduzidos utilizando a bactéria *Rhodospirillum rubrum*, que pertence à classe das α -proteobactérias e são conhecidas por sua versatilidade metabólica (BAYON-VICENTE; WATTIEZ; LEROY, 2020). Além da capacidade característica de produzir hidrogênio, *R. rubrum*, quando cultivada na presença de outra fonte de carbono, como acetato, é capaz de produzir poli-hidroxibutirato (PHB), um produto intracelular do processo fermentativo (CAVAZZA *et al.*, 2022). O PHB é um biopolímero conhecido por suas características de biocompatibilidade, biodegradabilidade, por suas propriedades de barreira ótimas e representa, do ponto de vista econômico, uma vantagem para a aplicação de processos fermentativos na cadeia de transformação do gás de síntese devido ao seu alto valor de mercado (KOVALCIK *et al.*, 2019).

Com a possibilidade de produção de diversos produtos de alto valor agregado partindo de recursos renováveis, as biorrefinarias se tornaram uma peça fundamental na busca do desenvolvimento sustentável e na promoção de uma maior segurança energética. Uma biorrefinaria é definida como um conjunto de processos integrados, que abrange três etapas principais: pré-tratamento da matéria-prima, refino primário cujo objetivo é a decomposição da biomassa e refino secundário onde são aplicados os processos químicos ou fermentativos objetivando a síntese de produtos de maior valor agregado (FRAZÃO e WALTHER, 2020). No Brasil, o contexto de instalação e expansão de biorrefinarias é algo que faz sentido devido à elevada disponibilidade de biomassa e à necessidade de uma malha energética mais estável. Com isso, o metanol, um insumo de elevada importância em diversos mercados e uma fonte de energia com alta demanda, pode ser produzido a partir da biomassa formando, assim, um produto de menor impacto ambiental: o metanol verde. Um exemplo dessa tendência em território brasileiro é o investimento de cerca de R\$ 1,8 bilhões da empresa *Brasil BioFuels* na implantação de uma biorrefinaria de diesel verde e combustível sustentável de aviação em Manaus até 2025 (INEEP, 2023).

Devido ao crescimento de processos químicos pautados na descarbonização, à expansão do mercado de bioplásticos e à tendência de implantação de biorrefinarias no Brasil, no presente trabalho de conclusão de curso, foi realizada a avaliação técnico-econômico-financeira do processo de produção de PHB e metanol verde a partir de gás de síntese. Nesse processo, o gás de síntese seria obtido a partir da gaseificação de biomassa, o ajuste da razão $H_2:CO$ e a produção de PHB seriam feitos por fermentação de gás de síntese por *R. rubrum* e a síntese de metanol seria realizada por reação de hidrogenação do monóxido de carbono.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a execução, apresentação e discussão de uma avaliação técnico-econômico-financeira de um processo conceitual de biorrefinaria para produção de PHB e metanol a partir da gaseificação de biomassa e fermentação de gás de síntese por *Rhodospirillum rubrum*.

1.2.2. Objetivos específicos

Compõem os objetivos específicos deste trabalho:

- A elaboração de um conceito de processo com base em informações da literatura;
- A apresentação dos fluxogramas – BFD (*Block Flow Diagram*) e PFD (*Process Flow Diagram*) – construídos para o processo;
- A adaptação e o desenvolvimento de estratégias para representação dos componentes e do processo no *software Aspen Plus® v.12.1*;
- A obtenção dos balanços de massa e de energia por meio de simulação computacional utilizando o *software Aspen Plus® v.12.1*;
- A apresentação da estratégia de cálculo, das premissas e do CAPEX, OPEX e MSP obtidos como resultados da análise econômica;
- A confecção de um fluxo de caixa para o processo proposto e a análise dos principais indicadores de performance financeira: Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR) e tempo de *payback* para um preço de venda fixo;
- A execução de uma análise de economicidade de escala para demonstrar a influência da capacidade produtiva sobre os resultados econômicos;
- A estimação de uma capacidade produtiva mínima que resulte em viabilidade econômica;

- A execução de uma análise de incertezas usando os principais gargalos observados durante a etapa de avaliação econômica.

1.3. Delimitações da análise

O presente trabalho considera a construção de uma planta para geração de PHB e metanol, utilizando pó de serragem de madeira de eucalipto (do inglês, *sawdust*), vapor de água e O₂ como matérias-primas principais do processo de gaseificação. Além disso, é considerada uma unidade de cogeração para a produção da eletricidade e do vapor de baixa pressão demandados para a planta. Informações sobre aquisição e pré-tratamento da biomassa, unidade de purificação do ar para obtenção do O₂, sistema de venda e distribuição de produtos não estão inclusos no volume de controle do processo proposto neste trabalho.

1.4. Justificativa

Diversos problemas climáticos foram intensificados ao longo dos últimos anos devido ao aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera (ESCOBAR, 2021). A utilização de combustíveis fósseis como principais fontes de energia, a emissão de gases industriais sem um sistema de controle e a ausência de políticas de mitigação contribuíram para que o mundo atingisse o patamar atual (ROCHA e IOCCA, 2009). Com o aumento da disponibilidade de fontes renováveis de energia, como a biomassa, e o avanço de diversas tecnologias, como as de gaseificação, é possível reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis e adaptar diversos processos à nova realidade. Ainda, é importante ressaltar que a indústria está passando por um projeto de transição de processos químicos para processos biotecnológicos, cujo objetivo principal é reduzir a severidade e o impacto de diversas rotas, com destaque para aquelas relacionadas ao setor de combustíveis (FREITAS, 2013).

Para reduzir os impactos negativos e, ainda, integrar processos de conversão de biomassa, o investimento no desenvolvimento de biorrefinarias em diversos setores surge como uma solução. Além de integrar diversas rotas de conversão – como as bioquímicas, microbianas, químicas e termoquímicas – a operação das biorrefinarias também é baseada na maximização do aproveitamento da biomassa e da energia, segundo definição da EMBRAPA (2011). O uso da gaseificação de biomassa para geração de gás de síntese já é uma realidade viável em diversos processos atualmente. Estima-se que o mercado de gás de síntese terá um aumento de 6,1% ao ano até 2027 (SNEHAL; KRUNAL; ESWARA, 2021), enquanto o mercado global de

biorrefinarias crescerá 11,56% ao ano até 2026 segundo dados da TECHNAVIO (2022). Essas informações podem ser visualizadas na Figura 1.3. Somado a isso, é observada uma expansão no mercado brasileiro de bioplásticos, com destaque para os polímeros de amido, os polilactatos (PLAs) e os poli-hidroxicanoatos (PHAs). O PHB é um componente do grupo dos PHAs e, atualmente, estes são produzidos, principalmente, por fermentação da cana-de-açúcar. Diversos estudos surgiram com o objetivo de propor novas rotas para reduzir o custo de produção deste insumo. No contexto atual, a proposição de processos que atendam a essas demandas se faz necessária para o desenvolvimento sustentável do setor e para a garantia de uma malha energética mais estável no Brasil.

Figura 1.3 – Panorama do mercado global de biorrefinarias.



Fonte: adaptado de (TECHNAVIO, 2022).

2. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se dedica à apresentação dos principais tópicos teóricos que fazem parte da construção deste trabalho.

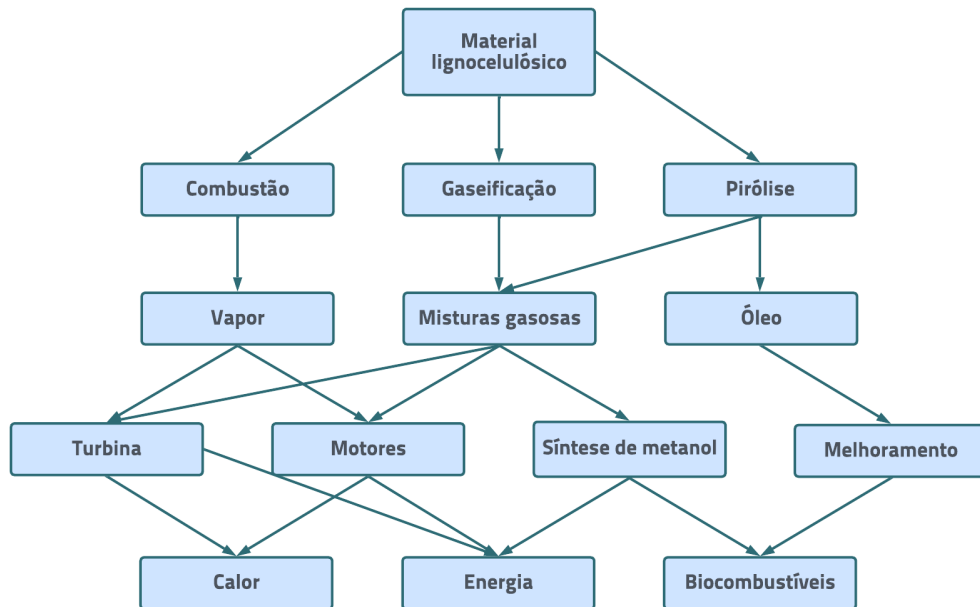
2.1. O uso da biomassa como matéria-prima

2.1.1. Biomassa

Biomassa, por definição, é qualquer material orgânico complexo de origem vegetal ou animal que seja capaz de armazenar energia solar, direta ou indiretamente, em ligações químicas (MCKENDRY, 2002). Devido à variedade de materiais inclusos nesta definição, esse trabalho terá como foco a biomassa vegetal de resíduos agroindustriais. Os três principais componentes da biomassa vegetal são a celulose, a hemicelulose e a lignina, cujas composições dependem da matéria-prima. Segundo dados da literatura, a disponibilidade de biomassa não explorada é capaz de suprir de 10 a 20% da demanda energética primária mundial (BONECHI *et al.*, 2017). O uso direto de biomassa como combustível encontra uma série de obstáculos, dentre eles: elevado teor de umidade, composição heterogênea e baixo poder calorífico (ARAUJO *et al.*, 2021). Como solução, podem ser aplicados processos de transformação de biomassa em combustíveis e químicos, que são bem estabelecidos e as rotas recebem o nome de BtL (*Biomass to Liquids*), surgindo como uma boa alternativa para a descarbonização do setor energético (EVANS e SMITH, 2012).

O uso de resíduos vegetais é uma alternativa à problemática da competição de recursos entre o setor alimentício e o energético. A lignina, um material amorfo que compõe de 10 a 25% da biomassa e é a segunda maior fonte de carbono do planeta, é o resíduo principal da produção convencional de papel, celulose e etanol devido à dificuldade de processamento de sua estrutura complexa (BES *et al.*, 2019). Assim, pode ser usada como substrato na geração de energia através da aplicação de diversos processos e resultando em diferentes produtos. Os principais tratamentos termoquímicos aplicados atualmente neste setor são a combustão, a pirólise e a gaseificação (GRAMATIKOV, 2009). Uma cadeia de conversão de matérias-primas em produtos dos setores de energia e combustíveis pode ser encontrada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Rotas de conversão de material lignocelulósico partindo de tratamentos termoquímicos.



Fonte: adaptado de GRAMATIKOV (2009).

2.1.2. Panorama de mercado da matéria-prima

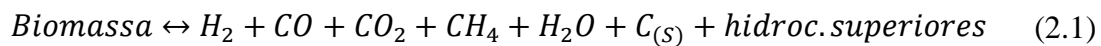
O pó de serragem de madeira de eucalipto (do inglês, *eucalyptus sawdust*) é um resíduo agroindustrial gerado em larga escala pela indústria madeireira e pela indústria de papel e celulose no processo *Kraft*. Como características principais dessa matéria-prima, destacam-se o baixo teor de cinzas, boa fluidez do material e teor de umidade menor do que 15%. No Brasil, devido à elevada atividade agroindustrial, estima-se que cerca de 330 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais sejam produzidas por ano (FELFLI *et al.*, 2011). Problemas relacionados ao uso desse resíduo como fonte energética – ou seja, baixa densidade, baixo poder calorífico e dificuldades de transporte e armazenamento – estão sendo solucionados pela produção de briquetes. Os briquetes são pequenos blocos de composição homogênea formados pela compactação de materiais energéticos. Na Europa, o mercado de briquetes de resíduos agroindustriais atinge uma demanda anual de 5 milhões de toneladas enquanto, no Brasil, é um mercado ainda em crescimento (ALVARENGA *et al.*, 2016).

2.1.3. Gaseificação de biomassa

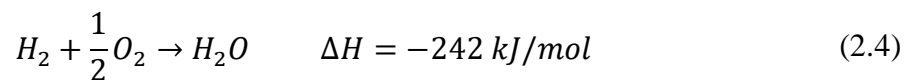
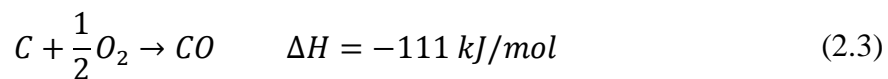
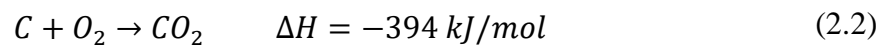
A gaseificação é um processo em que substratos carbonáceos, na presença de agentes oxidantes como O₂, ar, vapor ou CO₂, são convertidos em produtos gasosos em temperaturas acima de 600 °C (KHONDE; HEDAOO; DESHMUSK, 2019). O desenvolvimento dessa tecnologia foi crucial na etapa de processamento de materiais complexos, como a biomassa. O

uso de biomassa como fonte de energia é importante devido à sua elevada disponibilidade e à produção de gases de síntese ricos em H_2 e CO , que podem ser aplicados na metalurgia e na síntese de combustíveis e químicos (TRACY, 2022).

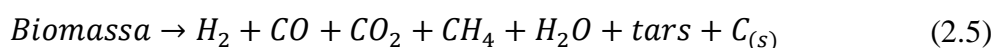
A gaseificação é um processo multi-etapas que pode ser resumido em quatro passos principais: secagem, pirólise, oxidação e redução. A secagem é o procedimento de aumento da temperatura até, aproximadamente, $150\text{ }^\circ\text{C}$ cujo objetivo é evaporar parte da umidade contida na biomassa. A pirólise, por sua vez, é a decomposição termoquímica da biomassa a partir da quebra das ligações químicas, resultando em moléculas mais simples. A corrente de produto obtida possui de 70 a 90% de gases em sua composição, sendo estes H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos C_2 e C_3 , além de sólidos residuais e uma fração líquida de hidrocarbonetos superiores (do inglês, *tars*). A temperatura operacional da pirólise varia entre 250 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ e a reação geral pode ser representada de acordo com a equação abaixo (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).



A oxidação é uma etapa importante para a geração da energia que será utilizada durante o processo. As espécies carbonáceas entram em contato com um agente oxidante, como o O_2 , e ocorrem as reações de oxidação total e parcial do carbono e oxidação do hidrogênio para a formação de água – que estão representadas nas equações abaixo, respectivamente.

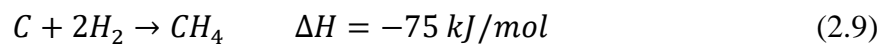
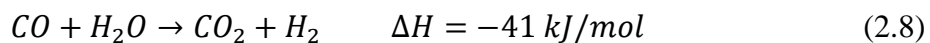
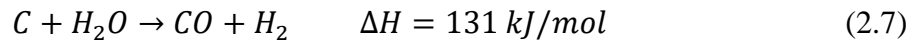
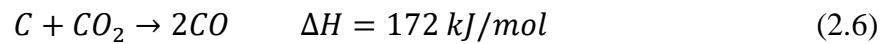


A equação abaixo representa a reação geral da etapa de oxidação. Como produto, é obtida uma mistura gasosa cuja composição é dependente da temperatura e da quantidade de agente gaseificante inserido no meio reacional (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).



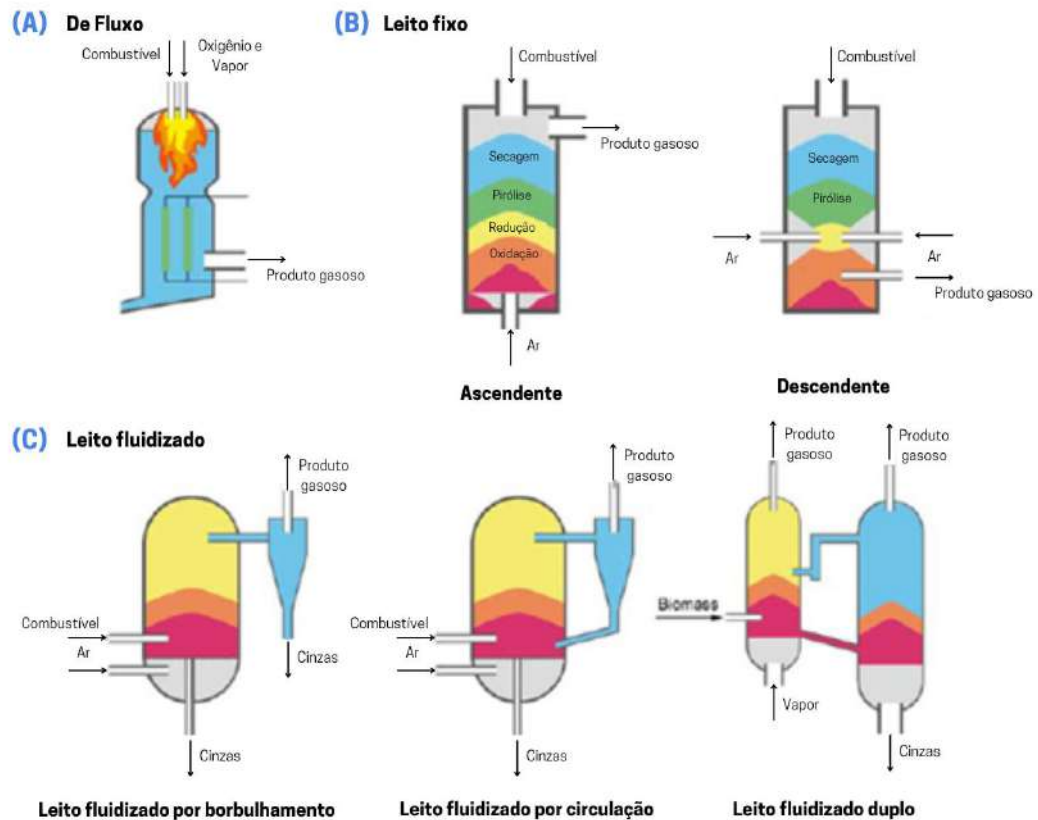
Por fim, a etapa de redução utiliza todos os produtos obtidos nas etapas de pirólise e de oxidação para a formação da mistura gasosa final. O processo é conduzido por quatro reações principais: as reações endotérmicas de Boudouard e a de reforma do carbono – Equações (2.6) e (2.7) – e as reações exotérmicas de *water-gas shift* e metanação – Equações (2.8) e (2.9). A temperatura é o parâmetro mais importante da redução, uma vez que altas temperaturas

favorecem as reações de oxidação do carbono e reduzem a formação de hidrocarbonetos superiores (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). Dados da literatura mostram que, para processos alimentados com O_2 e operando em temperaturas maiores que $900\text{ }^\circ\text{C}$, a mistura gasosa obtida após a gaseificação é composta principalmente por H_2 , CO e CO_2 (BENTS, 2007).



O processo de gaseificação de biomassa é realizado no interior de equipamentos denominados gaseificadores e a composição do produto tem dependência direta com o tipo de equipamento utilizado. Os gaseificadores mais comuns são: de fluxo, de leito fixo e de leito fluidizado, como pode ser visualizado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 2.2 – Desenho esquemático dos diferentes tipos de gaseificadores (A) de fluxo, (B) de leito fixo (contracorrente e co-corrente), e (C) de leito fluidizado (borbulhante, circulante e duplo).



Fonte: Adaptado de LIAN *et al.* (2021).

Nos gaseificadores de fluxo, a biomassa, juntamente ao agente gaseificante, são alimentados no topo do equipamento. A temperatura e pressão de operação variam de 1200 a 2000 °C e 20 a 70 bar, respectivamente, com objetivo de atingir altas conversões e eliminar compostos indesejáveis (LIAN *et al.*, 2021). São preferencialmente utilizados em refinarias e em plantas de ciclo combinado de gaseificação integrada e é o tipo de gaseificador mais usado na gaseificação do carvão e coque de petróleo em larga escala (BASU, 2018; LIU *et al.*, 2017). As vantagens relacionadas ao uso do gaseificador de fluxo são: flexibilidade em relação ao combustível, temperatura uniforme, alta conversão de carbono, tempo de residência baixo, presença de características facilmente escalonáveis, ótimo controle de parâmetros e baixa concentração de componentes voláteis indesejáveis. No entanto, há elevados custos associados à aquisição e manutenção do equipamento, além de ser necessário melhorar a eficiência energética a partir da recuperação de calor e exigir elevadas quantidades de agente gaseificante (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

Os gaseificadores de leito fixo foram criados no início de 1800 e foram os primeiros equipamentos desse tipo a serem utilizados na indústria (KUMARI e KARMEE, 2022). Comercialmente, devido à operação e design simples, é a opção principal em plantas pequenas de gaseificação de até 10 MW (SIKARWAR e ZHAO, 2017). Funcionam a partir da presença de partículas sólidas pequenas de biomassa em uma cavidade cilíndrica e a entrada do agente gaseificante pode ocorrer de forma ascendente ou descendente (LIAN *et al.*, 2021). Na primeira configuração, a biomassa se move para baixo enquanto o agente gaseificante e o gás de síntese produzido se movem no sentido contrário. Como resultado, há uma maior produção de hidrogênio, mas um maior conteúdo de substâncias voláteis quando comparado com os gaseificadores de fluxo. Nos gaseificadores descendentes, a biomassa e o gás produzido são movidos de cima para baixo e, como resultado, ocorre o craqueamento de hidrocarbonetos e a redução do conteúdo de substâncias voláteis (LIAN *et al.*, 2021; MOLINO, CHIANESE, MUSMARRA, 2016).

A tecnologia empregada em gaseificadores de leito fixo é robusta e facilmente escalonável, além de poder ser utilizada no processamento de uma grande variedade de materiais combustíveis e possuir alta eficiência térmica. Em contrapartida, requer tratamento do conteúdo volátil para que seja possível a maior produção de CO e H₂, necessita de pré-tratamento da biomassa para redução da umidade e há dificuldades relacionadas ao controle de temperatura, o que afeta a qualidade do produto obtido (MOLINO, CHIANESE, MUSMARRA, 2016).

Por fim, os gaseificadores de leito fluidizado são aqueles que apresentam a melhor performance devido ao maior contato sólido-gás e, conseqüentemente, os maiores coeficientes de transferência de massa e de energia (LIAN *et al.*, 2021). A matéria-prima sólida é disposta sobre uma placa e o gás oxidante flui de forma ascendente, causando elevada turbulência no meio (ZHU e FREY, 2010). Devido ao elevado grau de mistura, esse tipo de gaseificador opera em condições isotérmicas, em temperaturas entre 750 e 850 °C, com o objetivo de evitar a formação de clínquer e a degradação do leito (SPEIGHT, 2016). As principais configurações encontradas para esse gaseificador são: leito fluidizado por borbulhamento, leito fluidizado por circulação e leito fluidizado duplo.

O gaseificador por borbulhamento é composto por um leito formado por material granular inerte, geralmente areia, onde o agente gaseificante é borbulhado de baixo para cima no leito contendo biomassa, com velocidade entre 1 e 3 m/s (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016). A corrente de saída é direcionada a um ciclone, onde ocorre a separação da fração gasosas e das cinzas. O gaseificador de leito fluidizado por circulação funciona a partir do tratamento da biomassa sob altas velocidades superficiais, configurando um estado de fluidização mais drástico. O gás produzido e as partículas sólidas do sistema são separados em um ciclone, cujo gás de síntese é retirado no topo e os sólidos são recirculados para o gaseificador. Por sua vez, os gaseificadores duplos ou de dois estágios são caracterizados pela presença de dois equipamentos de leito fluidizado conectados e independentes, ou seja, as reações de pirólise e combustão ocorrem de maneira autônoma em cada um dos equipamentos. O processo de gaseificação ocorre em ambas as unidades e, ao fim, o material do leito e o material residual são transferidos novamente para a primeira unidade, repetindo os passos anteriores. Essa configuração garante uma alta conversão de biomassa em gás de síntese (LIAN *et al.*, 2021). De forma geral, os gaseificadores de leito fluidizado permitem o processamento de uma grande variedade de matérias-primas, possuem alta conversão de carbono, tempos de residência menores e melhor distribuição de temperatura ao longo do processo. Porém, a utilização destes equipamentos está associada a elevados custos de investimento e manutenção, além da necessidade de pré-tratamento do material e complexidade da tecnologia (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

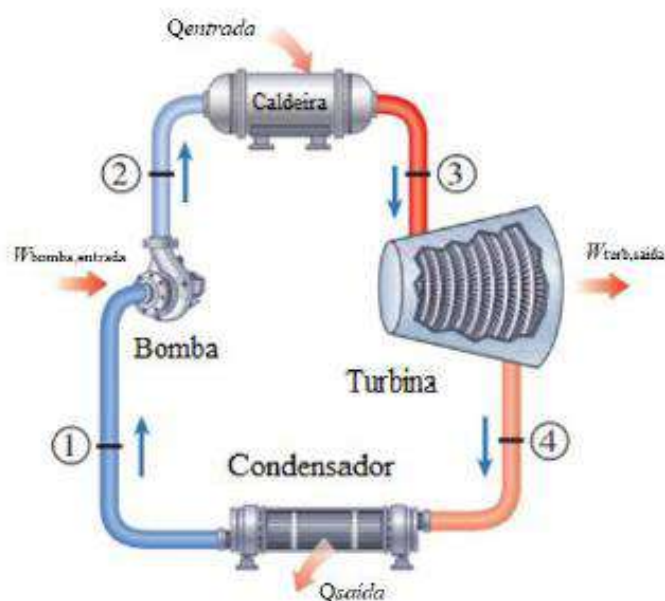
Atualmente, a gaseificação de biomassa para a obtenção de produtos gasosos é um processo largamente empregado em escala industrial. A composição do gás formado é influenciada por uma série de parâmetros, sendo os principais: tipo de matéria-prima, tamanho de partícula, razão agente oxidante/matéria-prima, configurações do gaseificador, condições de

operação – com destaque para a temperatura – e catalisador (FRAZÃO e WALTHER, 2020). O seu uso para a conversão de resíduos em vetores de energia e o crescimento de estudos voltados para o controle da composição do gás de síntese obtido fazem desta tecnologia uma importante ferramenta na criação e adaptação de diversos processos industriais.

2.2. Cogeração

Os sistemas de cogeração são definidos como sistemas energéticos capazes de produzir dois tipos de utilidades de maneira eficiente: eletricidade e calor. Nas últimas décadas, a integração entre plantas químicas e sistemas de cogeração ganhou destaque devido à redução de despesas relacionadas ao consumo de energia elétrica e à produção de vapor, já que a unidade de cogeração é capaz de abater parcialmente ou totalmente as demandas energética e calorífica de um processo (DINCER e ERDEMIR, 2021). Estima-se que as unidades de cogeração são responsáveis pela produção de cerca de 11% da energia elétrica total da União Europeia e cobrem aproximadamente 82% da demanda energética da Finlândia (DINCER e ABURAYASH, 2020). As plantas de cogeração receberam mais atenção após a criação da lei federal estado-unidense conhecida como PURPA (*Public Utility Regulatory Policies Act*) cujo objetivo principal era o incentivo à adoção de formas renováveis de produção de energia frente à crise energética vivida na década de 70 (MILLER, 2017). Ao usar a abordagem conhecida como ciclo de Rankine, esse sistema é formado por três componentes principais: caldeira, turbina a gás e condensador, conforme ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Elementos principais de uma unidade de cogeração.



Fonte: ÇENGEL e BOLES (2015), adaptado por SILVA (2022)

Inicialmente, o material combustível é encaminhado para uma caldeira para a geração de gases de exaustão quentes. Posteriormente, esses gases são enviados para uma turbina a gás onde ocorre o fenômeno de expansão isentrópica, em um processo que gera trabalho mecânico e calor. A corrente de saída é caracterizada por uma mistura líquido-vapor que é enviada para um condensador cujo objetivo é a formação de uma corrente de líquido saturado e envio desta para o início do ciclo (ÇENGEL e BOLES, 2015). Ainda, são necessários equipamentos de suporte para o funcionamento da caldeira como bombas, desaeradores e sistemas de tratamento de água cujo objetivo é preservar a estrutura e a operação das caldeiras.

É importante ressaltar que a geração de energia neste processo ocorre em três etapas: a transformação de energia térmica do vapor em energia cinética, a transformação de energia cinética em mecânica e a conversão de energia mecânica em elétrica (ÇENGEL e BOLES, 2015). As turbinas são escolhidas de acordo com a direção do movimento do vapor, sendo classificadas em: axiais, tangenciais e radiais. As principais variáveis que auxiliam na escolha de uma turbina são: potência e velocidade da máquina, quantidade de vapor requerida, pressão e temperatura do vapor disponíveis, eficiência e uso de engrenagens de redução ou aumento de velocidade (PERRY e GREEN, 1999).

Os principais ciclos operacionais usados para a geração de eletricidade e calor em uma planta de cogeração são os ciclos *bottoming* e *topping*. No ciclo *bottoming*, a primeira etapa consiste na produção de energia térmica, aproveitando a energia fornecida pelo combustível, e o calor residual obtido segue para a segunda etapa cujo objetivo é a geração de energia eletromecânica. O uso desse tipo de ciclo é ideal para indústrias que necessitam de temperaturas elevadas na sua cadeia produtiva, como as de aço, alumínio e papel. Já no ciclo *topping*, os gases em temperatura elevada provenientes da combustão são utilizados para a geração de energia eletromecânica e, em seguida, a energia residual é convertida em calor a ser aplicado no processo. O ciclo *topping* é o mais comumente encontrado em processos devido à capacidade de produzir mais energia eletromecânica que será abatida no processo como um todo (KRARTI, 2018).

2.3. Produção de bio-hidrogênio e de PHB

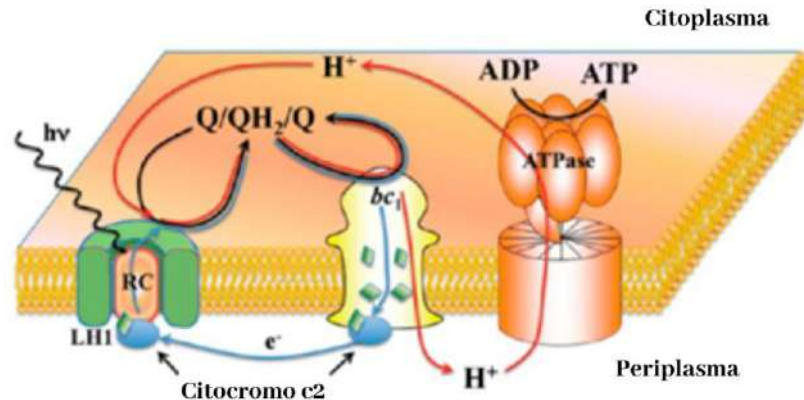
2.3.1. *Rhodospirillum rubrum*: características e metabolismo

R. rubrum é uma bactéria púrpura não sulfurosa (BPNS), pertencente à classe das α -proteobactérias e é conhecida por sua elevada versatilidade metabólica. *R. rubrum* foi a primeira

bactéria fotossintética isolada em 1887 por Erwin von Esmarch nos Estados Unidos e, inicialmente, recebeu o nome de *Spirillum rubrum* devido às suas características morfológicas. Durante os estudos iniciais, foram reportados a repressão da síntese de foto-pigmentos por oxigênio molecular e o depósito de poli-hidroxi-butirato como material de reserva energética (GEST, 1995). É um micro-organismo capaz de crescer anaerobicamente na presença de luz e aerobicamente na ausência de luz, além de apresentar metabolismo foto-heterotrófico, foto-autotrófico e quimio-heterotrófico, sendo capaz de assimilar uma grande variedade de fontes de carbono (BAYON-VICENTE; WATTIEZ; LEROY, 2020) (HARROLD *et al.*, 2013). Essa bactéria possui um elevado potencial biotecnológico na produção de pigmentos, vitaminas, coenzimas e hidrogênio (NARANCIC *et al.*, 2016).

A capacidade fotossintética observada em micro-organismos se dá, principalmente, pela presença de vesículas pigmentares, conhecidas como cromatóforos. Em bactérias púrpuras, a estrutura dessas vesículas é altamente dependente das condições de cultivo e das condições fisiológicas das células. Essas estruturas são originadas de invaginações da membrana citoplasmática e possuem os sítios ativos onde ocorre a reação fotoquímica, além da presença do complexo proteico LH1 (*light harvesting* 1). O LH1 é responsável por captar a energia radiante nas faixas do visível e próximo ao infravermelho e enviá-la para os centros reacionais através de separação de cargas transmembrana. Como produto, são obtidos ATP e nucleotídeos de piridina reduzidos. Em *R. rubrum*, o ciclo se inicia pela transferência de elétrons provenientes da fonte luminosa entre a quinona primária, a oxidoredutase ubiquinol-citocromo c_2 , citocromo c_2 e bacterioclorofila RC – um pigmento fotossintético encontrado em algumas bactérias. Dessa forma, o gradiente de prótons formado durante essa transferência e a ação do complexo proteico ATP sintase resulta na síntese de moléculas de adenosina trifosfato (HARROLD *et al.*, 2013). A representação esquemática da transformação da energia radiante em *R. rubrum* encontra-se na Figura 2.4.

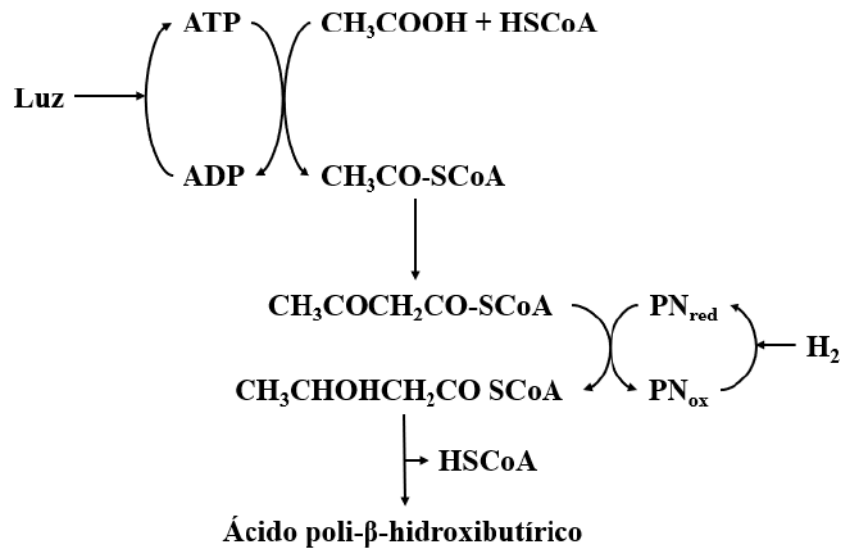
Figura 2.4 – Mecanismo de transformação de energia radiante em adenosina trifosfato em *R. rubrum*.



Fonte: adaptado de HARROLD *et al.* (2013).

Por ser uma BPNS, *R. rubrum* também pode utilizar compostos orgânicos simples como fontes principais de carbono e de poder redutor. Quando o substrato orgânico estiver num estado mais oxidado do que o material celular, o balanço redox do meio é atingido por oxidação anaeróbica do substrato, formando CO_2 e fornecendo poder redutor para a geração de células através da energia liberada nesse processo. No entanto, se o substrato orgânico se encontra mais reduzido, o balanço é estabelecido por oxidação parcial do substrato, acoplado à redução e à assimilação do CO_2 formado (DOELLE, 1969). Foi reportado anteriormente que a adição de uma fonte de carbono extra, geralmente acetato, é capaz de aumentar a produção intracelular de PHB (CAVAZZA *et al.*, 2022). Isso ocorre porque, na ausência de CO_2 , *R. rubrum* converte acetato em acetil-CoA por ação enzimática e forma ácido poli- β -hidroxibutírico como produto principal, seguindo a rota metabólica apresentada na Figura 2.5. A ausência de CO_2 no meio é importante devido à competição metabólica entre o uso de acetato para formação de PHB e a fixação de CO_2 para limitar o poder redutor disponível (DOELLE, 1969).

Figura 2.5 – Rota metabólica de produção de ácido poli-β-hidroxibutírico em *R. rubrum*.



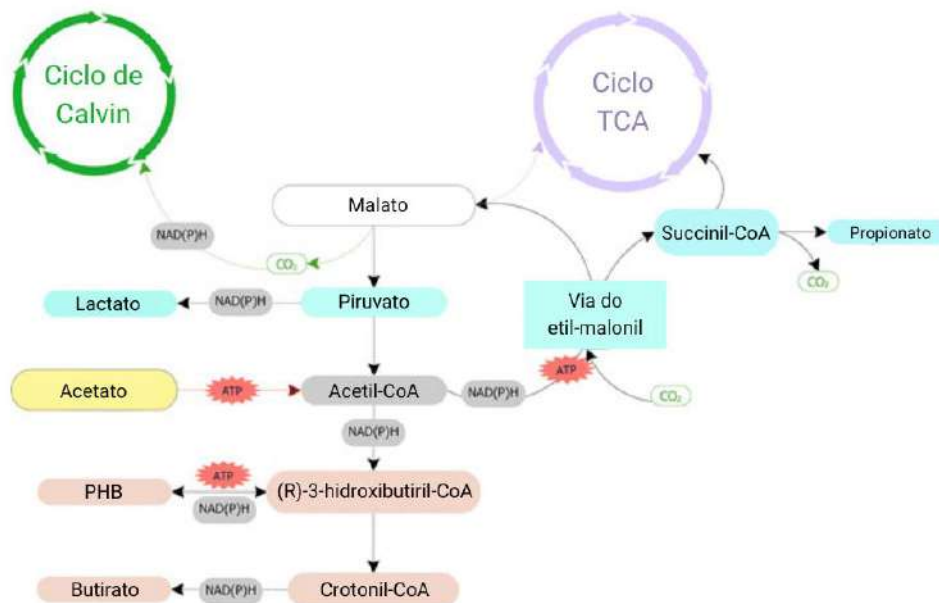
Fonte: adaptado de DOELLE (1969).

Em estudos anteriores, foi demonstrada a ineficiência de *R. rubrum* em assimilar acetato em condições aeróbicas, no escuro e na ausência de CO_2 ou ácidos dicarboxílicos C_4 (NARANCIC *et al.*, 2016). Ainda, na presença de acetato e bicarbonato, foi reportada a formação de glutamato como produto principal enquanto, na ausência de bicarbonato, é obtido PHB (DOELLE, 1969). O acetato é assimilado, principalmente, pela via de etilmalonil-CoA (EMC). Além disso, foi reportado que cerca de 72% dos monômeros de PHB formados em uma cultura de *R. rubrum* na presença de acetato possuíam carbonos marcados, ou seja, os monômeros foram formados a partir da condensação de duas moléculas de acetil-CoA, que são originadas do acetato. Esse fato evidencia a correlação entre a assimilação de acetato e a produção de PHB: a via de EMC e a via de síntese de PHB compartilham as mesmas etapas até a formação do (R)-3-hidroxibutiril-CoA. Esse intermediário gerado pode ser reduzido a crotonil-CoA na via de EMC ou polimerizado em PHB, dependendo das condições do meio de cultivo. Uma vez que o acúmulo de PHB é observado, ocorre, primeiramente, a conversão de (R)-3-hidroxibutiril-CoA em PHB e, a partir disso, há um estímulo à via de EMC e à assimilação de acetato em biomassa (NARANCIC *et al.*, 2016).

Uma análise proteômica em *Rhodospirillum rubrum* cultivada em meio de cultura contendo malato e acetato como fontes de carbono foi conduzida por NARANCIC *et al.* (2016). O objetivo principal era propor uma rota metabólica de assimilação de acetato e malato por esse micro-organismo através da regulação de expressão proteica diante de determinados estímulos. Como resultado da análise, foi observado que o malato é descarboxilado a acetil-CoA, liberando

CO₂ e NADH, que serão utilizados no ciclo de Calvin para a produção de açúcares. Além disso, o CO₂ produzido estimula a assimilação de acetato por *R. rubrum*, resultando na síntese de PHB, como discutido anteriormente. Por fim, após a adição de acetato ao meio de cultivo, foram observadas diferenças na expressão de enzimas do complexo piruvato desidrogenase, sendo este a principal entrada do ciclo do ácido tricarboxílico (TCA), responsável pela respiração celular e produção de CO₂ e NADH. A rota proposta encontra-se representada na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Rota metabólica proposta para a assimilação de malato e acetato em *R. rubrum*.



Fonte: Adaptado de NARANCIC *et al.* (2016).

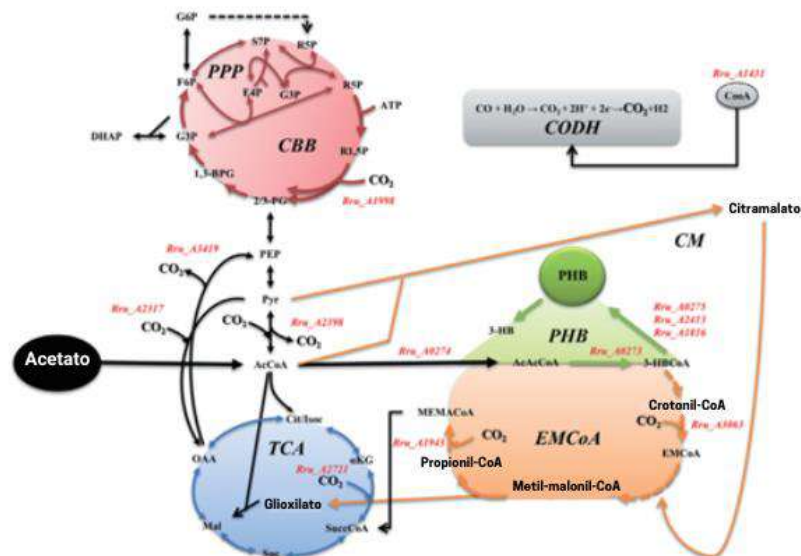
2.3.2. Fermentação de gás de síntese por *R. rubrum*

Um grande diferencial metabólico é a capacidade de *R. rubrum* de assimilar CO e utilizá-lo como fonte de carbono e de energia. O crescimento de bactérias fotossintéticas tolerantes à CO foi reportado pela primeira vez por Hirsch em 1968 (KERBY; LUDDEN; ROBERTS, 1995). O monóxido de carbono é caracterizado como um ligante insaturado que doa elétrons σ para metais, o que explica a sua toxicidade conhecida devido à ligação aos átomos de ferro das proteínas heme. A assimilação de CO por *Rhodospirillum rubrum* ainda não é completamente elucidada, mas sabe-se que é mediada, principalmente, por dois complexos enzimáticos: a monóxido de carbono desidrogenase (CODH – *carbon monoxide dehydrogenase*) e a hidrogenase de conservação de energia (ECH – *energy conserving hydrogenase*). A [NiFe]-CODH é composta por um sítio de ligação baseado em níquel e um centro de ferro-enxofre ao qual o CO se coordena. Sua principal função é catalisar a reação de oxidação de CO, formando

CO₂ (MONGILI e FINO, 2021). Os elétrons liberados nessa primeira reação são responsáveis pela redução de dois prótons para a geração de uma molécula H₂, em uma reação catalisada pela [NiFe]-ECH (CAVAZZA *et al.*, 2022). A reação de conversão de CO, na presença de água, em H₂ e CO₂ é comumente conhecida como *water-gas shift*.

Ao expor células de *R. rubrum* ao monóxido de carbono, foi reportado que há uma superprodução de CODH e, ainda, cerca de 187 proteínas são *up* reguladas e 248 são *down* reguladas (CAVAZZA *et al.*, 2022). Em suma, quando as células bacterianas são expostas ao CO, um ativador transcricional, denominado CooA, se liga à molécula de monóxido de carbono e ativa a expressão de genes envolvidos na reação de oxidação. A aclimação de células em pré-culturas demonstrou ser eficaz no aumento da tolerância de organismos carboxidotróficos em relação ao CO. Além disso, foi reportado que a combinação de CO e de açúcares redutores é capaz de promover um maior acúmulo de biomassa devido à maior disponibilidade de energia e à disponibilidade de equivalentes redutores, como o NADH (MONGILI e FINO, 2021). O crescimento de *R. rubrum* na presença de CO e acetato é geralmente limitado devido ao baixo coeficiente de transferência de massa entre as fases sólida e gasosa (REVELLES *et al.*, 2016). O metabolismo sugerido por REVELLES *et al.* (2016) para a assimilação de monóxido de carbono por *Rhodospirillum rubrum* envolve as vias de citrato-malato, de EMC e de TCA e encontra-se representada na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Rota metabólica proposta para a assimilação de CO em *Rhodospirillum rubrum*.



Fonte: Adaptado de REVELLES *et al.* (2016).

2.3.3. Produção de poli-hidroxibutirato

O poli-hidroxibutirato é um biopolímero utilizado em embalagens de cosméticos, cartões e como revestimento. Sua importância tecnológica se dá devido a características como: biodegradabilidade, alta cristalinidade e diversas semelhanças em relação ao polietileno e ao polipropileno. O PHB é um material com elevado potencial para diversas aplicações medicinais, como componente de curativos e até como base de preenchimentos ósseos (SMITH; WEST; GIBBONS, 2008). Em *R. rubrum*, o PHB é um polímero de reserva de carbono e de energia formado devido a desequilíbrios nas condições do meio de cultivo (NARANCIC *et al.*, 2016). O acúmulo de biopolímeros possui grande importância metabólica para estes micro-organismos devido à sua incapacidade de armazenar ácidos graxos livres como reserva de energia e de poder redutor (DOELLE, 1969). O PHB é um dos componentes do grupo dos poli-hidroxialcanoatos e, atualmente, a via principal de produção destes insumos se dá pela fermentação de açúcares.

A rota biossintética de PHB consiste na ação de três enzimas principais: a 3-cetotiolase que condensa duas moléculas de acetil-CoA em acetoacetil-CoA; a acetoacetil-CoA redutase que reduz acetoacetil-CoA em (R)-3-hidroxibutiril-CoA utilizando moléculas de NADH; e a PHB sintase que polimeriza os monômeros de (R)-3-hidroxibutiril-CoA (REVELLES *et al.*, 2016). A produção de PHB é fortemente influenciada pela presença de CO₂ no meio de cultivo porque a fixação desta molécula é um dos mecanismos mais importantes na manutenção do equilíbrio redox da célula. A necessidade de fixação de dióxido de carbono depende da fonte de carbono presente, mas, no geral, quanto mais reduzida a fonte de carbono, maior é o requerimento de CO₂ (SEGURA *et al.*, 2021). Na presença de acetato e CO₂, ocorre o favorecimento da via de fixação de dióxido de carbono através do ciclo de Calvin-Benson-Bassham (CBB) e, conseqüentemente, há a redução da síntese de PHB no ambiente intracelular. O CBB é o principal mecanismo de fixação de CO₂ em condições foto-autotróficas e, em condições, foto-heterotróficas, realiza uma função importante no balanço celular de equivalentes redutores (REVELLES *et al.*, 2016). Um panorama do metabolismo central de carbono em *R. rubrum*, incluindo o mecanismo de fixação de carbono, também está representado na Figura 2.7.

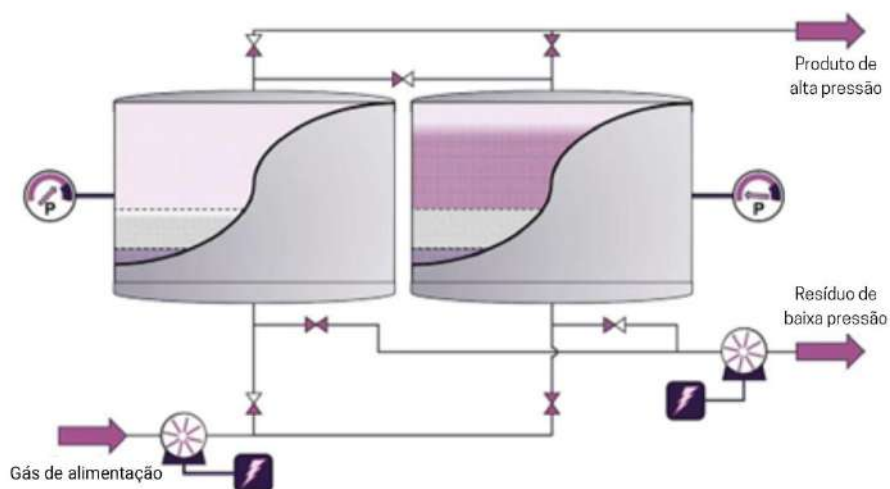
2.4. PSA – *Pressure Swing Adsorption*

A PSA consiste em um processo cíclico de adsorção que possui aplicações na separação e purificação de gases. A adsorção é um fenômeno espontâneo caracterizado pela atração de moléculas entre um fluido e uma superfície sólida, denominada adsorvente (GRANDE, 2012).

É uma técnica amplamente empregada devido à operação simples, alta performance em temperatura ambiente, rápida taxa de regeneração e baixa intensidade energética (KWON *et al.*, 2011). O processo consiste na adsorção de moléculas em um adsorvente, seguida de dessorção a partir de mudanças em condições operacionais específicas, como composição, temperatura ou pressão. Quando a pressão é o parâmetro de processo que sofre variação, o processo é nomeado *pressure swing adsorption* (GRANDE, 2012).

Segundo GRANDE (2012), o funcionamento da unidade de PSA é baseado no aumento da pressão da corrente de entrada e na redução da pressão quando o adsorvente atinge seu ponto de saturação. Ao reduzir a pressão, ocorre o fenômeno de dessorção parcial das espécies retidas na coluna, em uma etapa conhecida como regeneração. A presença de válvulas é importante para permitir a operação cíclica e contínua da unidade. São descritos quatro passos principais para a operação da unidade: alimentação, *blowdown*, purga e pressurização. A mistura gasosa de interesse é alimentada na primeira coluna a uma pressão maior do que a atmosférica até que seja atingida a saturação do adsorvente presente na coluna. Nesse ponto, a alimentação da corrente gasosa passa a ser realizada na segunda coluna e, de maneira simultânea, a pressão da coluna 1 é reduzida, permitindo a liberação de parte da espécie retida num passo conhecido como *blowdown*. A corrente gasosa liberada é composta, majoritariamente, pela espécie cujo adsorvente possui seletividade. Uma dessorção adicional é promovida na etapa de purga, onde o gás enriquecido da coluna 2 é reciclado para a coluna 1, por diferença de pressão, e, assim, liberando mais sítios de adsorvente para um novo ciclo. Para que a operação seja reiniciada, é necessário o reestabelecimento da alta pressão inicial na etapa de pressurização. A mistura gasosa obtida como resíduo desse processo é obtida na corrente de fundo da 2ª coluna, enquanto o gás de interesse é obtido na corrente de topo da 1ª coluna. Um esquema de uma PSA encontra-se representado na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Representação esquemática da operação de colunas de PSA.



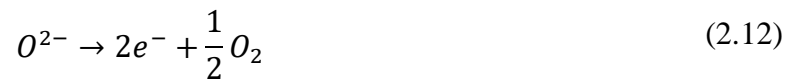
Fonte: adaptado de AVEVA (2020).

Atualmente, o crescimento do uso da PSA na purificação de combustíveis como bioetanol, biometano e bio-hidrogênio vem ganhando destaque. Sua operação garante a obtenção de produtos com purezas maiores que 90% e é influenciada por uma série de parâmetros. O primeiro passo para o estabelecimento de uma etapa de purificação utilizando uma PSA é a natureza do adsorvente. São necessárias a escolha de um adsorvente seletivo ao produto de interesse e a adequação do tamanho de partícula desse material para garantir operação otimizada. Além disso, é necessário ajustar outros parâmetros como: área de superfície para adsorção, pressão de operação e a natureza do gás da corrente de entrada (JADHAV *et al.*, 2022).

2.5. SOEC – *Solid Oxide Electrolyzer Cell*

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera possibilitou uma série de mudanças na cadeia produtiva de diversos setores, com destaque para os de combustíveis e químicos. A utilização do dióxido de carbono é baseada em duas rotas principais: o uso do carbono quadrivalente com valor energético baixo ou a redução do CO₂ a um estado de maior valor energético (ZHENG *et al.*, 2017). O CO₂ é uma molécula que possui maior estabilidade termodinâmica e cinética se comparada ao CO e, por isso, a produção industrial de metanol a partir da hidrogenação de monóxido de carbono é uma rota mais eficiente (NAVARRO-JAÉN *et al.*, 2021). Além disso, o CO é um insumo largamente utilizado na indústria de polímeros – na síntese de poliuretanos e policarbonatos – e como componente de gás de síntese, aplicado em diversos setores (FOIT *et al.*, 2020). A conversão de CO₂ em CO é um processo que demanda elevada quantidade de energia e, usualmente, tem sido aplicada a reação de *water-gas*

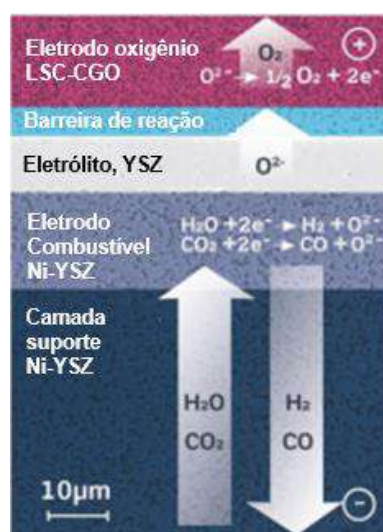
shift reverso (RWGS) para este fim. Outra tecnologia que vem ganhando destaque é a aplicação de células eletrolisadoras de óxido sólido (SOEC) para condução do processo de co-eletrólise de CO₂ e água para produção de CO, O₂ e H₂. As reações envolvidas na eletrólise do CO₂ são apresentadas nas equações abaixo.



Os SOECs são tecnologias que empregam alta temperatura e eletricidade para converter CO₂ em químicos ou combustíveis (XU *et al.*, 2019). Esse equipamento é composto de um meio eletrolítico denso e dois eletrodos porosos, o cátodo e o ânodo. A solução eletrolítica geralmente é formada por ZrO₂ dopado com Y₂O₃ – conhecida como zircônia estabilizada com ítria – devido à sua boa condutividade iônica em altas temperaturas (BRYNOLF *et al.*, 2018). O cátodo é conhecido como eletrodo combustível porque é nele que são sintetizados CO e H₂, enquanto o ânodo é conhecido como eletrodo oxigênio. Um diagrama esquemático do funcionamento de um SOEC pode ser encontrado na Figura 2.9.

A temperatura de operação é o parâmetro mais importante do processo, uma vez que é necessária para atingir condutividades iônicas desejáveis, além de fornecer condições para uma cinética de reação mais rápida e condições termodinâmicas mais favoráveis (HAUCH *et al.*, 2020). Como operam em temperaturas elevadas, é necessário que esse equipamento cumpra uma série de requisitos quanto ao material que o compõe, como: condutividades elevadas, coeficientes de expansão térmica compatíveis e estabilidade mecânica, química e térmica. Além disso, o processo de eletrólise do CO₂ está geralmente associado com a degradação do cátodo, que geralmente possui níquel em sua composição e, portanto, a operação do SOEC em longo prazo exige ações de manutenção ou troca de componentes. Apesar disso, o SOEC é uma tecnologia promissora na síntese de matéria-prima para diversos setores e, no âmbito da eletrólise, é um equipamento que consome menos energia elétrica quando comparado aos eletrolisadores alcalinos e os de membrana de troca de prótons (PEM) (ZHENG *et al.*, 2017).

Figura 2.9 – Representação das camadas que compõem um módulo SOEC.



Fonte: adaptado de HAUCH *et al.* (2020).

2.6. Produção de álcoois partindo de gás de síntese

O gás de síntese é uma matéria-prima consolidada na produção de amônia pela rota de Haber-Bosch e na produção de hidrocarbonetos pelo processo de Fischer-Tropsch. Porém, o crescimento expressivo desse mercado, a elevada disponibilidade de biomassa e a necessidade de aumento da segurança do setor energético causaram a exploração de novas rotas partindo do gás de síntese, como a de álcoois e outras substâncias oxigenadas (MIRANDA *et al.*, 2020). Cerca de 11% do metanol produzido mundialmente é derivado de gás de síntese e há um esforço tecnológico para a utilização dessa mesma matéria-prima na produção de álcoois superiores, ou seja, álcoois que possuem dois ou mais átomos de carbono. A síntese de álcoois por essa rota é baseada na reação de hidrogenação do CO ou do CO₂ e diversas configurações para esse processo já foram propostas, envolvendo a utilização de reator único ou múltiplos reatores e/ou passe único ou múltiplos passes.

A área de síntese e comercialização de álcoois é um ponto de atenção, pois a produção atual de etanol é realizada, principalmente, a partir da fermentação de açúcares provenientes do bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, álcoois superiores são sintetizados a partir da hidratação dos respectivos alcenos derivados da cadeia de petróleo, o que aumenta a insegurança para a obtenção destes produtos e configura uma rota com impactos negativos para o meio ambiente (LUK *et al.*, 2017). Atrelado a isso, o número de publicações científicas com o objetivo de mapear catalisadores com elevada atividade e seletividade para álcoois em diversas condições operacionais teve um crescimento significativo ao longo dos últimos anos, explicitando ainda mais a importância do setor.

O processo de conversão dos gases em álcoois é altamente dependente das condições operacionais adotadas, principalmente dos valores de temperatura, pressão e do tipo de catalisador utilizado. Os estudos de catalisadores para a síntese de metanol foram iniciados na década de 1930 e estes podem ser classificados em dois grupos principais: os catalisadores de cobre aplicados em baixas temperaturas (Cu-ZnO-Al₂O₃, Cu/ZrO₂ e Cu/CeO₂, por exemplo) e os catalisadores de cromo para altas temperaturas (mistura de óxidos de zinco e cromo). No âmbito da síntese de álcoois superiores, ganham destaque os catalisadores baseados em ródio, molibdênio e os de síntese de Fischer-Tropsch modificados. Os catalisadores de Rh possuem maior seletividade por produtos C₂, como etanol e ácido acético, e necessitam de altas pressões de operação. Os catalisadores de Mo possuem alta seletividade por álcoois de cadeia curta com um a cinco átomos de carbono. Por fim, os catalisadores de Fischer-Tropsch modificados, geralmente baseados em cobre e cobalto, apresentam elevados rendimentos para álcoois superiores e hidrocarbonetos (LUK *et al.*, 2017; MIRANDA *et al.*, 2020).

Em adição, as características da corrente gasosa de entrada dos reatores de síntese de álcoois são importantes na determinação dos produtos a serem formados. Um dos pontos de maior relevância é a razão H₂/CO que, geralmente, corresponde a um valor maior ou igual a um, tornando necessário o tratamento prévio da mistura gasosa (NINA e GAGARIN, 2017). Por sua vez, as condições de temperatura e pressão são dependentes das especificações do catalisador escolhido sendo, por exemplo, a temperatura operacional de reações que utilizam catalisadores baseados em cobre limitada a um máximo de 573 K (WALTER *et al.*, 2019). As rotas termoquímicas para obtenção de uma grande variedade de produtos possuem vantagens econômicas, tais como: menor tempo de reação, tecnologia robusta e conversão quase completa da biomassa. A versatilidade que pode ser alcançada pela sua aplicação é comercialmente importante e surge como uma peça fundamental na integração de processos em biorrefinarias (MIRANDA *et al.*, 2020).

2.7. Mercado e estado da arte da síntese produtos

2.7.1. PHB

O PHB é um biopolímero pertencente à classe dos poliésteres e é aplicado na fabricação de produtos plásticos biodegradáveis (ABDO e ALI, 2019). Em 2018, o mercado global de PHB foi avaliado em USD 62 milhões e estima-se uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 18,69% até 2028. As principais regiões de produção deste insumo são a Ásia seguido da Europa, América Latina e América do Norte (NAGRALE, 2023). Segundo SOUZA (2022), o mercado de bioplásticos encontra-se em constante expansão no contexto brasileiro há cerca de 20 anos. Em 2021, o mercado nacional de bioplásticos atingiu a marca de USD 0,5 bilhão e 143,6 mil toneladas produzidas (GLOBALDATA, 2022).

A busca por rotas de síntese de PHB mais baratas já foi abordada por diversos autores. PRICE *et al.* (2022) propuseram uma rota de síntese de PHB utilizando uma cianobactéria fotossintética e CO₂ atmosférico como substrato. Os resultados da análise técnico-econômica demonstraram que, no cenário mais otimista, o preço mínimo de venda obtido para uma capacidade produtiva de 10 kta de PHB foi de USD 7.704/t. Já MUDLIAR *et al.* (2007) realizaram uma avaliação técnico-econômica da produção de PHB a partir de sistema de lodo ativado. O sistema proposto era capaz de processar 100 m³/dia de lodo e o MSP encontrado para o PHB foi de, aproximadamente, USD 11.800/t. Por fim, PAVAN *et al.* (2019) avaliaram diferentes rotas de recuperação de PHB produzido por *Cupriavidus necator* e obtiveram um preço mínimo de venda de USD 4.280/t para o cenário base de 10 kt/ano.

2.7.2. Metanol verde

O metanol é um dos mais importantes insumos químicos produzidos mundialmente. É utilizado como fonte energética e como matéria-prima na síntese de diversos produtos de maior valor agregado. O metanol vem sendo caracterizado como uma alternativa importante no processo de descarbonização, uma vez que pode ser usado diretamente como combustível de caminhões e navios, além de também ser usado como matéria-prima no processo de síntese de olefinas e aromáticos (IRIBARREN *et al.*, 2022). O uso de metanol verde é capaz de reduzir as emissões de CO₂ de 15 a 20% quando comparado com a gasolina e de 65 a 95% quando comparado a combustíveis fósseis. O mercado de metanol verde atingiu a marca de USD 3,71 bilhões em 2021 e é estimado um crescimento de 6,0% ao ano até 2030 (EMERGEN RESEARCH, 2022). Devido às diversas características benéficas deste insumo, o preço de

venda do metanol verde por tonelada é superior ao do metanol petroquímico, pois é considerado um acréscimo referente ao prêmio verde.

2.8. Simulação

A simulação computacional é uma representação baseada em modelos de processos químicos, físicos e biológicos a partir do uso de um *software* (AZAD *et al.*, 2016). O desenvolvimento da primeira ferramenta de simulação computacional é datado em 1966 pela empresa Monsanto que tinha como objetivo a obtenção de um programa capaz de simular unidades de processamento simples, como colunas de destilação (ROSEN e PAULS, 1977). O uso de plataformas computacionais permitiu a solução de problemas matemáticos complexos em um período menor e, em processos químicos e bioquímicos, são capazes de resolver equações de balanços de massa e de energia a partir de um algoritmo específico para obter os balanços de forma dinâmica (MA *et al.*, 2015).

Com o desenvolvimento dessa tecnologia, surgiu a possibilidade de aumentar a robustez e o caráter tecnológico de diversos processos químicos em larga escala. Além disso, é uma etapa importante durante o pré-projeto de uma planta para entender a viabilidade econômica desse tipo de investimento. Outras vantagens relacionadas à modelagem e simulação de processos são: maior aproveitamento de matérias-primas e de energia, desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, maior grau de integração e controle em processos, maior grau de flexibilidade e capacidade de resposta ao mercado (DIMIAN; BILDEA; KISS, 2014). Dessa forma, o estudo e desenvolvimento de modelagem e simulação de processos constitui uma área de extrema importância em pesquisa e inovação, sendo uma etapa importante em estudos preliminares e no processo de otimização de rotas tecnológicas.

Atualmente, podem ser encontrados diversos *softwares* de simulação de processos químicos e bioquímicos, com destaque para programas desenvolvidos pela empresa AspenTech®: Aspen Plus® e Aspen HYSYS®, o EMSO® e o ChemCAD®. O Aspen Plus é um simulador comercial de processos químicos baseado na construção de um fluxograma contendo correntes e blocos de operações unitárias. Esse *software* possui um vasto banco de dados de substâncias químicas e permite, ainda, que o usuário insira manualmente outras espécies de interesse. O fluxo de trabalho no Aspen Plus® consiste basicamente em cinco etapas:

- a. Especificação de todas as espécies químicas envolvidas no processo;
- b. Especificação do modelo termodinâmico mais adequado para a representação das propriedades físicas dos componentes;

- c. Construção do fluxograma de processo a partir de blocos de operações unitárias, correntes e a conexão entre eles;
- d. Especificação de vazões de entrada e de parâmetros termodinâmicos como temperatura, pressão e composição;
- e. Especificação das condições operacionais de cada bloco (AL-MALAH, 2017).

NIKOO e MAHINPEY (2008) utilizaram o *software* Aspen Plus[®] para simular um processo de gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado. O objetivo desse estudo era desenvolver uma simulação capaz de prever as condições no estado estacionário do gaseificador, partindo da cinética das reações e do equilíbrio de Gibbs. A matéria-prima inicial foi o pinho e os resultados da simulação foram validados com dados experimentais da gaseificação dessa mesma matéria-prima em um gaseificador de leito fluidizado em escala laboratorial.

ARDILA *et al.* (2014) simularam o processo de produção de etanol através da fermentação de gás de síntese utilizando o *software* Aspen Plus[®]. O estudo conta com a simulação das etapas de secagem e pirólise da biomassa para formação do gás de síntese e fermentação do mesmo em um reator estequiométrico (RSTOIC), utilizando as adaptações computacionais necessárias. A matéria-prima inicial utilizada foi bagaço de cana e os resultados obtidos foram validados com dados experimentais encontrados anteriormente por outros autores. As produtividades de etanol e acetato foram obtidas usando condições operacionais de temperatura e pressão na etapa de gaseificação de 800 °C e 1 atm e na etapa de fermentação de 37 °C e 1 atm.

2.9. Engenharia econômica

Este tópico se dedica à apresentação dos principais conceitos utilizados em análise econômico-financeira, que incluem: custos de investimento (CAPEX), custos operacionais (OPEX), preço mínimo de venda (MSP) e os principais indicadores de performance financeira, ou seja, VPL (valor presente líquido), TIR (taxa interna de retorno) e tempo de *payback*.

2.9.1. Custos de investimento (CAPEX)

Segundo TOWLER e SINNOTT (2008), os custos de investimento são aqueles que estão relacionados ao design, à construção e à instalação de uma planta. Esses custos podem ser divididos em diretos e indiretos de acordo com PETERS, TIMMERHAUS e WEST (2003). Os diretos correspondem aos custos gerados pela parte física da planta, sendo estes: custos com

aquisição e instalação de equipamentos; instrumentação e controle; tubulação e instalações elétricas; construções de estruturas, plataformas e suportes; serviços de melhorias no local de instalação da planta; instalações necessárias para o sistema de produção e distribuição de utilidades; aquisição de terra. Por sua vez, os custos indiretos são aqueles relacionados às partes não-físicas da planta, ou seja: custos administrativos com engenharia e supervisão; pagamento de taxas extras relacionadas à construção e a contratos. Na Tabela 2.1, podem ser encontradas variações percentuais típicas dos componentes dos custos diretos e indiretos em relação a um investimento de capital fixo (FCI – *Fixed Capital Investment*). O FCI é o capital necessário para aquisição e instalação de equipamentos (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

Tabela 2.1 – Variações percentuais de custos diretos e indiretos de uma planta.

Componente	% do FCI
<i>Custos diretos</i>	
Aquisição de equipamentos	15 – 40
Instalação de equipamentos	6 – 14
Instrumentação e controle	2 – 12
Tubulações	4 – 17
Instalações elétricas	2 – 10
Construções de estruturas	2 – 18
Serviços de melhorias	2 – 5
Instalações para utilidades	8 – 30
Custo de terra	1 – 2
<i>Custos indiretos</i>	
Engenharia e supervisão	4 – 20
Despesas de construção	4 – 17
Despesas legais	1 – 3
Taxas de contrato	2 – 6
Contingência	5 – 15

Fonte: adaptado de PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2003).

Uma planta é composta por duas áreas distintas que recebem o nome de ISBL (*InSide Battery Limits*) e OSBL (*OutSide Battery Limits*), segundo definição de TOWLER e SINNOTT (2008). A área ISBL corresponde ao espaço destinado à construção e à instalação de todos os equipamentos da planta principal, o que inclui: vasos de processo, reatores, colunas, trocadores de calor, bombas, compressores, turbinas, centrífugas e qualquer outro equipamento que seja

aplicado no processo de obtenção do(s) produto(s) desejado(s). Já a área OSBL é aquela que será ocupada por equipamentos auxiliares cujo objetivo principal é atender às demandas da planta principal, ou seja: equipamentos para geração de energia, bombas de abastecimento, caldeiras, torres de resfriamento, equipamentos para o tratamento de água, plantas de separação de ar, secadores, tanques de armazenamento e outros. Os custos com OSBL nos estudos preliminares podem ser estimados com base em uma correlação com os custos com ISBL. Por exemplo, em projetos petroquímicos típicos, os custos de OSBL geralmente encontram-se na faixa de 20 a 50% dos custos de ISBL obtidos. Essa correlação possui alta dependência com o tipo de processo que está sendo conduzido (TOWLER e SINNOTT, 2008).

O CAPEX total é obtido pela soma dos fatores: custos com ISBL e OSBL, o percentual de equipamentos não previstos, percentual de contingência e fatores de ajuste de localização e atualização temporal. A contingência de projeto refere-se ao capital destinado à cobertura de custos não-previstos ao longo da evolução de um projeto, o que inclui: erros de projeto ou especificações incompletas, mudanças nos custos de mão de obra e no escopo, greves, problemas climáticos, inflação e outros. Esse valor é definido, principalmente, a partir da análise de quatro informações importantes do processo: tipo de produto obtido, nível de maturidade tecnológica, disponibilidade de informações e severidade. O nível de maturidade tecnológica (TRL – *Technology Readiness Level*) é uma classificação utilizada para estimar o nível de desenvolvimento tecnológico para um processo. A disponibilidade de informações mede o nível de facilidade de encontrar dados sobre o processo em publicações científicas, livros, patentes e outros materiais. E, por fim, a severidade do processo mede o nível de complexidade e risco do mesmo (TOWLER e SINNOTT, 2008). O valor obtido deve ser ajustado em relação à localização de instalação do projeto e em relação ao tempo, ajustando os dados entre o ano de cotação dos equipamentos e o ano de análise.

Para plantas industriais, é necessário adicionar as parcelas de capital de giro e de custos de inicialização (ou custos de *start-up*). O capital de giro é o recurso financeiro necessário para garantir a liquidez e a continuidade dos negócios de uma empresa. É um capital utilizado para o pagamento de salários, aquisição de matérias-primas e suprimentos, principalmente, e é continuamente liquidado e regenerado dentro de um negócio. Por sua vez, os custos de *start-up* estão relacionados às despesas que ocorrem unicamente no início de um projeto, sendo estas: treinamento de funcionários, testes de equipamentos, construções temporárias e outros. A soma do CAPEX, do capital de giro e dos custos de inicialização geram o custo total de investimento (CTI).

2.9.2. Custos operacionais (OPEX)

Os custos operacionais estão relacionados à operação diária da planta química. O OPEX é composto pelos custos variáveis, custos fixos diretos e custos fixos indiretos. Os custos variáveis são aqueles que dependem da capacidade produtiva da planta. São obtidos partindo dos balanços de massa e de energia do processo. Os custos fixos são independentes da capacidade produtiva, sendo estes subdivididos entre aqueles relacionados diretamente e indiretamente à operação da planta. A composição de cada uma dessas definições encontra-se especificada nos tópicos abaixo.

I. Custos variáveis:

- a. Matéria-prima: custos relacionados à aquisição das matérias-primas necessárias para o processo;
- b. Tratamento de resíduos: despesas relacionadas à implementação do sistema de tratamento de efluentes do processo, garantindo um descarte seguro;
- c. Utilidades: custos envolvidos nos processos de produção e distribuição de utilidades necessárias no processo, ou seja: energia elétrica; vapor de baixa, média e alta pressões; água de resfriamento; refrigeração; gás combustível e outros.

II. Custos fixos diretos:

- a. Mão de obra: custos com equipe operacional e equipe de supervisão necessárias para operação da planta;
- b. Manutenção e reparos: custos com materiais e mão de obra especializada para determinado serviço;
- c. Suprimentos: custos de materiais necessários para a operação diária que não são considerados matérias-primas (lubrificantes, químicos, filtros e outros);
- d. Despesas com laboratório: custos necessários para operação do laboratório, testes de controle de qualidade e solução de problemas operacionais;
- e. Patentes e *royalties*: custos envolvidos com a utilização de tecnologia patenteada ou licenciada;
- f. Taxas e seguros: valores relacionados a impostos pelo uso da propriedade e a serviços de seguros de responsabilidade;
- g. *Overhead*: custos associados ao funcionamento de instalações auxiliares ao processo produtivo, o que inclui despesas com folhas de pagamento, serviços

médicos, benefícios aos funcionários, serviços de proteção a incêndios, engenharia geral e outros.

III. Custos fixos indiretos:

- a. Custos administrativos: relacionados a salários e custos com instalações administrativas. Geralmente, é definido como um valor percentual do custo total com mão de obra;
- b. Custos gerais: relacionados a despesas com edifícios e atividades auxiliares. Comumente é equivalente a um valor percentual dos custos totais com manutenção e reparos;
- c. Serviços de distribuição e vendas: custos com rede de distribuição de produtos e campanhas de *marketing*. Sua contribuição percentual no OPEX está relacionada, principalmente, ao tipo de produto a ser comercializado;
- d. Pesquisa e desenvolvimento: custos relacionados aos salários e aquisição de equipamentos de laboratório. Sua porcentagem também está relacionada ao tipo de produto obtido. Adaptado de ULRICH (1984), PETERS; TIMMERHAUS; WEST (2003); VALLE-RIESTRA (1983).

O OPEX total obtido para um projeto é resultado da soma dos custos variáveis, custos fixos diretos e custos fixos indiretos.

2.9.3. Indicadores financeiros

Segundo SEIDER e WIDAGDO (2012), é necessário gerenciar os projetos de desenvolvimento de produtos de maneira eficiente a partir de três pontos de vista: definição do que fazer a partir de um estudo de mercado e projeto de produto; as formas de execução partindo do design de processos e estudos de viabilidade; e o processo de tomada de decisão visando um produto de sucesso. O sucesso de um negócio geralmente é medido por sua viabilidade que, nesse caso, pode ser quantificada por três métricas financeiras principais: o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o tempo de *payback*. Esses indicadores são obtidos a partir da análise de uma ferramenta cujo principal objetivo é a representação do fluxo de dinheiro descontado e acumulado no caixa de um projeto em um determinado horizonte de investimento, que recebe o nome de fluxo de caixa.

O VPL é a representação de uma projeção de fluxos de caixa futuros descontados no tempo a uma taxa de custo de capital, sendo este definido a partir da equação abaixo:

$$VPL(j, P) = \sum_{i=0}^{n+EPC} \frac{F_c(P)_i}{(1+j)^i} = 0 \quad (2.13)$$

em que $F_c(P)_i$ é o fluxo de caixa obtido para cada ano “i” e aplicado sobre um preço de produto P, j é a taxa anual de juros, n é o horizonte de investimento, EPC (*Engineering, Procurement and Construction Time*) é o tempo de construção da planta. É importante ressaltar que no período de EPC não há produção na planta e, portanto, as entradas financeiras do projeto são nulas.

Em projetos industriais, a taxa de juros j tipicamente aplicada é conhecida como Taxa Mínima de Atratividade (TMA) e representa o percentual mínimo de rendimento que justifica o risco de um investimento. A TMA geralmente é definida a partir de uma metodologia que combina duas taxas: o custo de débito (COD – *Cost of Debt*) e o custo de equidade (COE – *Cost of Equity*). Além da TMA, é possível obter a taxa de juros de um projeto como um resultado. Para isso, é usada a Equação (2.13) para se obter uma taxa de juros que resulte em VPL nulo e, nessa abordagem, esta é conhecida como Taxa Interna de Retorno (TIR). A definição de TIR pode ser observada na equação abaixo.

$$VPL(TIR, P) = \sum_{i=0}^{n+EPC} \frac{F_c(P)_i}{(1+TIR)^i} = 0 \quad (2.14)$$

Como discutido, a TMA é um *input* do modelo enquanto a TIR é um *output* e, por isso, ao fim de uma análise, podem ser obtidos valores de TIR menores, iguais ou maiores do que a TMA. Quando a TIR é menor que a TMA, obtém-se um VPL negativo e a probabilidade de o investimento resultar em prejuízo é alta. Quando a TIR é maior que a TMA, o VPL obtido é positivo e este cenário está relacionado a um investimento potencialmente lucrativo. Por fim, quando a TMA e a TIR se equivalem, o VPL é nulo e, neste cenário, é obtido um resultado importante para a avaliação financeira de projetos: o preço mínimo de venda do produto principal. Nesse caso, tem-se o preço mínimo que um produto deve ser vendido para que o retorno mínimo esperado dentro de um horizonte de investimento seja alcançado.

$$VPL(TIR, MSP) = \sum_{i=0}^{n+EPC} \frac{F_c(MSP)_i}{(1+TIR)^i} = 0, \text{ sendo } TIR = TMA \quad (2.15)$$

Além dos parâmetros definidos nas equações anteriores, outros fatores são importantes para uma abordagem mais completa, sendo estes: custo de terra, capital de giro e valor residual. O custo de terra (CT) representa os custos associados à aquisição do terreno para construção e instalação da planta de interesse. O valor residual (VR) representa o valor obtido na venda de equipamentos e instalações ao fim do horizonte de investimento. A definição mais completa para o cálculo do VPL de projetos industriais encontra-se representada na equação abaixo.

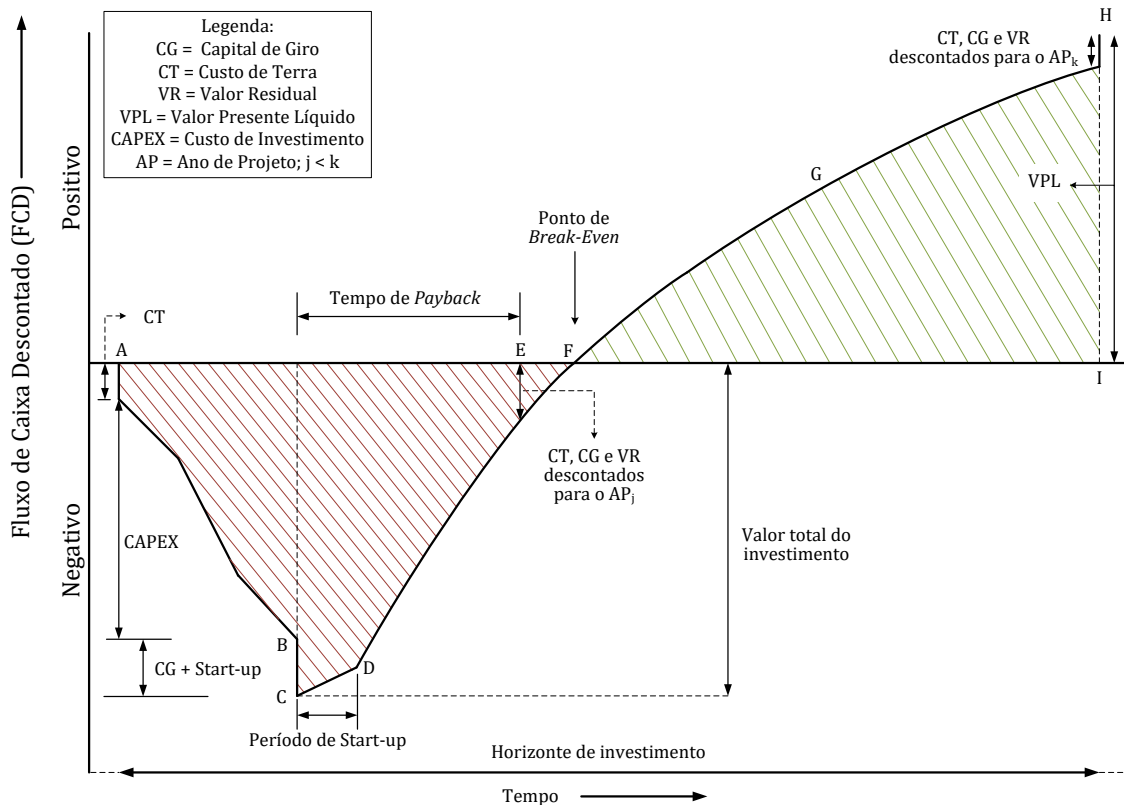
$$VPL(TMA, P) = \frac{CT + CG + VR}{(1 + TMA)^{n+EPC}} + \sum_{i=0}^{n+EPC} \frac{Fc(P)_i}{(1 + TMA)^i} \quad (2.16)$$

Cabe ressaltar que o primeiro termo da equação acima é contabilizado apenas uma vez, geralmente ao fim do horizonte de investimento e o segundo termo é resultado da soma dos fluxos de caixa obtidos a cada ano i , com um determinado preço de venda do produto principal e a uma taxa de juros igual à TMA. A partir dessa definição, é possível introduzir um indicador temporal de rentabilidade conhecido como tempo de *payback*. O *payback* é o período necessário para a recuperação financeira de todos os investimentos relacionados à construção e operação da planta. Tipicamente, a análise do *payback* é feita em relação ao horizonte de investimento de um projeto. Se o tempo de *payback* é menor do que o horizonte de investimento, tem-se que o investimento rendeu mais do que o mínimo esperado e a aplicação é potencialmente lucrativa. No cenário contrário, o investimento possui rendimento menor do que a TMA, configurando um cenário pouco promissor. Abaixo, pode ser encontrada a equação que define esta métrica.

$$VPL(TIR, P) = \frac{CT + CG + VR}{(1 + TIR)^{payback+EPC}} + \sum_{i=0}^{payback+EPC} \frac{Fc(P)_i}{(1 + TIR)^i} \quad (2.17)$$

Um último indicador financeiro na etapa de avaliação financeira de projetos é o retorno sobre o investimento (ROI – *Return On Investment*). O ROI representa uma relação entre receita líquida gerada e o valor investido em um projeto, configurando uma métrica que representa o potencial de retorno financeiro de dado investimento. É calculado pela diferença entre a receita líquida e o CAPEX em relação ao valor total do CAPEX. O conjunto de todas essas definições permite a avaliação do fluxo de caixa acumulado e descontado de um projeto. Um fluxo de caixa genérico pode ser encontrado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Fluxo de caixa acumulado e descontado genérico.



Fonte: adaptado de SADHUKAN (2014).

A evolução de um fluxo de caixa típico pode ser descrita da seguinte forma:

- 1) Inicialmente, o saldo financeiro do investimento é negativo. No início de um projeto, há apenas desembolsos relacionados a custos com a construção da planta, como: aquisição e instalação de equipamentos, supervisão, mão de obra e outros custos indiretos.
- 2) Ao fim da construção da planta, iniciam-se as vendas do produto principal, resultando em um saldo financeiro positivo; no entanto, o fluxo de caixa acumulado continua negativo. Esse cenário se mantém até o momento no qual o valor do investimento inicial é recuperado.

A partir do preço de venda do produto principal, podem ser definidos três cenários diferentes que estão descritos na Tabela 2.2.

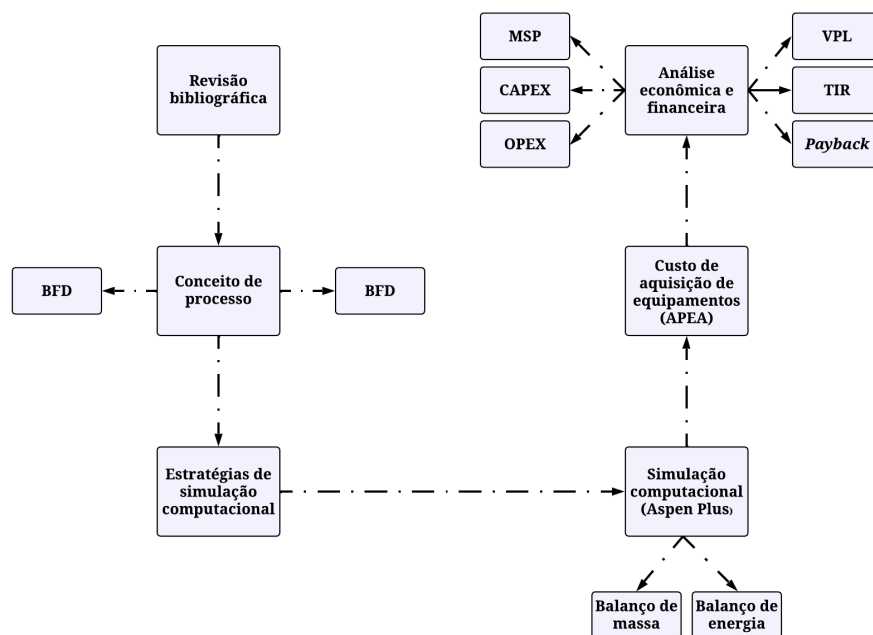
Tabela 2.2 – Descrição dos três cenários econômicos que podem ser observados no fluxo de caixa a partir do preço de venda do produto principal.

Cenário	Resultado
Preço de Venda menor que MSP	O fluxo de caixa acumulado se mantém negativo e o retorno do capital investido definido pela TMA não é atingido no horizonte de investimento. Por esses motivos, não ocorre o retorno financeiro mínimo esperado do projeto no tempo definido.
Preço de Venda igual ao MSP	O fluxo de caixa acumulado é zero, significando que o investimento rendeu o valor mínimo aceitável. O retorno financeiro do projeto ocorre, portanto, no último ano do horizonte de investimento.
Preço de Venda maior que MSP	O fluxo de caixa acumulado é positivo, significando que o investimento rendeu mais do que o mínimo aceitável. O retorno financeiro ocorre, portanto, antes do fim do horizonte de investimento.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada na construção deste trabalho é baseada na execução de seis etapas principais. A primeira delas consiste na busca de informações do processo proposto na literatura partindo da consulta em artigos científicos, teses e livros. A segunda etapa contempla a síntese das informações coletadas anteriormente sob a forma de diagrama de blocos e fluxograma de processo. O diagrama de blocos é uma ferramenta que representa as hierarquias do processo de forma macroscópica enquanto o fluxograma de processo é a representação detalhada de equipamentos e correntes de processo. A terceira etapa está relacionada às estratégias de representação de componentes e de operações no ambiente computacional. Por sua vez, a quarta etapa envolve a simulação do processo no *software Aspen Plus® v.12.1* e obtenção dos balanços de massa e de energia para definição dos coeficientes técnicos. A quinta etapa está relacionada à importação dos dados obtidos na simulação para o *software Aspen Process Economic Analyzer® v.12* (APEA) para a definição dos custos relacionados à aquisição e à instalação de equipamentos. Por fim, a última etapa é composta pela obtenção dos resultados das análises econômica e financeira – CAPEX, OPEX e MSP – e avaliação da viabilidade do projeto através dos indicadores de performance financeira partindo de um preço de venda definido para o produto principal. Um esquema da metodologia aplicada pode ser encontrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Metodologia aplicada para a análise técnico-econômico-financeira do processo de síntese de PHB e metanol verde.



Fonte: elaboração própria.

3.1. Premissas de projeto

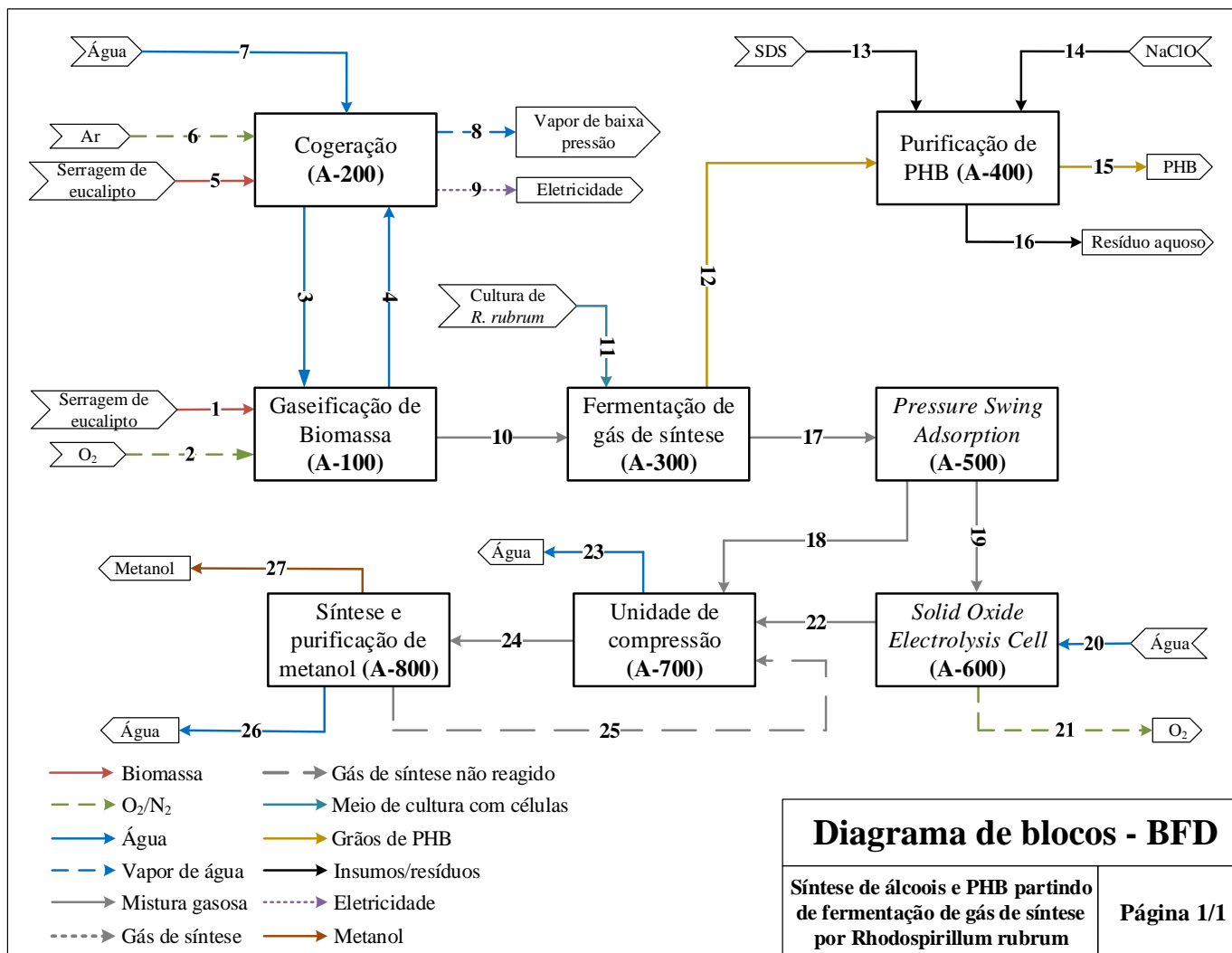
O conceito de processo para a produção de PHB e metanol verde partindo de gás de síntese e das tecnologias apresentadas no Capítulo 2 é resultado de dados encontrados na literatura. As premissas utilizadas no presente trabalho foram baseadas nas publicações de RANGEL *et al* (2016), BENTS (2007), YOUNESI *et al* (2008), DONG e SUN (2000), LUBERTI *et al* (2014), MORI *et al* (2016) e ANICIC; TROP; GORICANEC (2014). Os tópicos contendo as principais bases de projeto podem ser visualizados abaixo.

- **Processo:** Produção de gás de síntese por gaseificação de biomassa e obtenção de PHB e metanol verde a partir de fermentação de gás de síntese;
- **Produtos:** PHB;
- **Subprodutos:** Metanol verde e O₂;
- **Matérias-primas:** Pó de serragem de madeira de eucalipto, O₂ e meio de cultura para crescimento de *R. rubrum*;
- **Volume de controle:** Da obtenção do gás de síntese por gaseificação de biomassa até o armazenamento dos produtos purificados;
- **Horas anuais de operação da planta:** 8000 horas;
- **Capacidade nominal de produção de PHB:** 6 kt/ano;
- **Local de implementação:** América do Sul;
- **Ano de análise:** 2021.

3.2. Descritivo do diagrama de blocos

O processo proposto neste trabalho se inicia a partir de duas correntes principais: a de biomassa – aqui representada por pó de serragem de madeira de eucalipto – e a de oxigênio puro. Após a entrada no processo, são descritas 8 hierarquias principais até a obtenção dos produtos PHB e metanol, sendo elas: gaseificação de biomassa (**A-100**), unidade de cogeração (**A-200**), fermentação de gás de síntese (**A-300**), purificação de PHB (**A-400**), PSA (**A-500**), SOEC (**A-600**), unidade de compressão (**A-700**) e síntese e purificação de metanol (**A-800**). O diagrama de blocos construído pode ser encontrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Diagrama de blocos desenvolvido para o processo de produção de PHB e metanol verde.



Na primeira etapa, a corrente de biomassa (1) é introduzida no gaseificador e entra em contato com o O₂ (2) no interior deste equipamento. Ao fim do processo de gaseificação, é gerada uma mistura gasosa composta, principalmente, por H₂, CO₂ e CO devido às condições operacionais adotadas nesta etapa. Essa corrente gasosa resultante encontra-se a uma temperatura elevada e, por isso, é resfriada com uma corrente de água (3) na saída do gaseificador. Após a troca energética entre essas duas correntes, a corrente de água de resfriamento (4) é enviada para a unidade de cogeração enquanto a corrente gasosa resfriada que sai da gaseificação (10) segue para a etapa de fermentação.

A unidade de cogeração constitui uma área destinada à geração de energia elétrica para o abatimento do consumo total de uma planta. Esse processo se dá a partir da entrada das correntes de serragem de madeira (5) e ar (6) em uma caldeira de biomassa que, a partir da combustão total do material, gera calor. O calor gerado é transferido para a água (4) que é alimentada na caldeira e, dessa forma, é gerado vapor de alta pressão. Esse vapor segue para a casa de força onde, a partir da passagem por turbinas, são gerados vapor de baixa pressão (8) e eletricidade (9). O sistema é continuamente alimentado com uma corrente de água de *make-up* (7) que retorna ao gaseificador através da corrente (3), reiniciando o ciclo.

A corrente gasosa resfriada na saída do gaseificador (10) é, então, enviada para a terceira hierarquia cujo equipamento principal é o biorreator. Nesta etapa, ocorre a fermentação de gás de síntese pela bactéria *Rhodospirillum rubrum* em condições anaeróbicas e na presença de luz. Para isso, é adicionada também uma corrente contendo meio de cultura e células (11) bacterianas na fase exponencial de crescimento. Na saída do biorreator, são obtidas duas correntes: uma corrente gasosa contendo H₂, CO₂ e CO (17), que é enviada para a hierarquia da PSA, e outra corrente líquida contendo meio de cultura residual e material celular (12), que é enviada para a unidade de purificação e obtenção de PHB.

O PHB é um produto intracelular de *R. rubrum* e, portanto, deve ser obtido a partir do rompimento da parede celular bacteriana e obtenção posterior do extrato celular. Esse procedimento é realizado a partir da exposição das células a uma solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) (13) e posterior solubilização do material intracelular com a solução de hipoclorito de sódio (14) na quarta hierarquia do processo. Ao fim desse tratamento, é obtido PHB puro sob a forma de grãos sólidos (15). Um resíduo aquoso (16) composto por meio de cultura residual, SDS e hipoclorito de sódio é formado e enviado para o sistema de tratamento para posterior descarte.

Na quinta hierarquia, a mistura gasosa de H_2 , CO_2 e CO (17) é alimentada em colunas que possuem material adsorvente e são performados ciclos de compressão e descompressão em um processo conhecido como *pressure swing adsorption* (PSA). Com esse procedimento, uma corrente de H_2 com alta pureza (18) é obtida e será utilizada como uma corrente de ajuste de fração molar de hidrogênio na entrada do reator de metanol. Outra corrente (19), contendo majoritariamente CO e CO_2 , também é retirada das colunas de PSA e é enviada para a sexta hierarquia: a unidade de SOEC.

A SOEC é usada no processo de co-eletrólise de CO_2 e água em CO , H_2 e O_2 sob elevadas temperaturas e na presença de corrente elétrica. O oxigênio obtido na SOEC possui elevado grau de pureza, o que possibilita seu reciclo para a corrente (2) na entrada do gaseificador. A conversão de CO_2 em CO é importante pois o monóxido de carbono é um insumo de menor estabilidade termodinâmica e, assim, é possível atingir maiores conversões da reação de hidrogenação para síntese de metanol se comparado com a reação de hidrogenação do CO_2 . A sexta hierarquia, portanto, conta com a entrada da corrente gasosa (19) e de água (20) e, como produtos, são obtidas as correntes de oxigênio (21) e de gás de síntese (22). Após a saída do gás de síntese da unidade SOEC, este é misturado com a corrente de H_2 puro (18) originada da PSA realizando, assim, o ajuste da composição molar de hidrogênio na entrada do reator de metanol.

A sétima etapa consiste no processo de compressão da corrente de gás de síntese (22) até a pressão de operação do reator de síntese de metanol. No processo de aumento da pressão, a água presente na corrente gasosa é condensada e liberada através dos ciclos de compressão e resfriamento dessa corrente (23). Ao atingir a pressão desejada, os gases (24) são encaminhados para a última hierarquia, a de síntese e purificação de metanol, onde ocorrerá a reação de hidrogenação do monóxido de carbono, principalmente, sob a presença de um catalisador. Após a reação, os gases não-reagidos (25) são reciclados para a entrada do ciclo de compressão enquanto a corrente líquida contendo metanol é purificada. Ao fim, são obtidas as correntes de água residual (26) e metanol purificado (27).

3.3. Descritivo do fluxograma de processo

Para simplificar a abordagem descritiva desta seção, o fluxograma do processo completo (Figura 3.3) foi dividido em três seções: produção de gás de síntese e utilidades (Figura 3.4), ajuste de gás de síntese (Figura 3.5) e área de síntese e purificação de metanol (Figura 3.6). A primeira seção engloba as unidades de gaseificação e cogeração; a segunda inclui as etapas de fermentação, purificação de PHB, PSA e SOEC; e a terceira relaciona-se à compressão do gás de síntese e à produção e purificação de metanol. As correntes encontram-se identificadas por cores e formatos, de acordo com a definição da legenda, e os equipamentos são identificados por meio de *tags*.

A corrente de serragem de madeira de eucalipto (1) é conduzida através de uma esteira (CB-101) até o topo do gaseificador (G-101), onde passa, inicialmente, pelas etapas de secagem e pirólise. Ao entrar em contato com o agente gaseificante (3), ocorre a etapa de oxidação seguida da redução, culminando na obtenção de uma corrente de sólidos residuais (4) no fundo do gaseificador e de uma corrente gasosa (5) na saída do gaseificador. Essa mistura gasosa é enviada para um trocador de calor (E-101), onde será resfriada com o auxílio de uma corrente de água de resfriamento (24) até aproximadamente 150 °C. Assim, é obtida a corrente 25, que precisa passar por um outro trocador de calor (E-104) e é responsável pela redução da temperatura até 35 °C – temperatura de operação do biorreator.

A corrente de água de resfriamento (6) que sai do trocador E-101 é enviada para a entrada da caldeira (CH-101). No interior deste equipamento, ocorre a combustão da corrente de serragem de madeira de eucalipto (8) na presença de ar (9). O processo ocorre com temperatura de operação de cerca de 800 °C e os produtos, CO₂ e água, são recolhidos na corrente 9. Após a troca energética com os gases quentes, uma corrente de vapor de alta pressão (10) sai da caldeira e é encaminhada para a turbina a gás (M-101). Nessa turbina, os gases são expandidos até 9 bar, gerando eletricidade e duas correntes distintas: 11 e 16. A primeira gera as correntes de vapor direto do processo (12) sob a forma de vapor de baixa pressão (LPS; *low pressure steam*) e a de vapor indireto que é condensada no trocador E-102 e enviada para o desaerador (V-101). Por sua vez, a corrente 16 é alimentada na turbina de condensação (M-102) para a geração de mais energia e a corrente de saída é condensada no trocador (E-103).

Figura 3.3 – Fluxograma geral do processo de produção de PHB e metanol verde.

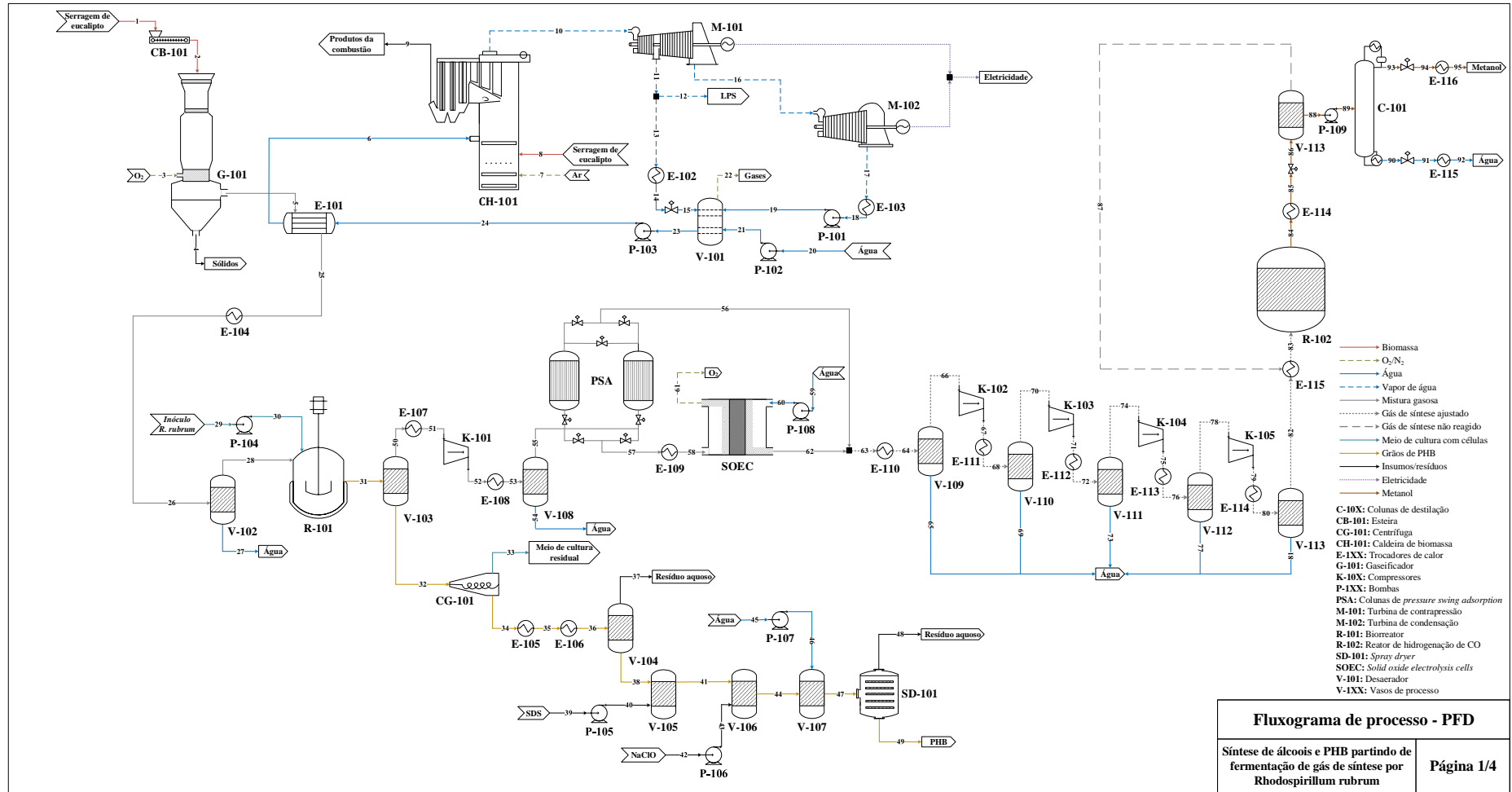


Figura 3.4 – Fluxograma de processo desenvolvido para a primeira seção do processo.

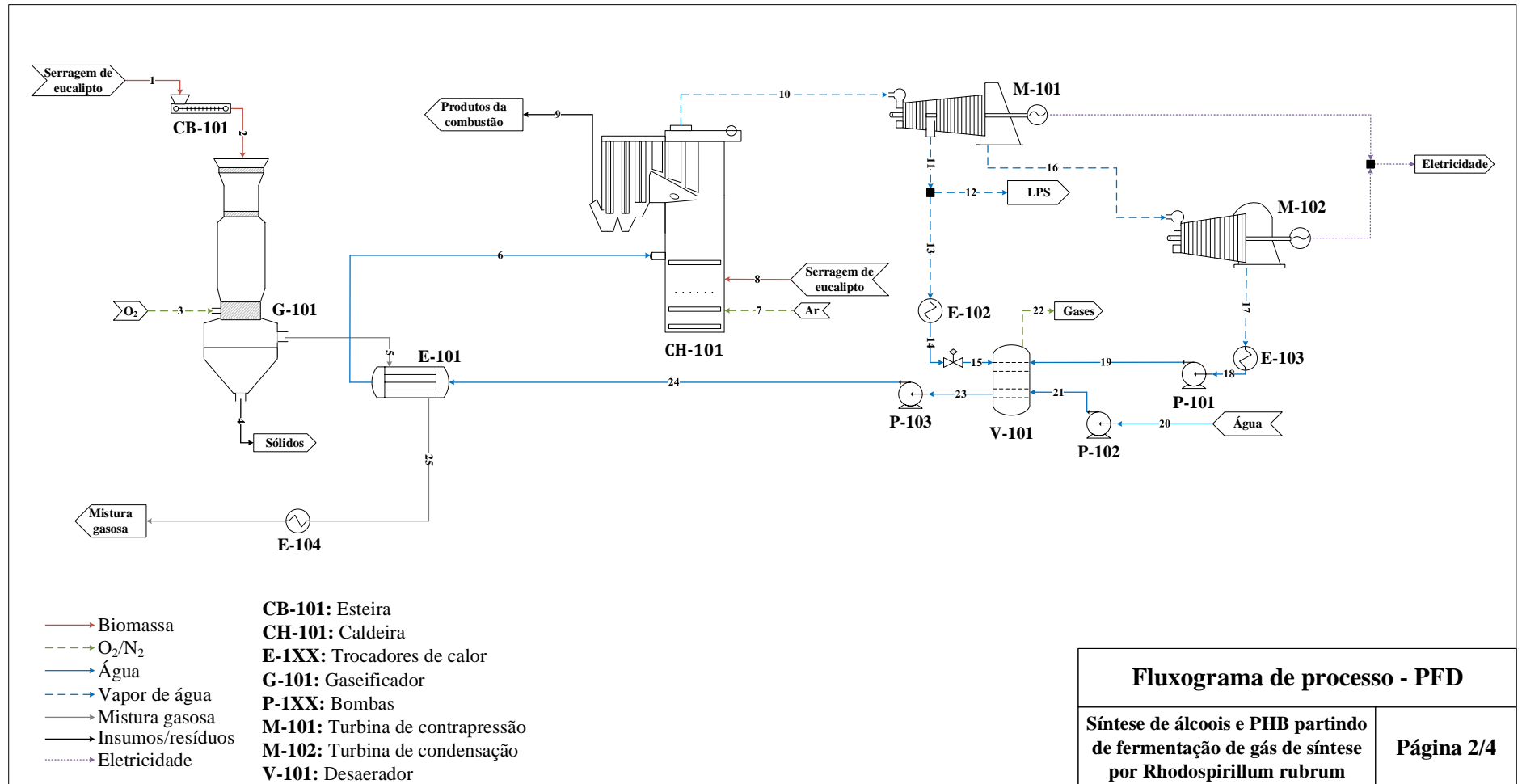


Figura 3.5 – Fluxograma de processo desenvolvido para a segunda seção do processo.

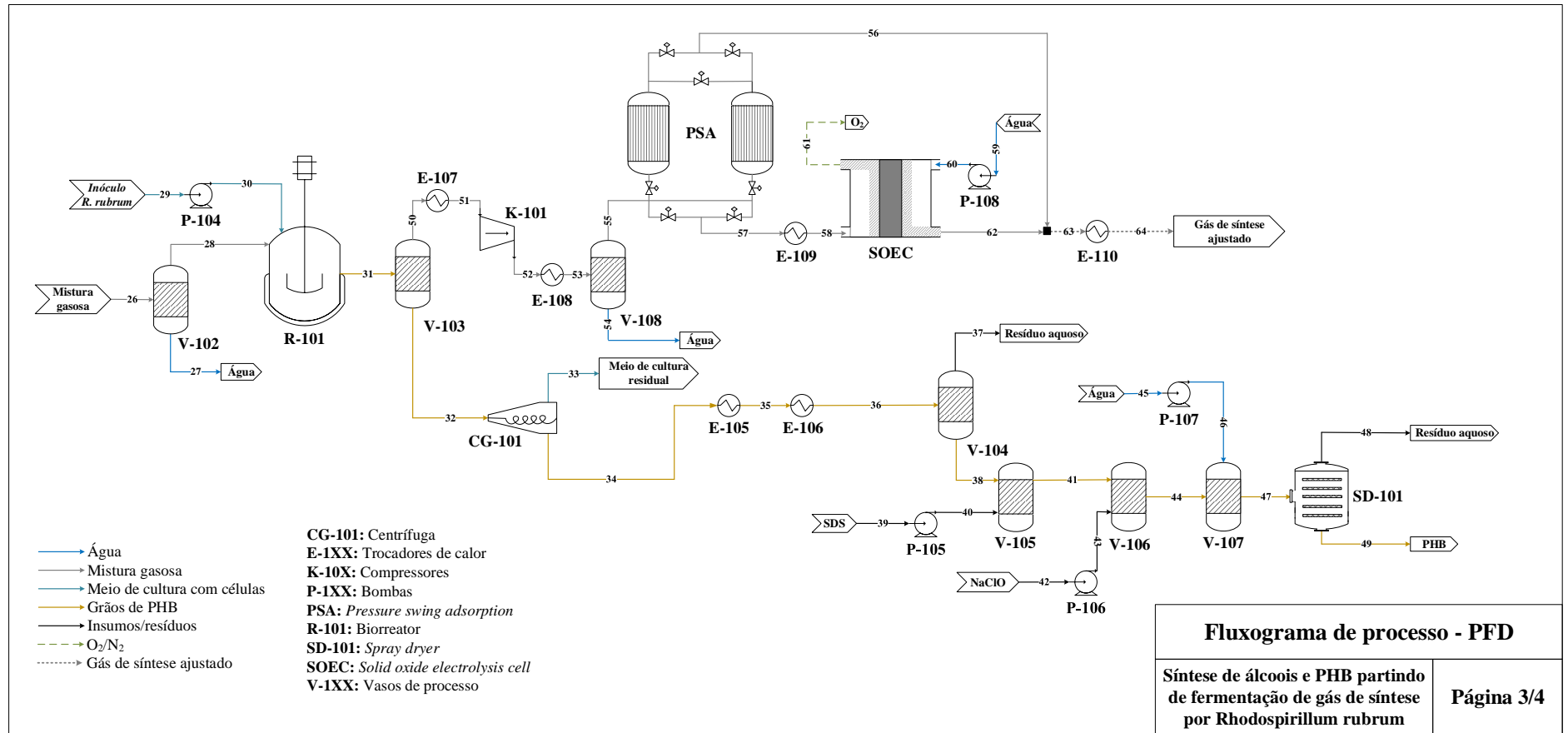
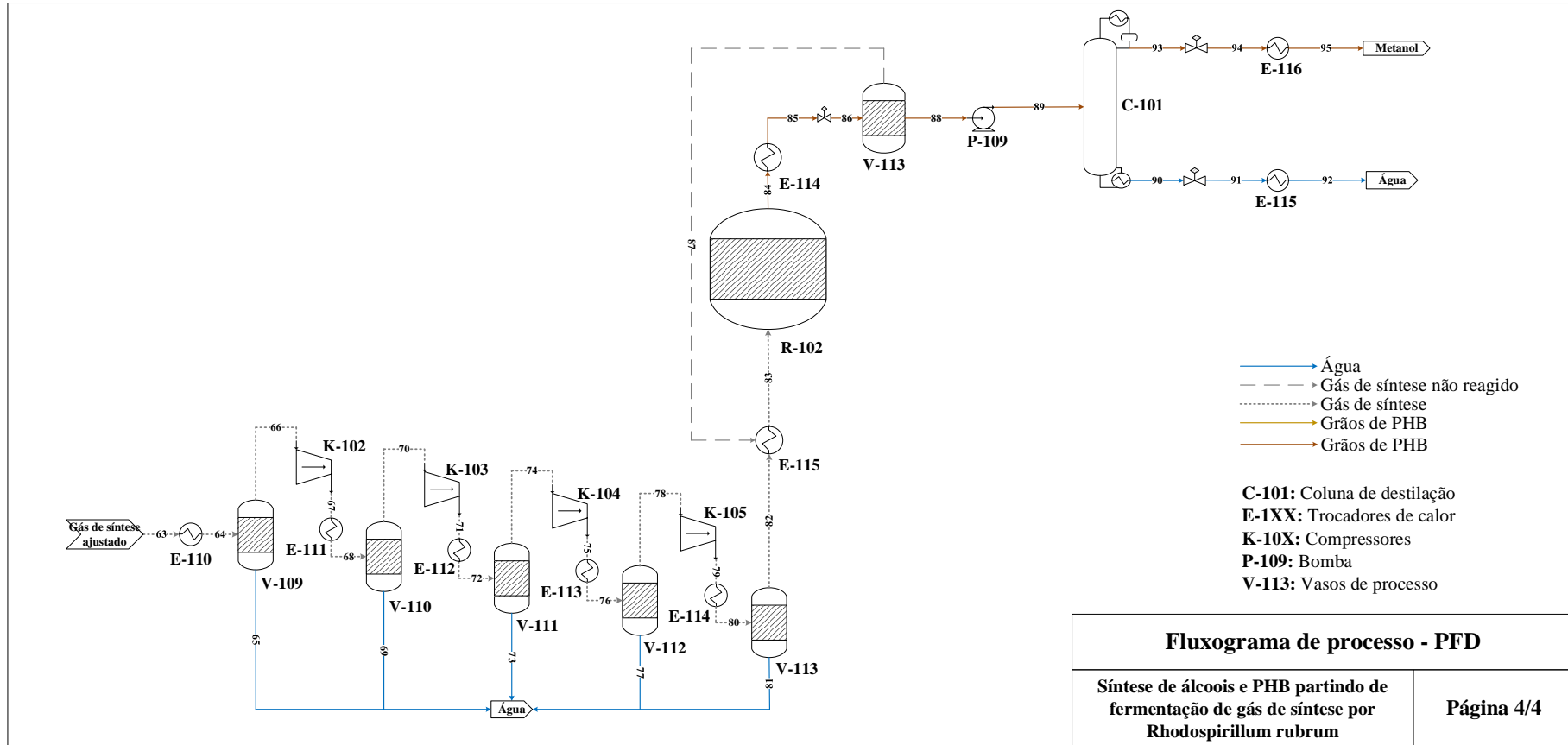


Figura 3.6 – Fluxograma de processo desenvolvido para a terceira seção do processo.



A corrente líquida **18** e a corrente de água de *make-up* (**20**) que entra no processo são bombeadas, através das bombas **P-101** e **P-102**, respectivamente, para o desaerador (**V-101**). O desaerador é um equipamento que opera com pressão de 3,5 bar e temperatura de aproximadamente 100 °C e seu objetivo é a retirada de gases (**22**) dissolvidos na água, principalmente O₂, impedindo a oxidação dos equipamentos da cogeração. A saída do **V-101** (**23**) é uma corrente líquida cuja pressão é aumentada para cerca de 112 bar na bomba **P-103**, permitindo o aumento da temperatura de ebulição da água e, conseqüentemente, resultando na formação de vapor com temperaturas elevadas durante a passagem na caldeira de biomassa. A corrente de água pressurizada (**24**) retorna ao trocador **E-101**, reiniciando o ciclo apresentado nos dois últimos parágrafos.

Na segunda seção, o ajuste do gás resfriado (**26**) é iniciado pela retirada de uma fração de água presente na fase gasosa em um vaso de *knockout* (**V-102**). A mistura gasosa obtida no topo desse vaso (**28**) possui uma fração molar de aproximadamente 0,49 de CO e é alimentada, juntamente à corrente de meio de cultura de *R. rubrum*, no biorreator (**R-101**). A corrente de saída (**31**) passa por um vaso *flash* (**V-103**) para a separação gás-líquido. A fração líquida (**32**) segue para uma centrífuga (**CG-101**) que separa meio de cultura residual (**33**) e células (**34**). As células passam por um pré-tratamento térmico nos trocadores **E-105** e **E-106** e seguem para os vasos **V-105**, **V-106** e **V-107** para o tratamento químico com SDS, hipoclorito de sódio e água, respectivamente. Essas etapas correspondem ao procedimento descrito por DONG e SUN (2000) para a lise da parede celular. A corrente **47** é composta por extrato celular, contendo grãos de PHB liberados, e, assim, é enviada para um *spray dryer* (**SD-101**) para obtenção dos grãos de PHB com baixo teor de umidade (**49**).

A corrente gasosa (**50**) recolhida no topo do vaso **V-103** é comprimida até a pressão de entrada da PSA através do compressor **K-101**, resfriada no trocador **E-108** e desumidificada no vaso de *knockout* **V-108**. No interior das colunas da PSA, a mistura gasosa obtida (**55**) passa por ciclos de compressão e descompressão, cujo objetivo é adsorver H₂ na superfície do material adsorvente durante a compressão e liberar o H₂ purificado no topo (**56**) durante a descompressão. A corrente gasosa obtida na base da PSA (**57**) possui baixo teor de hidrogênio e, por isso, é encaminhada para o módulo SOEC. O trocador **E-109** é responsável por aquecer a corrente até 700 °C. Uma corrente de entrada de água (**59**) é necessária para a condução da reação de co-eletrólise no interior do equipamento. O oxigênio puro (**61**) é obtido no anodo, enquanto uma corrente

contendo CO, H₂ e baixo percentual de CO₂ é obtida no catodo (62). Essa corrente é ajustada com a corrente de H₂ puro (56) até uma razão molar H₂/CO igual a 2,00.

Por fim, o gás de síntese ajustado (64) é enviado para ciclos de compressão compostos por: trocadores de calor (E-110, E-111, E-112, E-113 e E-114) responsáveis por resfriar as correntes até 40 °C; compressores (K-102, K-103, K-104 e K-105) responsáveis pelo aumento da pressão de gases numa razão de compressão igual a 3,00; e vasos de *knockout* (V-109, V-110, V-111, V-112 e V-113) responsáveis por separar a fração de água condensada. O gás de síntese pressurizado obtido (82) é aquecido no trocador E-115 até a temperatura de operação do reator de metanol, 250 °C, e é alimentado no reator R-102. No interior desse equipamento, ocorrem as reações de hidrogenação do CO e hidrogenação do CO₂ com conversões apresentadas na publicação de ANICIC, TROP e GORICANEC (2014). A corrente de saída do reator (84) é resfriada no trocador E-114 e enviada para um vaso *flash* para separação gás-líquido. A corrente gasosa contendo gases não-reagidos (87) é reciclada para a entrada do reator R-102 enquanto a fração líquida segue para a etapa de purificação em uma coluna de destilação (C-101). Na base dessa coluna é obtida uma corrente de água residual (92) e, no topo, é obtido metanol com pureza mássica de 99,6% (95).

3.4. Simulação computacional

Neste tópico, são apresentadas as estratégias de representação de componentes e de simulação computacional utilizadas no *software Aspen Plus v.12.1*. Nos próximos tópicos, serão especificados os pacotes termodinâmicos utilizados para obtenção dos resultados computacionais, os componentes e os equipamentos definidos juntamente aos principais parâmetros utilizados como *inputs* para cada um destes.

3.4.1. Pacote termodinâmico

O primeiro passo da etapa de simulação computacional é a definição do pacote termodinâmico mais adequado para representar o sistema de acordo com dados da literatura. O modelo escolhido foi o NRTL-RK (*Non Random Two Liquid-Redlich Kwong*) que representa o modelo NRTL com a equação de estado de Redlich-Kwong e com a lei de Henry. Esse modelo foi o escolhido pois é indicado para sistemas químicos não-ideais, contabilizando o desvio da idealidade tanto da fase gasosa quanto da fase líquida (KAMAL, 2017). Em algumas etapas da simulação, como no gaseificador e na hierarquia da cogeração, foi utilizado o modelo de Peng-Robinson pois este é capaz de prever os coeficientes de fugacidade dos produtos da gaseificação (KISLANSKY, 2017).

3.4.2. Definição de componentes no Aspen Plus

Todos os componentes químicos utilizados na simulação encontram-se listados na Tabela 3.1 abaixo. Nesta tabela, foram especificadas as seguintes informações: identificação, fórmula química e número CAS.

Tabela 3.1 – Componentes químicos definidos no ambiente de simulação.

Identificação	Fórmula química	Número CAS
H2O	H ₂ O	7732-18-5
H2	H ₂	1333-74-0
O2	O ₂	7782-44-7
CO2	CO ₂	124-38-9
CO	CO	630-08-0
N2	N ₂	7727-37-9
CH4	CH ₄	74-82-8
METHANOL	CH ₄ O	67-56-1
ETHANOL	C ₂ H ₆ O	64-17-5

Identificação	Fórmula química	Número CAS
LIGNIN	C ₂₂ H ₃₀ O ₉	*
CELLULOS	C ₆ H ₁₀ O ₅	19201-34-4
XYLAN	C ₅ H ₈ O ₄	110-94-1
METGLUCU	C ₇ H ₁₂ O ₇	89-67-8
ACETICG	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7
FLAVO	C ₂₉ H ₅₀ O	83-46-5
ARABINAN	C ₅ H ₁₀ O ₅	7447-40-7
ASH	KCl	7447-40-7
C	C	7440-44-0
CELLS	C ₆ H ₁₂ O ₆	50-99-7
PHB	C ₄ H ₈ O ₃	547-64-8
SDS	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	**
NACLO	NaClO	7681-52-9
ACETATE	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7

*Componente não encontrado no banco de dados do *Aspen Plus*[®] v.12.1. Definido manualmente.

**Componente não encontrado no banco de dados do *Aspen Plus*[®] v.12.1. Foi definido como água sólida pois este componente não participa de reações, apenas do processo físico de extração e, portanto, a adoção desta estratégia não interfere no equilíbrio das operações.

Gases como H₂, O₂, N₂, CH₄, CO e CO₂ foram definidos para representar correntes de entrada gasosas como, por exemplo, ar (mistura com composição molar de 21% O₂ e 79% N₂) e produtos da etapa de gaseificação. Estes componentes foram definidos como componentes de Henry. A corrente de biomassa foi representada através dos componentes sólidos CELLULOS (celulose), XYLAN (xilanas), METGLUCU (extrativos solúveis em água), FLAVO (extrativos solúveis em etanol), ACETICG (grupos acetil), ARABINAN (arabinanas) e ASH (cinzas). A composição da corrente de pó de serragem de madeira de eucalipto foi definida de acordo com a publicação de RANGEL *et al.* (2016) e encontra-se especificada na Tabela 3.2. Por fim, o componente ácido acético foi representado duas vezes, sendo a primeira para o componente ACETICG da biomassa em fase sólida e a segunda como componente convencional para compor o meio de cultivo de *Rhodospirillum rubrum*.

Tabela 3.2 – Composição da corrente de serragem de madeira de eucalipto.

Elemento	Composição mássica (%)
Cinzas	0,59
Extrativos em etanol	6,59
Extrativos em água	1,27

Elemento	Composição mássica (%)
Lignina	31,30
Celulose	41,80
Xilanas	10,70
Arabinanas	0,38
Grupos acetil	1,53
Água	5,84

Fonte: RANGEL *et al.* (2016).

3.4.3. Representação de reações químicas no Aspen Plus

Algumas etapas do processo envolvem a ocorrência de reações químicas como: a gaseificação de biomassa, a fermentação por *Rhodospirillum rubrum*, o módulo SOEC e o reator de síntese de metanol. As equações químicas utilizadas para cada uma destas etapas podem ser encontradas na Tabela 3.3 abaixo.

Tabela 3.3 – Equações químicas representadas por etapa na simulação computacional.

Identificação	Reação
<i>Reações da gaseificação</i>	
Oxidação do monóxido de carbono	$\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (3.1)
Oxidação do hidrogênio	$\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (3.2)
Oxidação do metano	$\text{CH}_4 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (3.3)
Oxidação total do carbono	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (3.4)
Oxidação parcial do carbono	$\text{C} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ (3.5)
Reação de <i>Boudouard</i>	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ (3.6)
Reforma a seco	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$ (3.7)
Reforma a vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ (3.8)
<i>Water-gas shift</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (3.9)
<i>Water-gas</i>	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (3.10)
<i>Reações da fermentação de gás de síntese</i>	
Crescimento bacteriano	$3 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^*$ (3.11)
Produção intracelular de PHB	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + 2 \text{CO}_2$ (3.12)
<i>Water-gas shift</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (3.13)
<i>Reações do módulo SOEC</i>	
Co-eletrólise do CO_2 e H_2O	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ (3.14)
<i>Reações da síntese de metanol</i>	
Hidrogenação do CO	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (3.15)
Hidrogenação do CO_2	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (3.16)

*Essa equação representa uma simplificação do metabolismo de assimilação do acetato em *R. rubrum*.

3.4.4. Operações unitárias

Ao simular processos químicos, é necessário adaptar algumas operações unitárias para que seja possível representá-las no *software* utilizando os equipamentos disponíveis na ferramenta. Um exemplo de adaptação feita foi a representação do gaseificador a partir da simulação de um trocador de calor (*Heater*), um reator de Gibbs (*RGibbs*) e duas colunas *Sep*. O *Heater* e uma coluna *Sep* foram usados para representar a etapa de secagem da gaseificação, o *RGibbs* foi usado para prever os produtos formados nas etapas de pirólise, oxidação e redução por meio da minimização da energia livre de Gibbs e a última coluna *Sep* foi usada para representar a separação da fração sólida que ocorre no fundo do gaseificador. Todas as relações entre equipamentos e blocos utilizados no *Aspen Plus*[®] podem ser encontradas no *Apêndice A*. Os fluxogramas de simulação construídos para obtenção dos balanços de massa e de energia encontram-se detalhados no *Apêndice B*.

3.4.5. Premissas operacionais

A análise técnica é baseada nas premissas operacionais adotadas para cada etapa do processo. As premissas consideradas neste trabalho foram retiradas de diversas fontes da literatura e serão apresentadas nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 a seguir de acordo as três seções definidas no *tópico 3.3*.

Tabela 3.4 – Premissas operacionais adotadas para a primeira seção.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
<i>Gaseificação de biomassa</i>			
Temperatura da secagem	150	°C	[1]
Temperatura da gaseificação	900	°C	[2]
Remoção de sólidos	99	%	[3]
<i>Unidade de cogeração</i>			
Excesso de ar na caldeira	20	%	[4]
Temperatura da caldeira	800	°C	[5]
Eficiência da caldeira	73 - 89	%	[6]
Eficiência isentrópica das turbinas	85	%	[7]
Eficiência mecânica das turbinas	96	%	[7]
Pressão do desaerador	3,50	bar	[7]
Temperatura do desaerador	100	°C	[7]

[1] QUITETE e SOUZA (2014); [2] BENTS (2007); [3] MAZUMDER (2012); [4] BIOMASS CHP CATALOG (2007); [5] PALMER *et al.* (2011); [6] HEBENSTREIT *et al.* (2011); [7] WIESBERG *et al.* (2021).

Tabela 3.5 – Premissas operacionais adotadas para a seção de ajuste de gás de síntese.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
<i>Fermentação do gás de síntese</i>			
Temperatura do biorreator	35	°C	[1]
Pressão do biorreator	1	bar	[1]
Fração molar limite de CO na entrada do biorreator	0,50	-	[2]
Concentração de acetato na entrada	4,00	g/L	[1]
Concentração de células na entrada	5	% p/v	[1]
GHSV do biorreator	0,42	h ⁻¹	[1]
Vazão volumétrica de meio/Vazão volumétrica de gás	0,05	-	[1]
Rendimento da formação de células	36	%	[1]
Rendimento da formação de PHB	40	%	[3]
Rendimento da reação de WGS	85	%	[1]
Densidade celular na saída	1,00 – 1,60	g/L	[1]
<i>Purificação de PHB</i>			
Temperatura de aquecimento no pré-tratamento	100	°C	[4]
Temperatura de resfriamento no pré-tratamento	55	°C	[4]
Concentração da solução de SDS	10	g/L	[4]
Concentração da solução de NaClO	30	% v/v	[4]
Recuperação de PHB	86,60	%	[4]
Pureza mássica do PHB	98	%	[4]
<i>Pressure Swing Adsorption</i>			
Rendimento da separação de H ₂	85	%	[5]
Pureza molar do H ₂	99,90	%	[5]
<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i>			
Temperatura de operação	700	°C	[6]
Pressão de operação	1	bar	[6]
Conversão de CO ₂	90	%	[6]

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
Pureza molar do O ₂ na saída	99,90	%	[6]

[1] YOUNESI *et al.* (2008); [2] BAYON-VICENTE; WATTIEZ; LEROY (2020); [3] BENTS (2007); [4] DONG e SUN (2000); [5] LUBERTI *et al.* (2014); [6] MORI *et al.* (2016).

Tabela 3.6 – Premissas operacionais adotadas para a unidade de síntese de metanol.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
<i>Síntese e purificação de metanol</i>			
Pressão de operação do reator	50	bar	[1]
Temperatura de operação do reator	250	°C	[1]
Razão molar H ₂ :CO na entrada	2,00	-	[2]
Conversão da hidrogenação de CO	49,75	%	[1]
Conversão da hidrogenação de CO ₂	26,76	%	[1]
Pureza do metanol	99,60	% m/m	[3]

[1] ANICIC; TROP; GORICANEC (2014); [2] ALZATE; TORRES; RAMÍREZ (2022); [3] OTT *et al.* (2012).

3.4.6. Planejamento do caso base

Segundo dados apresentados por CARPINE *et al.* (2020), há plantas operantes de síntese de PHB ao redor do mundo com capacidades produtivas variando entre 2.000 e 10.000 toneladas anuais. Por isso, foi escolhido como capacidade produtiva base o valor médio desse intervalo, ou seja, 6.000 toneladas anuais. A partir do uso das operações unitárias definidas e da adoção das premissas operacionais, foi possível obter os balanços de massa e de energia para o processo completo e, assim, os coeficientes técnicos. Para o caso base, foi performada a análise técnico-econômica até a obtenção do MSP. O valor obtido para o MSP foi comparado com o valor de mercado de PHB, reportado por PRICE *et al.* (2022) em cerca de USD 4.000/t. Com esse resultado, foram executadas as análises econômico-financeiras adicionais.

3.4.7. Utilidades

Para possibilitar o funcionamento da planta, é necessário definir as utilidades que serão responsáveis pelo aquecimento e resfriamento de correntes e equipamentos e pelo fornecimento de eletricidade. Para o aquecimento de correntes até 150 °C, é utilizado o vapor de baixa pressão (LPS – *low pressure steam*) como utilidade quente. Neste trabalho, não foi necessário o uso de vapores de média e alta pressões. Para o aquecimento de correntes e/ou equipamentos a temperaturas iguais ou superiores a 250 °C é necessária a presença de um forno que, a partir da

queima de um combustível na presença de ar, fornece o calor necessário para estas operações. Neste trabalho, devido à abordagem de um processo mais sustentável, foi escolhido o etanol como combustível de queima no forno. Já para o resfriamento de correntes até 35 °C, é utilizada água de resfriamento. Neste trabalho, não houve necessidade de resfriamento de correntes abaixo de 35 °C e, portanto, apenas a água de resfriamento foi usada como utilidade fria. Os *inputs* usados para cada utilidade encontram-se destacados nas Tabelas Tabela 3.7 e Tabela 3.8 abaixo.

Tabela 3.7 – Premissas definidas para a utilidade quente utilizada no processo.

Utilidade	Pressão (bar)	Fração de vapor	Intervalo mínimo de temperatura (°C)
LPS	9	1 → 0	4

Tabela 3.8 – Premissas definidas para a utilidade fria utilizada no processo.

Utilidade	Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Intervalo mínimo de temperatura (°C)
Água de resfriamento	1	28 → 36	8

Além das utilidades listadas acima, também foi definida a eletricidade. A cada equipamento do processo foi inserida a utilidade adequada, quando necessário, seguindo as especificações do parágrafo anterior. O *software Aspen Plus*[®] fornece um sumário detalhado do uso por equipamento, sendo o valor total encontrado para o uso de cada uma das utilidades importante na etapa de obtenção dos custos operacionais da planta. Neste trabalho, a unidade de cogeração é capaz de suprir toda a demanda energética e de vapor de baixa pressão demandados pela planta.

3.4.8. Cálculo da razão de equivalência de O₂ na entrada do gaseificador

A razão de equivalência (RE) é um dos parâmetros mais importantes da gaseificação pois possui influência direta no controle da temperatura do meio reacional, no rendimento da formação de gases e na eficiência de conversão de carbono (MENG; MENG; ZHANG, 2018). A reação de combustão é exotérmica e apresenta um elevado aumento da temperatura do meio reacional quando é conduzida na presença de O₂ em quantidades estequiométricas. Por isso, a RE representa a relação entre a quantidade de O₂ na alimentação do gaseificador e a quantidade de O₂ necessária para a combustão completa, ou seja, a quantidade estequiométrica. A definição RE pode ser encontrada na equação abaixo.

$$RE = \frac{O_2 \text{ alimentado } (kg/h)}{O_2 \text{ estequiométrico } (kg/h)} \quad (3.17)$$

CERONE e ZIMBARDI (2021) indicaram que, para garantir uma gaseificação efetiva, a RE usando O₂ como agente gaseificante possui seu valor ótimo no intervalo entre 0,19 e 0,43. O valor escolhido para a simulação computacional é resultado da análise da temperatura do meio reacional, vazão mássica de CO e vazões molares de H₂, CO₂ e CO que serão discutidos durante o tópico 4.1.1. O detalhamento do cálculo da RE e de outras etapas no ambiente computacional pode ser encontrado no *Apêndice C*.

3.4.9. Cálculo da eficiência da caldeira

O cálculo da eficiência da caldeira de biomassa foi realizado de acordo com a definição proposta por PERRY e GREEN (1999), que diz que a eficiência é a razão entre a energia produzida e a energia fornecida. A equação que define a eficiência da caldeira de recuperação encontra-se representada abaixo.

$$\eta_{cr} = \frac{Q_{cr}}{\dot{m}_{biomassa} \times h_{biomassa}} \quad (3.18)$$

em que η_{cr} é a eficiência da caldeira de recuperação, Q_{cr} é o calor transferido para a água (MJ/h), $\dot{m}_{biomassa}$ é a vazão mássica de entrada de biomassa (kg/h) e $h_{biomassa}$ é a entalpia da corrente de entrada de biomassa (MJ/kg).

No ambiente computacional, o termo Q_{cr} é definido pela diferença dos produtos das vazões mássicas e das entalpias das correntes de entrada e de saída de água de alimentação da caldeira. Além disso, o valor da entalpia da corrente de entrada de biomassa é igual ao poder calorífico inferior da biomassa. Neste trabalho, o poder calorífico inferior foi definido dentro do intervalo de 17,38 MJ/kg e 17,93 MJ/kg, de acordo com o trabalho publicado por PÉREZ *et al.* (2006) para o pó de serragem de madeira de eucalipto. A equação utilizada para o cálculo da eficiência no *Aspen Plus*[®] está representada no *Apêndice C*. O balanço de massa obtido para as principais correntes do processo proposto neste trabalho pode ser encontrado no *Apêndice D*.

3.5. Análise Econômica

A etapa que sucede a simulação computacional, onde foram obtidos os balanços de massa e energia, é a análise econômica. O *software Aspen Process Economic Analyzer*[®] v.12 foi

utilizado como ferramenta principal para obtenção dos custos relacionados à aquisição e instalação dos equipamentos. Os custos de aquisição de equipamentos compõem uma parcela importante do CAPEX do projeto.

3.5.1. Custos de investimento – CAPEX

A base para o cálculo do CAPEX se dá com a obtenção dos custos de aquisição e instalação dos equipamentos com auxílio do *software Aspen Process Economic Analyzer*[®] v.12. Os equipamentos mapeados neste *software* incluem os equipamentos inclusos na planta principal, área ISBL, e os equipamentos auxiliares que ficam alocados na área OSBL. Os equipamentos da ISBL já foram enumerados na abordagem dos fluxogramas de processo. A área OSBL inclui equipamentos de apoio à planta principal, como: tanques de armazenamento de matérias-primas e produtos, caldeiras, torres de resfriamento e unidades de tratamento de água, por exemplo. Cada equipamento é mapeado no *software* e, de acordo com os *inputs* de vazões, condições operacionais e dimensões fornecidas, estes são precificados através das informações contidas no banco de dados. Equipamentos não encontrados na base de dados devem ter seu custo estimado a partir de fontes da literatura para que o preço de determinado equipamento seja contabilizado no cálculo do custo total de aquisição de equipamentos. As informações inseridas para cada equipamento do APEA podem ser encontradas no *Apêndice E*.

Ao custo de aquisição de equipamentos, é adicionada uma porcentagem referente a equipamentos não-previstos. Essa despesa inclui equipamentos que não foram mapeados no planejamento prévio do projeto e a porcentagem adotada para este item depende do nível de maturidade tecnológica do processo e da disponibilidade de informações. Aos custos totais com aquisição de equipamentos, são somadas as despesas referentes à instalação, que incluem tubulação, construção civil, instrumentação, eletrificação, isolamento e pintura, formando uma parcela do CAPEX denominada custos diretos. Os custos diretos são somados aos custos indiretos e aos custos fora de campo para obtenção do valor de custo de projeto para ISBL e OSBL. Os custos indiretos englobam as despesas com engenharia, escritório, supervisão e outros, enquanto os custos fora de campo incluem despesas com frete, impostos, licenças, despesas administrativas e taxas de contrato. Ao valor de custo de projeto para ISBL e OSBL, é adicionada a porcentagem de contingência na composição do CAPEX do projeto. A contingência é determinada, principalmente, pela relação entre nível de maturidade tecnológica e severidade do processo. Neste caso, a porcentagem para equipamentos não-previstos foi definida em 10%. As porcentagens de contingência definidas pela INTRATEC SOLUTIONS (2021) encontram-se representadas na Tabela 3.9 abaixo.

Tabela 3.9 – Porcentagens de contingência de projeto de acordo com o nível de maturidade tecnológica e o grau de severidade do processo.

Nível de maturidade tecnológica	Grau de severidade do processo		
	Baixa	Média	Alta
Teórico	30%	35%	40%
Bancada	25%	30%	35%
Piloto	20%	25%	30%
Industrial	15%	20%	25%

Fonte: adaptado de INTRATEC SOLUTIONS (2021).

A severidade do projeto construído neste trabalho foi definida como alta devido à presença de condições operacionais de altas temperaturas e altas pressões. Além disso, o nível de maturidade tecnológica foi classificado como industrial devido à ampla utilização de algumas tecnologias em escala industrial, como: gaseificação, cogeração, PSA e produção de metanol partindo de gás de síntese. Por isso, a contingência aplicada no cálculo do CAPEX foi de 25%.

O valor de custo de projeto para ISBL e OSBL acrescido da contingência deve ser ajustado com os fatores de localização e de atualização temporal. Como a cotação de equipamentos no APEA foi realizada a partir do banco de dados disponível para a América do Sul, o fator de localização considerado foi igual a 1,00. Por sua vez, o fator de atualização temporal foi definido em 1,09 pois foi necessário ajustar os valores de 2019, ano de cotação dos equipamentos, para 2021, ano da presente análise. Esses valores são obtidos através dos índices de custo da planta também disponibilizados pela INTRATEC SOLUTIONS (2021). A partir destes ajustes, o valor do CAPEX total do projeto foi obtido.

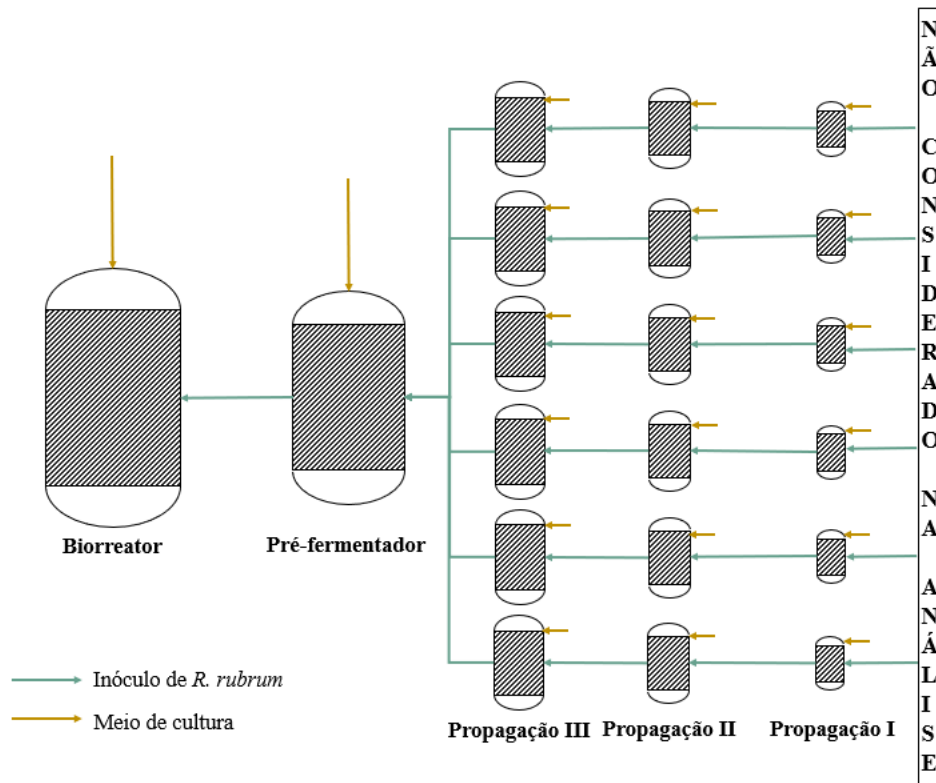
Para obtenção do CTI, são adicionadas ao CAPEX as porcentagens de capital de giro e de custos de *start-up*. A porcentagem de capital de giro foi definida em 5,00% do CAPEX nesta abordagem. Por sua vez, os custos de inicialização correspondem a um valor entre 5 e 20% do CAPEX, de acordo com dados apresentados por PETERS e TIMMERHAUS (2003). Nesta avaliação, foi adotado o valor de 6,00% do CAPEX para os custos de *start-up* devido à indicação de COUPER (2003), que considera essa porcentagem razoável para investimentos iguais ou maiores a USD 100 milhões. O CTI foi obtido com um intervalo de acurácia entre -20% e +30%.

3.5.2. Propagação de inóculo de *R. rubrum*

Durante a etapa de simulação computacional, foi considerada apenas uma corrente de entrada de meio de cultura contendo células de *R. rubrum* na fase exponencial do crescimento na entrada do biorreator. Porém, na análise econômica do projeto, é importante considerar os equipamentos e o volume de meio de cultura necessários para a propagação do inóculo. Para isso, partindo da corrente de entrada do biorreator, foram definidos tanques agitados anteriores ao biorreator que são responsáveis pelo crescimento bacteriano até as especificações de entrada no processo. Para o dimensionamento desses tanques, foram consideradas as mesmas especificações de diâmetro e altura usadas para o biorreator.

Além disso, o fator de diluição usado para o aumento do volume de trabalho foi de 1/5 – uma quantidade de inóculo previamente cultivado no tanque anterior em um volume total de cinco quantidades após adição de meio de cultura novo. Neste trabalho, foi considerado o uso da cepa tolerante a CO, nomeada de *R. rubrum* UR294. Segundo KERBY, LUDDEN e ROBERTS (1995), o tempo de duplicação celular desta cepa é de aproximadamente 5 horas. Com esse dado, foi proposto um sistema simplificado para tornar o processo contínuo. Para isso, foram considerados o biorreator, o pré-fermentador – tanque agitado responsável por armazenar todo o volume de entrada requerido pelo fermentador já nas especificações definidas para o processo – e tanques anteriores de propagação de inóculo. Para cada etapa de propagação, foram considerados 6 tanques com tempos de residência de 5 horas. Foram considerados tempos de carga e descarga hipotéticos dentro do intervalo que permite a operação contínua da planta. Paradas de manutenção e limpeza são contabilizadas nas 760 horas anuais que a planta não opera. A propagação foi considerada até os tanques cujo preço de aquisição do equipamento e requisição de meio de cultura eram significativos para o cálculo do CAPEX e do OPEX, respectivamente. Neste trabalho, foram considerados apenas tanques cujo volume era superior a 100 L. A estratégia descrita para esta etapa encontra-se resumida na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Metodologia considerada para a etapa de propagação do inóculo.



Fonte: elaboração própria

3.5.3. Dimensionamento da planta

O dimensionamento de equipamentos como vasos de processo e colunas de destilação foi realizado com base nos dados disponibilizados pelo APEA v.12. O dimensionamento do gaseificador foi baseado no trabalho de RAMÍREZ, MARTÍNEZ e PETRO (2007) que estabeleceu uma razão L/D igual a 10 para este equipamento. Para o cálculo das dimensões dos biorreatores e dos tanques de armazenamento de meio de cultura, foi utilizada a publicação de KARAMEROU *et al.* (2021) que definiu um L/D igual a 11,6. O dimensionamento das turbinas foi realizado a partir de dados presentes no GTW Handbook (2018). O dimensionamento da PSA foi determinado a partir de estimativas encontradas na ferramenta *Hyjack*[®]. Outros equipamentos como reatores, secadores e tanques foram dimensionados a partir da vazão volumétrica de entrada obtida na etapa de simulação computacional, sendo esta multiplicada pelo tempo de residência para a obtenção do volume do equipamento. O volume considerado para o dimensionamento é aquele que considera que o equipamento opera com 80% da sua capacidade. O diâmetro para estes equipamentos foi obtido através da equação abaixo. Já a altura, foi encontrada a partir do L/D definido para cada caso.

$$d = \frac{4 \times V}{\sqrt[3]{\left(\frac{L}{D}\right) \times \pi}} \quad (3.19)$$

Em que V é o volume do vaso de processo (m^3), o L/D é a razão entre a altura e o diâmetro do equipamento. Para reatores e secadores o L/D considerado foi 1,5, enquanto o L/D para tanques de armazenamento foi definido em 0,5.

O mapeamento da área foi feito a partir de regras que estabelecem que, a partir da vista ortográfica superior, o distanciamento entre os equipamentos principais da ISBL e OSBL – ou seja, vasos de processo, reatores, colunas de destilação, tanques de armazenamento – deve ser igual a 1,5 m. O cálculo da área total dos equipamentos (ATE) é realizado a partir da Equação (3.20) para equipamentos verticais e da Equação (3.21) para equipamentos horizontais.

$$ATE = \sum_{i=1}^n (D_i + 1,5 + 1,5)^2 \quad (3.20)$$

$$ATE = \sum_{i=1}^n (C_i + 1,5 + 1,5) \times (L_i + 1,5 + 1,5) \quad (3.21)$$

Em que D_i é o diâmetro do equipamento (m); C_i é o comprimento do equipamento (m); L_i é a largura do equipamento (m).

Para a obtenção da área total da planta (ATP), foi considerada a raiz quadrada do valor de ATE obtido e adicionada uma distância de 7,5 m para cada lado. A expressão para o cálculo da ATP pode ser visualizada na equação abaixo. O mesmo procedimento foi usado para o dimensionamento da ISBL e OSBL.

$$ATP = (\sqrt{ATE} + 2 \times 7,5)^2 \quad (3.22)$$

3.5.4. Custos operacionais – OPEX

Para o cálculo do OPEX, é necessário contabilizar as parcelas dos custos operacionais variáveis, fixos diretos e fixos indiretos. O OPEX variável é calculado a partir do balanço de massa obtido para matérias-primas, insumos e utilidades e do preço definido para cada um destes itens. Os preços definidos serão apresentados no tópico 4.2.3.

Os custos operacionais fixos são determinados com base na metodologia apresentada por TURTON *et al.* (2018). A metodologia tem como objetivo a estimação dos custos de cada item a partir do uso de fatores multiplicativos. A Tabela 3.10 apresenta os valores utilizados nesta

análise para obtenção do OPEX. Os fatores multiplicativos definidos são resultado de uma metodologia que considera a severidade do processo, os tipos de fluidos que são processados na planta, a maturidade tecnológica e o tipo de setor.

Tabela 3.10 – Fatores multiplicativos usados para obtenção dos custos operacionais fixos.

Item	Valor
Equipe de operação	$C_{\text{mão de obra}}^*$
Despesas de laboratório	$0,150 \times C_{\text{mão de obra}}$
Mão de obra de escritório	$0,175 \times C_{\text{mão de obra}}$
Suprimentos operacionais	$0,005 \times \text{CAPEX}$
Manutenção e reparo	$0,025 \times \text{CAPEX}$
<i>Overhead</i> administrativo	$0,705 \times C_{\text{mão de obra}}$
<i>Overhead</i> de manufatura	$0,018 \times \text{CAPEX}$
Taxas e seguros	$0,050 \times \text{CAPEX}$
Patentes e <i>royalties</i>	$0,020 \times C_{\text{variável}}^{**}$
<i>Custos fixos diretos = $2,030 \times C_{\text{mão de obra}} + 0,098 \times \text{CAPEX} + 0,020 \times C_{\text{variável}}$</i>	
Custos administrativos	$0,176 \times C_{\text{mão de obra}}$
Custos gerais	$0,004 \times \text{CAPEX}$
Distribuição e vendas	$0,020 \times C_{\text{variável}}$
Pesquisa e desenvolvimento	$0,030 \times C_{\text{variável}}$
<i>Custos fixos indiretos = $0,176 \times C_{\text{mão de obra}} + 0,004 \times \text{CAPEX} + 0,050 \times C_{\text{variável}}$</i>	

* $C_{\text{mão de obra}}$: custos obtidos com mão de obra de operação, ou seja, operadores e supervisores.

** $C_{\text{variável}}$: referente aos custos variáveis, ou seja, custos com aquisição de matérias-primas, insumos e utilidades.

3.5.5. Premissas para obtenção do preço mínimo de venda (MSP)

Com os valores de CAPEX e OPEX definidos, é necessária a adoção de algumas premissas financeiras para o cálculo do preço mínimo de venda do PHB. As premissas aplicadas neste projeto são apresentadas na Tabela 3.11 abaixo.

Tabela 3.11 – Premissas financeiras adotadas para o cálculo do preço mínimo de venda.

Parâmetro	Valor definido
Horizonte de investimento (anos)	20
Tipo de financiamento	Nenhum
Custo de aquisição de terra	2,00% do custo ISBL + OSBL

Parâmetro	Valor definido
Período de amortização (anos)	13
Impostos sobre o lucro	34,00%
Método de depreciação	Linear
Período de depreciação (anos)	10
Valor residual	20,00% do CAPEX
Taxa mínima de atratividade	14,44%
Período de EPC (anos)	1

3.5.6. Premissas para análise financeira do projeto

Para avaliar os resultados de indicadores financeiros – VPL, TIR e *payback* – para o caso base, foi necessário adotar um preço de venda para o PHB. Na publicação de PRICE *et al.* (2022) foi definido um valor de venda de aproximadamente USD 4.000/tonelada. Partindo desse valor, os resultados para as métricas financeiras foram obtidos e, assim, foi avaliada a viabilidade econômica do projeto na capacidade de 6 kta, bem como foram realizadas análises extras de economicidade de escala e de incertezas do projeto. Os objetivos principais das análises extras são a definição de um cenário economicamente viável e a avaliação do impacto dos principais gargalos do processo nos resultados econômico-financeiros.

3.6. Economicidade de escala

Com objetivo de analisar os resultados econômicos e financeiros para o processo proposto em diferentes capacidades de produção de PHB, foi utilizado o conceito de economicidade de escala. Tendo como referência o caso base previamente analisado, é possível realizar uma avaliação rápida de economia de escala a partir de uma estimativa do custo de capital de uma planta industrial. O método mais simples para obtenção de estimativas de custo a partir da mudança de escala é o método do fator de capacidade. Este é baseado no conceito de que os custos relacionados à instalação de tecnologias similares, mas em diferentes capacidades varia de forma não-linear de acordo com a equação abaixo (BAUMANN, 2014).

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^n \quad (3.23)$$

em que Q_1 é a capacidade do caso base, C_1 é o custo do caso base, Q_2 é a capacidade do sistema escalonado, C_2 é o custo do sistema escalonado e n é o fator de escala.

Na literatura, existem fatores de escala típicos que podem ser adotados para diversos tipos de processos industriais. A adoção desses valores genéricos envolve a obtenção de resultados com porcentagens maiores de erro. Portanto, para reduzir o erro associado à aplicação desse método, o fator de escala n foi determinado para o processo proposto neste trabalho. Para isso, o processo foi simulado em seis capacidades produtivas diferentes utilizando o *software Aspen Plus*[®] v.12.1. Partindo do caso base de 6 kta, as capacidades foram aumentadas em 30% em relação à anterior resultando, assim, nos pontos de 8, 10, 13, 17 e 22 kta de PHB. Para cada cenário, a metodologia de análise econômica aplicada foi a mesma descrita nos tópicos anteriores. Ao fim desse procedimento, foram obtidas as curvas de custo do CAPEX, OPEX e MSP que obedecem ao comportamento descrito nas Equações (3.24), (3.25) e (3.26), respectivamente.

$$CAPEX = a \times capacidade^n \quad (3.24)$$

$$OPEX = b \times capacidade + c \quad (3.25)$$

$$MSP = d + e \times capacidade^{-f} \quad (3.26)$$

em que a , b , c , d , e e f são os coeficientes de ajuste dos modelos e n é o fator de escala.

Com o fator de escala definido pelo gráfico capacidade x CAPEX, foi possível prever a capacidade produtiva mínima que resulta em viabilidade econômica para o processo de síntese de PHB. Além disso, foi possível visualizar graficamente os valores de CAPEX, OPEX e MSP obtidos dentro do intervalo de acurácia de -20 a +30% para cada cenário simulado. O ajuste dos resultados em relação aos modelos apresentados acima também foi avaliado.

3.7. Análise de incertezas

A análise de incertezas foi conduzida a partir da escolha das variáveis de maior impacto nos resultados econômico-financeiros do processo. Foi proposta a variação no intervalo de -50% e +50% dos valores obtidos como resultado para o cenário analisado de cada uma das variáveis escolhidas. O impacto para cada uma dessas variações foi medido a partir dos valores obtidos como resultado para o preço mínimo de venda, valor presente líquido, taxa interna de retorno e tempo de *payback*. Dessa forma, foi possível entender quais são os principais gargalos do processo e o nível de sensibilidade dos resultados econômico-financeiros frente à variação de algumas condições operacionais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo se dedica à apresentação dos resultados obtidos neste projeto de conclusão de curso. Primeiramente, serão apresentados os resultados da avaliação técnica contemplando a discussão dos dados gerados para o estudo da razão de equivalência de operação do gaseificador, os valores obtidos para os principais resultados da simulação no *software Aspen Plus*[®] v.12.1, os coeficientes técnicos obtidos como resultados dos balanços de massa e de energia e os valores resultantes do dimensionamento da planta para o caso base. Em seguida, são apresentados os números da avaliação econômica com detalhamento do CAPEX, OPEX e preço mínimo de venda do PHB para o caso base. E, por fim, são apresentados os resultados das análises complementares de economicidade de escala e de incertezas para a avaliação do potencial econômico do processo proposto.

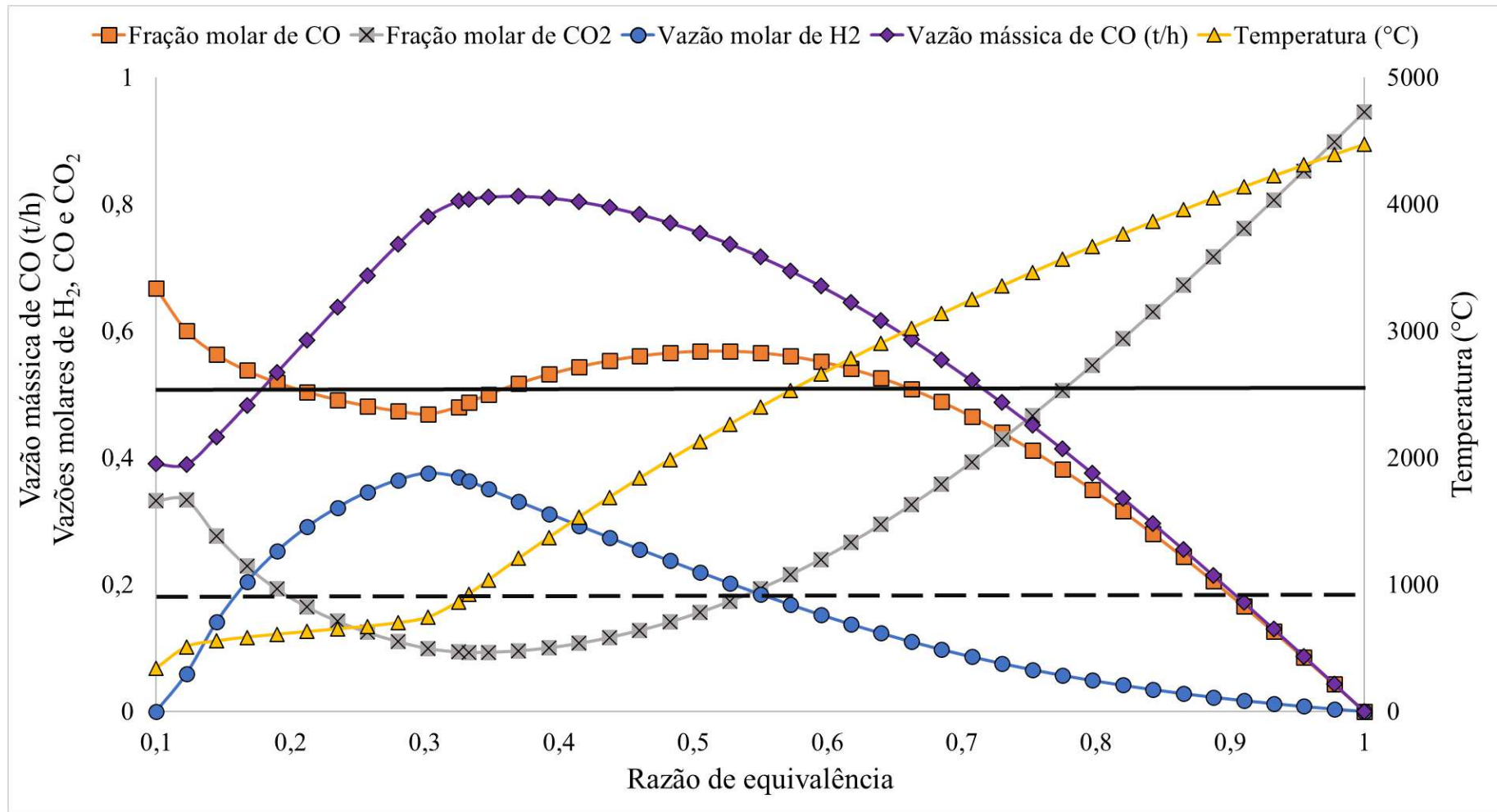
4.1. Análise técnica

4.1.1. Operação do gaseificador e razão de equivalência

Como descrito anteriormente, a representação da operação do gaseificador no ambiente computacional foi aproximada pela utilização da minimização da energia livre de Gibbs para predição dos produtos formados. Para avaliar a concordância dos dados obtidos com as informações contidas na literatura, foi realizada uma análise de sensibilidade variando a razão de equivalência (RE) e visualizando o comportamento da temperatura do meio reacional, da vazão mássica de CO (t/h) e das vazões molares de H₂, CO e CO₂ na corrente de saída (Figura 4.1). A RE foi analisada no intervalo de 0,1 a 1,0, sendo este último valor o ponto em que a quantidade de O₂ alimentada no gaseificador é igual à quantidade estequiométrica necessária para combustão completa.

A relação entre a RE e a temperatura do meio reacional é diretamente proporcional, ou seja: o aumento da RE leva ao aumento da temperatura. Isso se dá pelo caráter exotérmico da reação de combustão da biomassa na presença de oxigênio e, por isso, o controle da temperatura nesse processo é um dos pontos de maior atenção nessa análise. Em concordância com dados da literatura, quando a RE se aproxima de 1,0, a temperatura do meio reacional tem um crescimento drástico e a operação se torna inviável. Neste trabalho, devido ao requerimento da formação de um gás de síntese com maiores concentrações de CO, a temperatura de operação foi limitada ao intervalo entre 900 e 950 °C – sendo o ponto de 950 °C demarcado na Figura 4.1 com a linha preta tracejada.

Figura 4.1 – Resultados obtidos a partir da variação da razão de equivalência de operação do gaseificador.



Além da temperatura, a composição molar do gás de síntese formado na saída do reator também é um ponto de grande interesse. Para isso, as frações molares dos três principais componentes do gás de síntese – CO, H₂ e CO₂ – foram monitoradas na saída do gaseificador. Em vazões mássicas baixas de alimentação de O₂, a quantidade de CO₂ formada é menor devido à predominância da reação de oxidação parcial do carbono e, portanto, maior formação de CO. Quando a quantidade de O₂ no meio tende ao valor estequiométrico, a fração molar de CO₂ na corrente de saída tende a 1, indicando o favorecimento da reação de combustão total do carbono. Além disso, as formações de CO₂ e CH₄ são significativas em temperaturas abaixo de 900 °C, o que explica a fração molar de CO₂ em torno de 0,35 no primeiro ponto da análise.

A formação de H₂ durante o processo de gaseificação é favorecida em altas temperaturas. Dessa forma, inicialmente, observa-se um aumento da fração de H₂ com o aumento da temperatura, até chegar ao seu ponto de máximo quando o valor de RE é aproximadamente 0,3. Desse ponto em diante, é observada a redução da fração de H₂ no meio porque a quantidade de O₂ disponível favorece a reação de oxidação do hidrogênio para a formação de água. O aumento da fração molar de CO₂ nesse mesmo ponto também é outro indicativo de que a reação de combustão total para a formação de CO₂ e água passa a ser favorecida.

Quando RE é igual a 0,1, é observado que a vazão mássica de CO é baixa, atingindo cerca de 0,4 t/h na saída do gaseificador. Esse resultado indica que, nas condições de baixas temperaturas e baixa disponibilidade de O₂, o rendimento da formação de gases a partir da biomassa é baixo. Com o aumento da disponibilidade de oxigênio que, conseqüentemente leva ao aumento da temperatura, é observado um aumento da vazão mássica de CO até atingir seu ponto de máximo quando RE é, aproximadamente, 0,35. Nesse ponto, é observado que, para temperaturas acima de 900 °C, o gás de síntese é formado majoritariamente por CO e H₂, em concordância com as informações encontradas na literatura. A queda inicial observada para a fração de CO se dá pelo favorecimento da formação de H₂ quando o meio reacional possui baixa quantidade de oxigênio disponível. Por fim, a linha preta contínua representada na Figura 4.1 demarca o valor de 0,5 para a fração molar de CO presente no gás de síntese. Esse valor representa o limite máximo de CO que deve estar presente no gás de síntese para que não ocorra inibição do crescimento bacteriano pela toxicidade do monóxido de carbono. Tomando esse limite e analisando os resultados da fração molar e da vazão mássica de CO, foi observado que o intervalo de trabalho, para esse estudo, encontra-se entre 0,21 e 0,35, em consonância com o intervalo apresentado por CERONE e ZIMBARDI (2021). Para a simulação, foi considerado um valor de RE igual a 0,33 devido ao resultado da otimização conduzida, cujo objetivo era

maximizar a fração molar de CO, obtendo, neste caso, um valor igual a 0,49, e minimizar a temperatura do meio reacional, resultando em 923 °C.

4.1.2. Principais resultados para o caso base

Os principais resultados técnicos obtidos para o caso base, aquele cuja produção de PHB é igual a 6 kta, encontram-se resumidos na Tabela 4.1. Esses dados foram obtidos através da adoção de premissas operacionais baseadas na literatura que foram aplicadas no ambiente de simulação como entradas. As premissas operacionais adotadas foram apresentadas no tópico 3.4.5.

Tabela 4.1 – Principais resultados obtidos no *software Aspen Plus® v.12.1* para o cenário base – produção de PHB de 6 kta.

Parâmetro	Valor	Unidade
Vazão mássica de biomassa na entrada do gaseificador	0,84	t/h
Razão equivalente de oxigênio no gaseificador	0,33	-
Vazão mássica de biomassa na entrada da caldeira	7,06	t/h
LHV da biomassa	17,43	MJ/kg
Eficiência da caldeira	81	%
Vazão mássica de LPS produzido	4,95	t/h
Potência gerada na casa de força	6,87	MW
Vazão mássica de PHB puro produzido	0,75	t/h
Vazão volumétrica de O ₂ na saída da SOEC	677,14	Nm ³ /h
Vazão volumétrica de etanol na entrada do forno	1,31	m ³ /h
Vazão mássica de metanol produzido	1,02	t/h

LHV: *lower heating value*; LPS: *low pressure steam*; PHB: poli-hidroxibutirato; SOEC: *solid oxide electrolysis cell*.

4.1.3. Coeficientes técnicos

A obtenção dos balanços de massa e de energia é um ponto fundamental para a análise técnica devido à definição dos coeficientes técnicos. Os coeficientes técnicos são a razão entre a quantidade de determinada matéria-prima, insumo, utilidade ou subproduto e a quantidade de produto principal produzida. Na Tabela 4.2 abaixo, são apresentados os dados de capacidade horária, capacidade anual e índice técnico para os subprodutos, matérias-primas, insumos e utilidades mapeados para este processo.

Tabela 4.2 – Coeficientes técnicos obtidos para o cenário base de 6 kta do processo de síntese de PHB.

	Capacidade horária		Capacidade anual		Índice técnico	
<i>Produto</i>						
PHB	0,75	t/h	6,00	kta	1,00	t/t PHB
<i>Subprodutos</i>						
Metanol	1,02	t/h	8,16	kta	1,36	t/t PHB
O ₂	397,15	Nm ³ /h	3177200	Nm ³	529,53	Nm ³ /t PHB
<i>Matéria-prima</i>						
Serragem de madeira	0,84	t/h	6,72	kta	1,12	t/t PHB
Água	0,67	t/h	5,36	kta	0,89	t/t PHB
Inóculo	75,32	m ³ /h	602560	m ³	100,43	m ³ /t PHB
<i>Intermediários gerados</i>						
Eletricidade	6,87	MW	54,96	GW/ano	9,16	MWh/t PHB
Vapor de baixa pressão	4,95	t/h	39,60	kta	6,60	t/t PHB
<i>Insumo e Utilidades</i>						
Água de resfriamento	24,56	t/h	196,49	kta	32,75	t/t PHB
Água de <i>make-up</i>	5,59	t/h	44,72	kta	7,45	t/t PHB
Serragem de madeira	7,06	t/h	56,48	kta	9,41	t/t PHB
Etanol	1,31	m ³ /h	10480	m ³	1,75	m ³ /t PHB
Ar	62,27	t/h	498,16	kta	83,03	t/t PHB
Dodecil sulfato de sódio	0,69	t/h	5,52	kta	0,92	t/t PHB
Hipoclorito de sódio	0,69	t/h	5,52	kta	0,92	t/t PHB
Catalisador	0,01	kg/h	56,40	kg	0,01	kg/t PHB
<i>Resíduos</i>						
Resíduo aquoso	64,30	m ³ /h	514422	m ³	85,74	m ³ /t PHB

O cálculo da capacidade horária de catalisador foi realizado a partir do tempo de vida útil e da massa de catalisador no interior do reator. De acordo com ARGYLE e BARTHOLOMEW (2015), o catalisador comercial aplicado para a síntese de metanol – Cu/ZnO/Al₂O₃ – possui tempo de vida útil de 2 a 5 anos. Neste trabalho, foi considerado o valor médio de 3,5 anos e que corresponde a 30.681 horas. Para o cálculo da massa de catalisador, foi usada a densidade do leito catalítico de 1140 kg/m³ e a fração de leito vazio igual a 0,39, disponíveis na publicação de SAMIMI, KARIMIPOURFARD e RAHIMPOUR (2018). A massa obtida foi de 216,31 kg e a capacidade horária foi calculada a partir da divisão da massa pelo tempo de vida útil do catalisador em horas. O valor obtido como coeficiente técnico de inóculo na Tabela 4.2 considera a quantidade total de inóculo usado no biorreator e nas etapas de propagação anteriores.

É importante ressaltar que eletricidade e vapor de baixa pressão não foram considerados na abordagem dos índices técnicos como utilidades porque a demanda da planta por estas duas utilidades é suprida completamente pela unidade de cogeração. Dessa forma, no cálculo dos custos operacionais associados a esse processo não haverá despesas relacionadas à aquisição de energia elétrica e de vapor para a operação da planta.

4.1.4. Dimensionamento da planta

Com base na metodologia apresentada no tópico 3.5.3, foi possível determinar a área total da planta. Os resultados obtidos podem ser encontrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos para o dimensionamento do caso base de 6kta de PHB.

	ISBL	OSBL
Largura (m)	36	38
Comprimento (m)	36	38
Área total (m²)	1296	1444

ISBL: *Inside Battery Limits*; OSBL: *Outside Battery Limits*

É importante ressaltar que equipamentos como trocadores de calor, bombas, compressores e válvulas não estão inclusos no cálculo de dimensionamento pois apresentam pouco impacto no tamanho da planta. A área destinada a esses equipamentos é indiretamente contabilizada nas regras de distanciamento entre equipamentos – 1,5 m para cada lado – e distanciamento em relação às bordas das áreas – 7,5 m para cada lado.

4.2. Análise econômica

4.2.1. Custo de aquisição de equipamentos

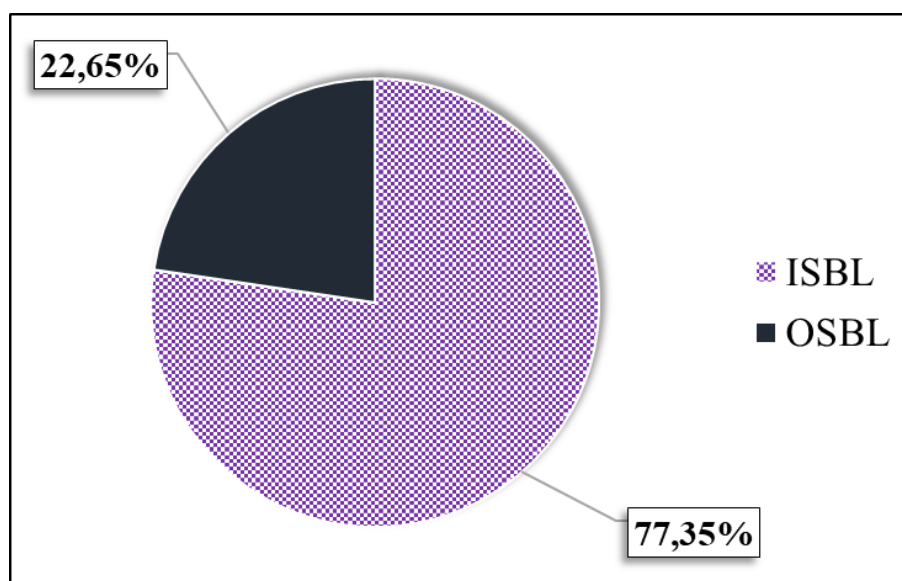
O primeiro passo da análise econômica está relacionado à obtenção dos custos com aquisição e instalação de equipamentos. Para a maioria dos equipamentos presentes no processo proposto neste trabalho, esses custos foram obtidos a partir do banco de dados do *APEA v.12*. Porém, alguns equipamentos não estão contidos na base de dados da ferramenta e, portanto, os custos foram estimados a partir de referências da literatura. O custo estimado é ajustado em relação à capacidade utilizada, usando a Equação (3.23), e em relação ao ano de cotação. Os custos dos equipamentos cotados externamente podem ser encontrados na Tabela 4.4 com suas respectivas fontes. Os custos para os demais equipamentos estão especificados no *Apêndice E*.

Tabela 4.4 – Custos de equipamentos cotados através de dados da literatura para a capacidade base de 6 kta de PHB.

Equipamento	Valor (USD)	Fonte
Gaseificador	7.573.844,71	RAFATI <i>et al.</i> , 2017
Biorreator	4.591.226,29	KARAMEROU <i>et al.</i> , 2021
PSA	1.794.266,08	MIVECHIAN e PAKIZEH, 2013
SOEC	1.049.336,82	MÝRDAL <i>et al.</i> , 2016
Reator de metanol	498.597,01	NYÁRI <i>et al.</i> , 2020

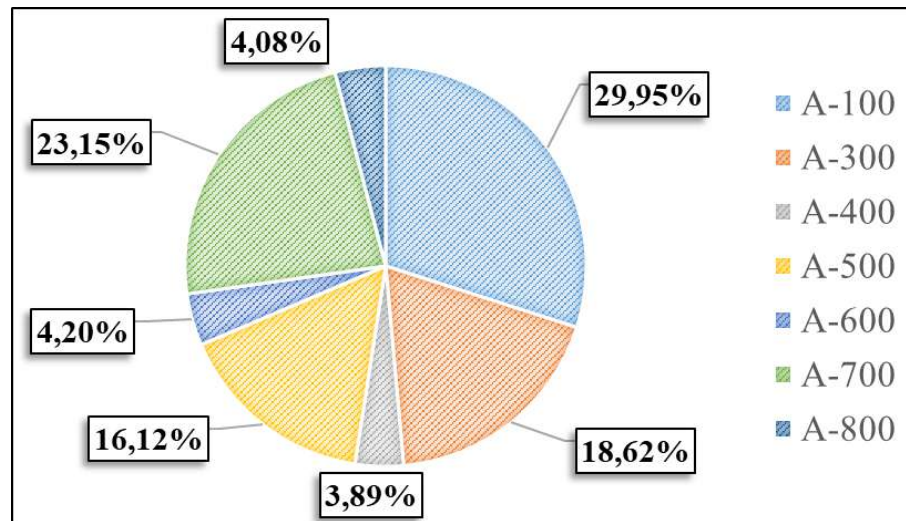
Com a definição dos custos de todos os equipamentos, foi encontrado o valor correspondente ao custo total com aquisição de equipamentos de, aproximadamente, USD 32,80 milhões. É apresentado na Figura 4.2 a contribuição percentual dos equipamentos localizados nas áreas ISBL e OSBL. Como pode ser observado, os custos com aquisição de equipamentos da planta principal correspondem a 77,35% do valor total. Devido a essa contribuição significativa, a Figura 4.3 tem como objetivo a análise das principais hierarquias inseridas na ISBL que mais contribuem para este valor. Os maiores custos observados estão associados à área da gaseificação A-100 (29,95%), seguido pela área de compressão de gás de síntese A-700 (23,15%) e pela área de fermentação de gás de síntese A-300 (18,62%).

Figura 4.2 – Distribuição dos custos de aquisição de equipamentos entre a planta principal (ISBL) e a planta auxiliar (OSBL) para o caso base de 6 kta de PHB.



ISBL: Inside Battery Limits; OSBL: Outside Battery Limits

Figura 4.3 – Distribuição dos custos de aquisição de equipamentos por área da planta principal (ISBL).



4.2.2. Custo total de investimento (CTI)

Neste tópico, será apresentada a composição detalhada do CTI conforme apresentado no item 3.5.1. Nessa análise, os custos diretos de campo referem-se aos custos totais com aquisição e instalação de equipamentos, englobando despesas com construção civil, instalação elétrica, pintura, entre outros. Os custos indiretos de campo referem-se às despesas com engenharia, escritório, supervisão e outros. Por fim, os custos fora de campo contabilizam as despesas administrativas, fretes, contratos, taxas e licenças. A Tabela 4.5 contém as contribuições individuais de cada item que compõe os custos de investimento para o cenário base de 6 kta.

Tabela 4.5 – Composição detalhada do CTI para o cenário base de 6 kta de PHB.

Componente	Valor (MMUSD)
Aquisição de equipamentos	32,80
Peças sobressalentes	2,70
Instalação	0,25
Custos com equipamentos	35,75
Equipamentos não-previstos	3,57
Custos totais com equipamentos (CE)	39,32
Tubulação	7,68
Construção civil	1,52
Aço	0,39
Instrumentação	8,86
Sistemas elétricos	2,94

Componente	Valor (MMUSD)
Isolamento	0,82
Pintura	0,20
Custos diretos totais (C_D)	22,42
Escritório	2,18
Custos indiretos de construção	4,65
Custos indiretos totais (C_I)	6,83
Frete	6,79
Taxas e licenças	2,09
Engenharia	9,11
<i>Overhead</i> geral	2,22
Taxas de contrato	2,48
Custos totais fora de campo (C_F)	22,69
Custos de ISBL + OSBL (C _E + C _D + C _I + C _F)	91,26
Contingência	25,00%
Fator de atualização temporal	1,09
Fator de localização	1,00
CAPEX do projeto	124,67
Capital de giro	5,00%
Custos de <i>start-up</i>	6,00%
Custo total de investimento	136,42

O limite inferior da faixa de acurácia do custo total de investimento (-20%) resulta em um valor de MMUSD 109,14, enquanto o limite superior (+30%) encontrado é de MMUSD 177,35. Esse intervalo obedece à classe 5 de estimativa usada para análise de adequação do conceito, definida pela Associação para o Avanço da Engenharia de Custos (AACE, *Association for the Advancement of Cost Engineering*). Dessa análise, ainda é possível obter o CTI específico, que é o valor referente ao custo de investimento por tonelada de produto, sendo este igual a USD 22.737,60/t ano de PHB.

4.2.3. Custos operacionais

Os balanços de massa e de energia obtidos nas etapas anteriores são a base para o cálculo dos custos operacionais deste processo. Como visto na metodologia, os custos operacionais podem ser divididos em três grupos distintos: custos variáveis, custos fixos diretos e indiretos.

O cálculo dos custos variáveis se inicia com o mapeamento dos custos de todas as matérias-primas, insumos e utilidades usados no processo. Os custos de cada item foram obtidos a partir de diversas fontes da literatura e estas encontram-se indicadas na Tabela 4.7. Os valores considerados foram estimados a partir da média de valores registrados para um item em um determinado período do ano de 2021 (ano de análise). Esse período foi variável para cada item, correspondendo a abordagens trimestrais, semestrais ou anuais e foram determinados de acordo com os dados disponíveis na literatura. A coluna de custo variável corresponde ao custo de aquisição de determinada matéria-prima, insumo ou utilidade em relação à quantidade de produto produzido e é encontrada pela multiplicação dos custos pelos índices técnicos encontrados para cada item – apresentados no tópico 4.1.3.

O valor utilizado para o meio de cultura foi cotado com base na composição apresentada no trabalho de YOUNESI *et al* (2008) e na cotação individual de cada item em diversas fontes. A solução traço de metais e a solução de vitaminas descrita na referência citada não foram consideradas no cálculo do custo do meio de cultura, pois representam cerca de apenas 1% do volume do meio. A distribuição dos custos para o meio de cultura está representada na Tabela 4.6. O detalhamento da composição do OPEX variável pode ser encontrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 – Detalhamento do custo associado ao meio de cultura de *R. rubrum*.

Insumo	Concentração (kg/L)	Custo (USD/kg)	Custo por litro (USD)	Referência
Ácido acético	0,00400	0,84	0,0034	[1]
NaOH	0,00250	0,35	0,0009	[1]
Ext. de levedura	0,00100	1,68	0,0017	[1]
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,00125	0,31	0,0004	[2]
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,00020	0,39	0,0001	[2]
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,00007	0,25	0,0000	[2]
Citrato férrico	0,00001	23,86	0,0002	[3]
EDTA	0,00002	4,04	0,0001	[2]
KH ₂ PO ₄	0,00060	1,27	0,0008	[4]
K ₂ HPO ₄	0,00090	1,26	0,0011	[4]
Total			0,0089	

[1] INTRATEC SOLUTIONS (2021); [2] CHEMANALYST (2021); [3] SRLCHEM (2021); [4] ECHEMI (2021).

Tabela 4.7 – Composição do OPEX variável estimado para o caso base de 6 kta de PHB.

	Custo		Custo variável		Referência
<i>Matéria-prima</i>					
Serragem de madeira	29,43	USD/t	32,96	USD/t PHB	[1]
Água	0,16	USD/t	0,14	USD/t PHB	[2]
Meio de cultura	0,0089	USD/L	742,80	USD/t PHB	Tabela 4.6
<i>Insumo e Utilidades</i>					
Água de resfriamento	0,020	USD/t	0,57	USD/t PHB	[2]
Água de <i>make-up</i>	0,16	USD/t	1,17	USD/t PHB	[2]
Serragem de madeira	29,43	USD/t	277,03	USD/t PHB	[1]
Etanol	549,55	USD/m ³	959,88	USD/t PHB	[3]
Ar	0,00	USD/t	0,00	USD/t PHB	-
SDS	570,00	USD/t	524,40	USD/t PHB	[4]
Hipoclorito de sódio	380,00	USD/t	349,60	USD/t PHB	[5]
Catalisador	21,36	USD/kg	0,20	USD/t PHB	[6]
<i>Resíduos</i>					
Tratamento de resíduos	0,080	USD/m ³	5,14	USD/t PHB	[7]

[1] SIMET (2021) (2021); [2] INTRATEC SOLUTIONS (2021); [3] CEPEA/ESALQ (2021); [4] CHEMANALYST (2021); [5] PROCUREMENT RESOURCE (2021); [6] ZHANG *et al* (2019); [7] SANTOS (2018).

O cálculo dos custos fixos diretos parte da definição da quantidade de operadores e supervisores necessários para a operação da planta e seus respectivos salários. Os demais itens são calculados a partir dos fatores multiplicativos definidos no item 3.5.4. O número de operadores e supervisores é obtido como um resultado da análise econômica realizada no *software APEA v.12*. Os salários brutos mensais por operador de processos químicos ou petroquímicos (CBO-8110-05) e por supervisor de produção química (CBO-8101-10) são baseados nos tetos do Cadastro Geral de Empregados e Desempregados (CAGED) (SALARIO, 2020). O salário de operadores foi definido em R\$ 4.501,97 e o de supervisores em R\$ 9.616,25. Foi utilizada uma taxa de câmbio de 5,32 para obtenção destes valores em dólares, sendo essa taxa definida como uma média dos valores de janeiro a dezembro de 2021 de acordo com dados do IPEADATA. As contribuições de cada item para o cálculo dos custos fixos diretos totais podem ser encontradas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Detalhamento dos custos fixos diretos obtidos para o caso base de síntese de PHB.

Item	Premissa	Valor anual (MMUSD)
Equipe de operadores	13 x 5 turnos 846,23 USD/mês/operador	1,45
Equipe de supervisores	2 x 5 turnos 1.807,57 USD/mês/supervisor	0,48
Equipe de laboratório	15,00% do $C_{m\tilde{a}o\ de\ obra}$	0,29
Equipe de escritório	17,50% do $C_{m\tilde{a}o\ de\ obra}$	0,34
<i>Custos totais com mão-de-obra (C_M)</i>		2,56
Manutenção e reparos	2,50% do CAPEX	3,12
Suprimentos de operação	0,50% do CAPEX	0,62
<i>Custos totais com suprimentos e manutenção (C_{SM})</i>		3,74
<i>Overhead</i> de administração	70,50% do $C_{m\tilde{a}o\ de\ obra}$	1,36
<i>Overhead</i> de produção	1,80% do CAPEX	2,18
Taxas e seguros	5,00% do CAPEX	6,23
Patentes e royalties	2,00% do $C_{variável}$	0,76
<i>Custos adicionais totais (C_A)</i>		10,53
<i>Custos operacionais fixos diretos ($C_M + C_{SM} + C_A$)</i>		16,83

Como observado, as maiores contribuições para os custos operacionais fixos diretos estão relacionadas aos custos adicionais totais, principalmente com taxas e seguros (37,04%) e *overhead* de produção (12,97%). A contribuição do item de manutenção e reparos (18,52%) também é significativa para o custo total obtido. É importante notar que todos os itens mencionados neste parágrafo representam uma parcela do CAPEX, ressaltando o elevado custo de investimento obtido para este projeto.

A última parcela da composição do OPEX é referente aos custos fixos indiretos. A Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos para esta análise.

O OPEX é obtido a partir da soma dos valores dos custos variáveis, custos fixos diretos e indiretos. A equação que corresponde ao cálculo do OPEX, para este caso, pode ser encontrada na equação abaixo.

$$OPEX = 0,109 \times CAPEX + 2,372 \times C_{m\tilde{a}o\ de\ obra} + 1,075 \times C_{variável} \quad (4.1)$$

Tabela 4.9 – Detalhamento dos custos fixos indiretos obtidos para o caso base.

Item	Premissa	Valor anual (MMUSD)
Custos administrativos	17,6% do $C_{\text{mão de obra}}$	0,34
Custos com gestão	0,4% do CAPEX	0,47
Venda e distribuição	2,0% do $C_{\text{variável}}$	0,76
Pesquisa e desenvolvimento	3,0% do $C_{\text{variável}}$	1,14
<i>Custos fixos indiretos totais</i>		2,70

As contribuições percentuais de cada item e o valor dos custos operacionais anuais obtidos para o processo de síntese de PHB encontram-se representados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – OPEX obtido para o cenário base analisado.

Item	Valor (MMUSD/ano)	Contribuição percentual
Custos variáveis	18,30	48,37%
Custos fixos diretos	16,83	44,49%
Custos fixos indiretos	2,70	7,14%
<i>OPEX</i>	37,83	100,0%

Aplicando os limites inferior e superior definidos para a análise do CTI, a faixa de acurácia do OPEX para o cenário base encontra-se entre MMUSD 35,11/ano e MMUSD 41,90/ano. O OPEX específico é igual a USD 6.304,61/t PHB onde, desse valor, USD 2.123,19/t PHB estão relacionados ao custo de aquisição de insumos e utilidades do processo. Dessa forma, como visto na tabela anterior, os custos variáveis são responsáveis por 48,37% da composição do OPEX, sendo este valor atribuído, principalmente, aos custos anuais com aquisição de etanol (MMUSD 5,78/ano), dodecil sulfato de sódio (MMUSD 3,15/ano) e hipoclorito de sódio (MMUSD 2,10/ano). Em relação às matérias-primas, a contribuição para o OPEX específico total é de USD 926,90/t PHB, sendo 96,43% desse valor relacionado ao custo de compra do meio de cultura para crescimento bacteriano. Portanto, é possível concluir que estes itens possuem um impacto significativo nos resultados do projeto e, por isso, serão considerados como variáveis durante a análise de incertezas.

Para finalizar o balanço de despesas e receitas, deve-se contabilizar os créditos obtidos com a venda de subprodutos e captura de CO₂. Nesse processo, não foi contabilizado o custo de aquisição de O₂ como matéria-prima, pois este insumo é produzido na unidade SOEC, sendo

então reciclado para a entrada do gaseificador. A quantidade residual de oxigênio é vendida como subproduto do processo. Além disso, o metanol verde produzido também é considerado um subproduto do processo na análise econômico-financeira e, portanto, também é adicionado no cálculo dos créditos obtidos com venda de subprodutos. A Tabela 4.11 apresenta os valores de venda adotados para esta análise. É importante ressaltar que, o metanol produzido é considerado verde e, segundo dados de MARTIN (2021), o valor de venda deste insumo no mercado é cerca de 54% maior quando comparado ao metanol cinza proveniente da indústria petroquímica. Portanto, para o preço do metanol aqui obtido, foi considerado o valor médio obtido para o metanol cinza em 2021, USD 402,63/t (INTRATEC, 2021), e adicionado um prêmio verde de 54%.

Tabela 4.11 – Cálculo da receita gerada com venda de subprodutos do processo.

	Valor		Receita anual (MMUSD)	Referência
O ₂	0,05	USD/Nm ³	0,16	INTRATEC (2021)
Metanol	620,86	USD/t	5,07	INTRATEC (2021) MARTIN (2021)
Total			5,23	
Créditos específicos			USD 870,85/t PHB	

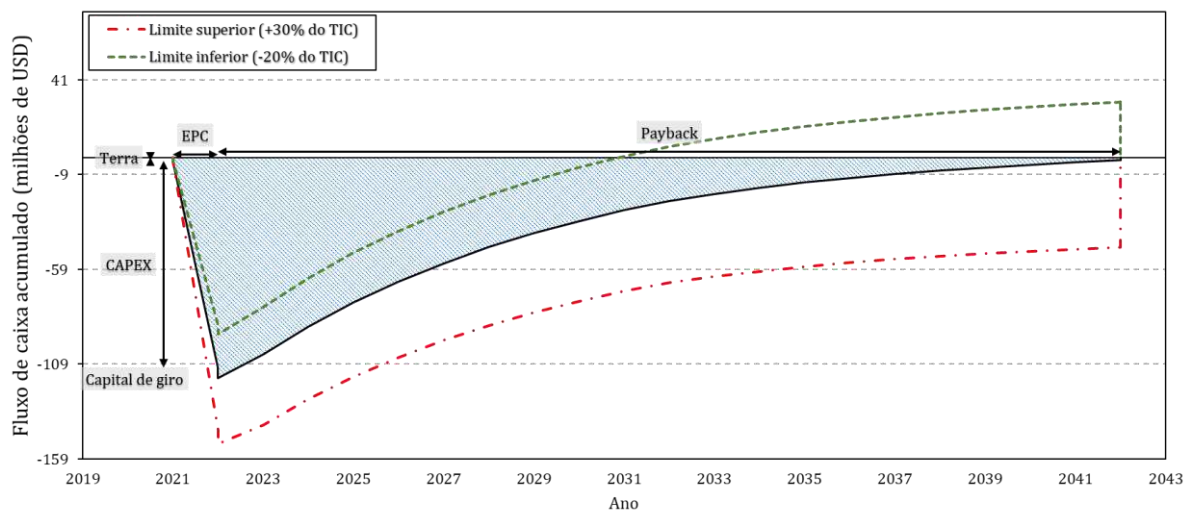
O cálculo dos créditos ambientais leva em conta três fatores: consumo de energia térmica, geração ou consumo de energia elétrica e emissão ou captura de CO₂. Nesse caso, como toda a demanda de energia elétrica e térmica da planta é suprida pela unidade de cogeração, os dois primeiros fatores apontados são considerados nulos. Em relação ao CO₂, como é utilizado a biomassa na caldeira e o etanol no forno, é considerado um balanço de carbono igual a zero pois o CO₂ emitido nessas unidades foi capturado da atmosfera anteriormente por estas matérias-primas, de acordo com o ciclo de vida do carbono. O balanço de CO₂ capturado deve ser calculado pela quantidade de carbono que é transformada em produto subtraída da quantidade de carbono emitida na purga. Nesse projeto, a corrente da purga é igual a 10% da vazão mássica da corrente de reciclo, sendo este valor determinado pela razão molar H₂:CO que deve ser obedecida na entrada do reator de síntese de metanol. Essa corrente de purga contém possui uma vazão mássica de saída de aproximadamente 0,089 t/h de CO e 0,031 t/h de CO₂. Como essa fração de CO não pode ser emitida na atmosfera, a purga deve ser enviada para a entrada da caldeira para a transformação de CO em CO₂. Realizando essa operação, foi obtido

que o valor dos créditos ambientais gerados pela captura de CO₂ e transformação em metanol possuía uma contribuição pouco significativa no cálculo do MSP. Portanto, foi considerado que a taxa de captura de CO₂ equivalente é aproximadamente nula e, conseqüentemente, a receita gerada por créditos ambientais também é nula.

4.2.4. Preço mínimo de venda (MSP)

Após a determinação dos preços do CAPEX, OPEX e créditos, somado ao conjunto de premissas financeiras abordadas no tópico 3.5.6, foi possível o cálculo do MSP. Para isso, é necessária a construção do fluxo de caixa acumulado descontado, contabilizando todas as entradas e saídas do projeto durante o horizonte de investimento da análise. O fluxo de caixa construído para o caso de produção anual de 6 kta de PHB pode ser encontrado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Fluxo de caixa obtido no cálculo do MSP do caso base de 6 kta de PHB.

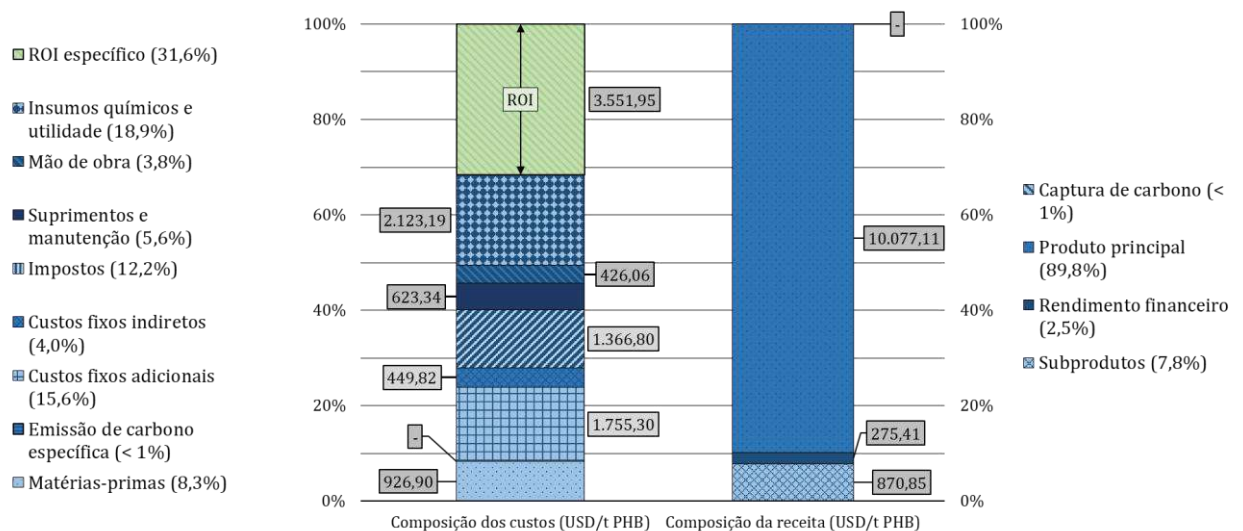


Como discutido anteriormente, o cálculo do MSP leva em conta o caso em que, ao fim do horizonte de investimento, é obtido VPL igual a zero. Esse cenário estabelece o valor mínimo de venda do produto principal que deve ser adotado para que, após 20 anos, não seja observado prejuízo financeiro no investimento realizado. Com todas as premissas adotadas, o preço mínimo de venda do PHB obtido para o cenário base de 6 kta foi de USD 10.077,11/t. Esse valor é cerca de 2,5 vezes maior do que o preço de mercado definido por PRICE *et al.* (2022). Ao tomar os resultados obtidos no limite inferior do CTI (-20%) da faixa de acurácia, é obtido um MSP igual a USD 8.717,14/t. Já no ponto superior do CTI (+30%), o MSP é igual a USD 12.177,08. A linha verde encontrada no fluxo de caixa da figura acima utiliza os resultados obtidos na análise do ponto inferior do CTI e fixa o preço de venda em USD 10.077,11/t. Como esse valor é maior do que USD 8.717,14/t, o *payback* do projeto ocorre em

7,5 anos, a taxa interna de retorno é igual a 19,91% e o VPL é igual MMUSD 30,40. O comportamento da linha tracejada vermelha é explicado pela análise contrária. É importante ressaltar que todos os valores encontrados estão distantes dos parâmetros de mercado utilizados como base para o PHB.

Como o fluxo de caixa é resultado do balanço geral entre custos de projeto e receita, é necessário analisar a composição destes dois itens dentro de um projeto. Os custos incluem: insumos e utilidades, matérias-primas, mão-de-obra, retorno sobre o investimento (ROI) específico, abastecimento e manutenção, impostos, custos fixos indiretos e adicionais. O ROI é um indicador que quantifica o retorno financeiro para um dado investimento e é obtido a partir de uma relação entre receita líquida e CAPEX. Já a receita é composta pela venda do produto principal, venda dos subprodutos e pela parcela de rendimentos financeiros. Esta última refere-se ao retorno do capital desembolsado no início do projeto para composição do capital de giro. A contribuição percentual de cada um desses itens está representada na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Composição dos custos e da receita para o caso base.

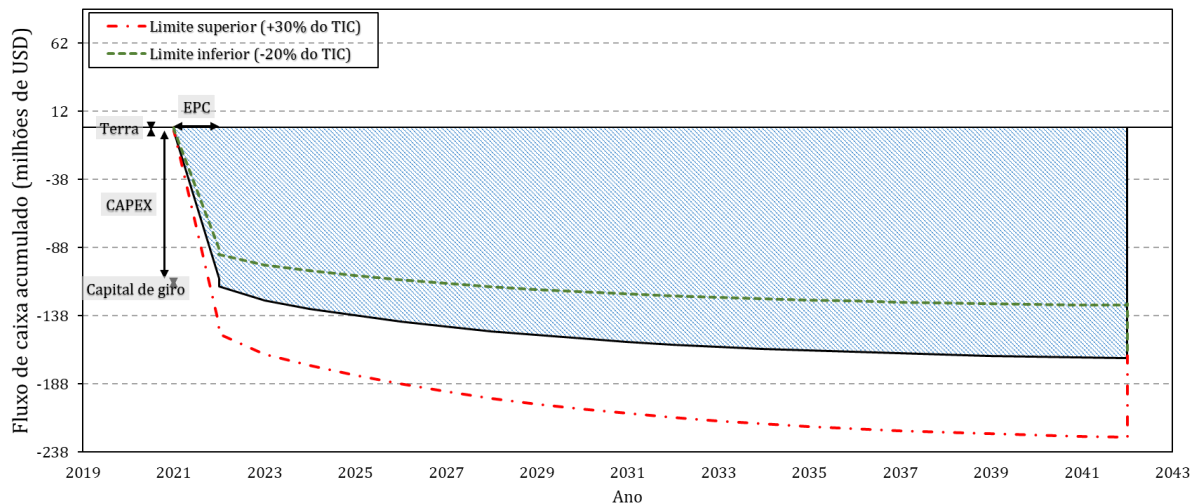


A maior contribuição nos custos do projeto está relacionada ao ROI específico. Esse comportamento, mais uma vez, destaca o impacto significativo do CAPEX do projeto sobre os resultados econômicos encontrados. Já na distribuição da receita, a venda de PHB é responsável por cerca de 90% das entradas do projeto. É importante notar que a relação apresentada na figura acima é obtida de um balanço entre custos e receita. Por exemplo, se o valor de venda do PHB for maior do que o MSP obtido, o valor referente aos custos de projeto também aumentará, visto que as contribuições do ROI específico e dos impostos aumentarão. O contrário também é verdadeiro.

4.1.5 Indicadores financeiros

Este tópico se dedica à apresentação e à discussão dos principais indicadores financeiros obtidos para o caso base ao considerar um preço de venda do PHB de USD 4.000/t. O fluxo de caixa gerado para este cenário está representado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Fluxo da caixa descontado considerando o preço de venda igual a USD 4.000/t para o caso base.



Nesse caso, é possível notar que, após o tempo de EPC, a receita gerada com a venda do produto principal, subprodutos e rendimento financeiro não é capaz de suprir os custos relacionados ao investimento e à operação do projeto. Por isso, o valor acumulado se torna cada vez mais negativo a cada ano e, ao fim do horizonte de investimento, é obtido um VPL igual a -MMUSD 167,38. Além disso, a TIR é muito inferior ao valor de 14,44% definido para a TMA e o tempo de *payback* é infinito. Esses resultados demonstram que as premissas utilizadas para o caso base não são capazes de gerar um cenário de viabilidade econômica e, portanto, o investimento não terá um retorno financeiro positivo nestas condições.

4.3. Economicidade de escala

Partindo dos resultados obtidos no tópico anterior, a análise de economicidade de escala foi realizada com o objetivo de visualizar o impacto do aumento da escala produtiva nos resultados econômicos e financeiros do projeto. A Tabela 4.12 apresenta os principais resultados da análise econômica obtidos para as seis capacidades produtivas simuladas.

Tabela 4.12 – Resultados obtidos na análise econômica das 6 capacidades produtivas simuladas.

Capacidades (kt/ano)					
6,00	8,00	10,00	13,12	17,12	22,16

CAPEX (MMUSD)	124,68	138,84	153,02	173,54	200,90	233,28
OPEX (MMUSD/ano)	37,83	45,07	53,17	65,60	81,76	101,79
MSP (USD/t)	10.177,11	8.652,95	7.889,08	7.116,68	6.595,97	6.121,33

A partir desses resultados, é possível traçar as curvas de custo do CAPEX, OPEX e MSP, que seguem comportamentos descritos nas Equações (3.24), (3.25) e (3.26), respectivamente. As curvas de custo são apresentadas em conjunto com os resultados obtidos nos limites inferior e superior do CTI definindo, assim, o intervalo de acurácia da análise realizada neste trabalho. Juntamente com os gráficos, são mostradas as equações obtidas para cada uma das três curvas. As curvas de custo plotadas para o CAPEX, OPEX e MSP estão representadas nas Figuras Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente.

Figura 4.7 – Curva de custo do CAPEX para o processo de síntese de PHB.

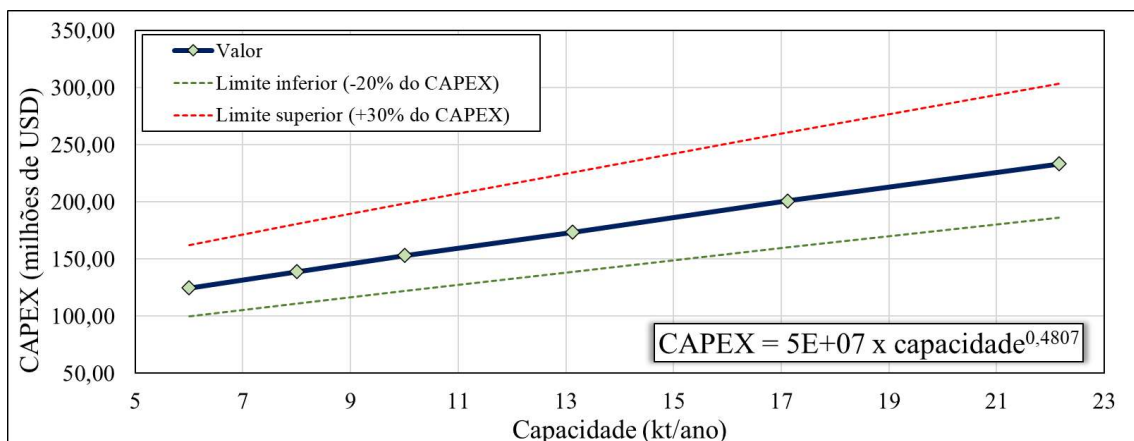


Figura 4.8 – Curva de custo do OPEX para o processo de síntese de PHB.

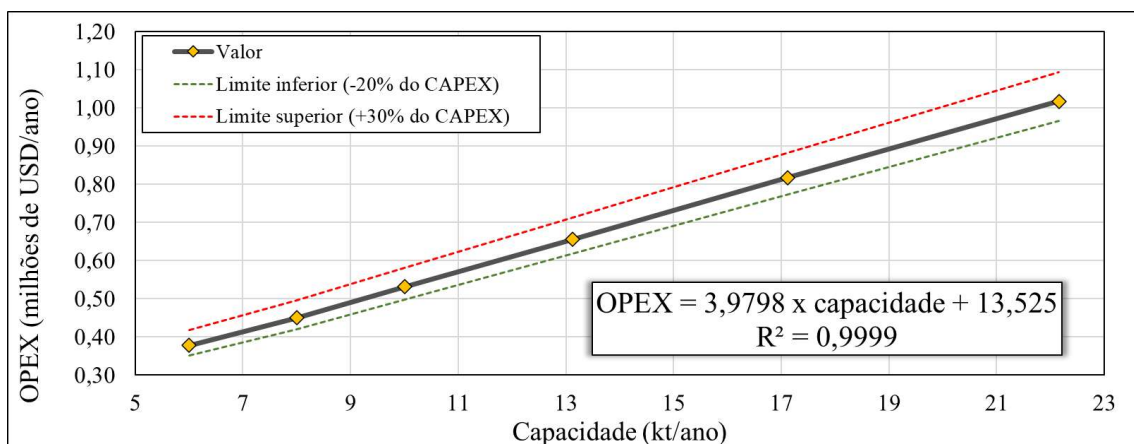
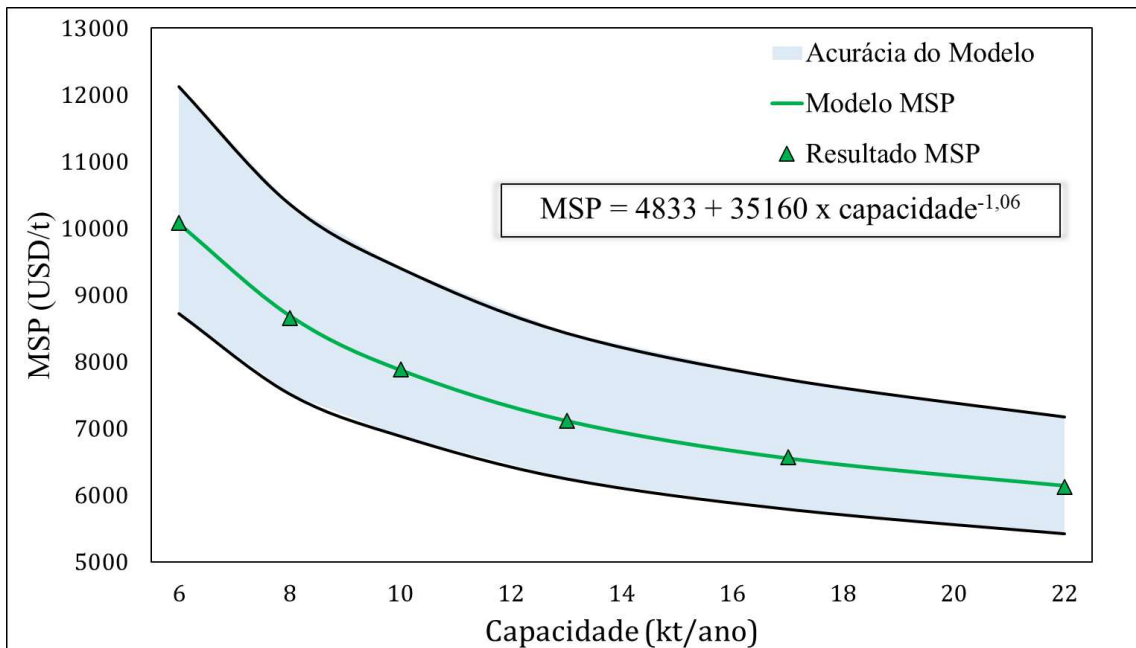
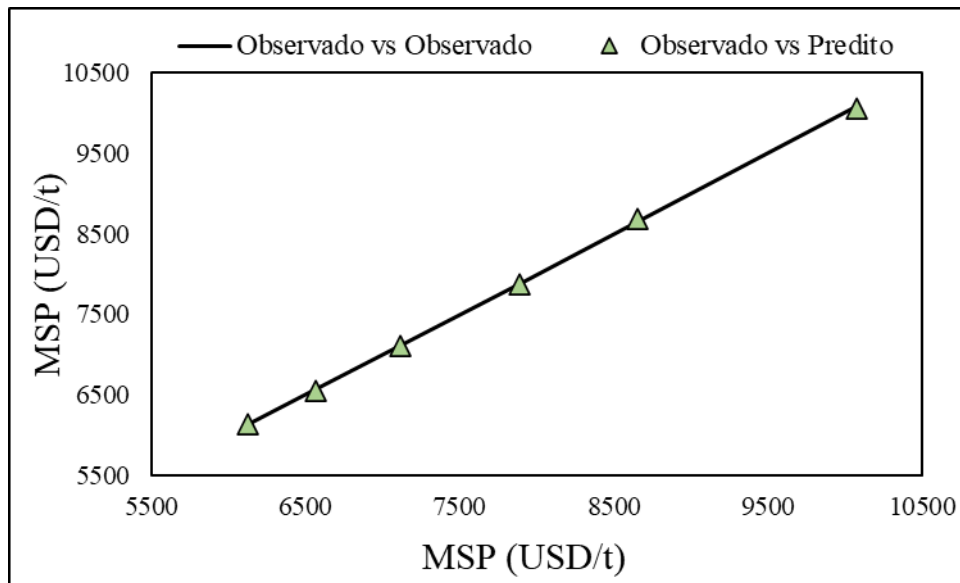


Figura 4.9 – Curva de custo do MSP para o processo de síntese de PHB.



O fator de escala do processo proposto foi encontrado como resultado da equação obtida na Figura 4.7, sendo este número igual a 0,4807. Vale ressaltar que este número é incomum se comparado a alguns fatores de escala típicos encontrados na literatura – geralmente entre 0,6 e 0,7. Caso a análise fosse feita com esses valores típicos, os resultados obtidos teriam um erro significativo, o que foi minimizado, neste trabalho, pela condução da economicidade de escala. Além disso, a reta obtida para o OPEX apresentou R^2 igual a 0,9999, indicando que o modelo linear apontado na metodologia deste trabalho possui bom ajuste aos pontos obtidos na análise. Por fim, a Figura 4.9 delimita o intervalo do preço mínimo de venda definido para todos os cenários simulados. Para esta análise, foi utilizado o recurso *solver* da ferramenta *Microsoft Excel*[®] para estimar os parâmetros do modelo proposto. O gráfico da Figura 4.10 é uma representação da relação entre os valores preditos e os resultados e pode-se concluir que houve bom ajuste em relação ao modelo apontado para o MSP. É importante ressaltar que o MSP encontrado para a maior capacidade simulada, 22,16 kta, é igual a USD 6.121/t, sendo este valor aproximadamente 53% maior do que o preço de venda para o PHB reportado na literatura. Nesse cenário, o projeto ainda não é economicamente viável no horizonte de investimento considerado.

Figura 4.10 – Comparação entre os resultados observados para o MSP e o predito pelo modelo.



Utilizando-se o valor encontrado para o fator de escala, foi realizada uma análise bruta da capacidade de produção mínima de PHB que torna o projeto economicamente viável. Esta análise possui um erro associado maior do que o das análises anteriores pois os resultados foram obtidos por meio da extrapolação de dados. Os coeficientes técnicos de matérias-primas, insumos e utilidades foram mantidos constantes e variou-se a capacidade até atingir um MSP próximo a USD 4.000/t de PHB, conforme reportado na literatura. Como resultado, foi encontrado que a capacidade produtiva mínima é igual a 116 kta, sendo o MSP obtido para este cenário igual a USD 4.004,97/t PHB. A Tabela 4.13 apresenta os principais resultados econômicos obtidos para este cenário hipotético.

Tabela 4.13 – Principais resultados econômicos obtidos para o cenário hipotético de 116 kta de PHB.

	Limite inferior	Valor	Limite superior
CAPEX (MMUSD)	413,56	516,95	672,04
CTI (MMUSD)	491,05	613,81	797,96
OPEX (MMUSD/ano)	429,03	440,29	457,17
MSP (USD/t)	3.695,37	4.004,97	4.469,38

4.4. Análise de incertezas

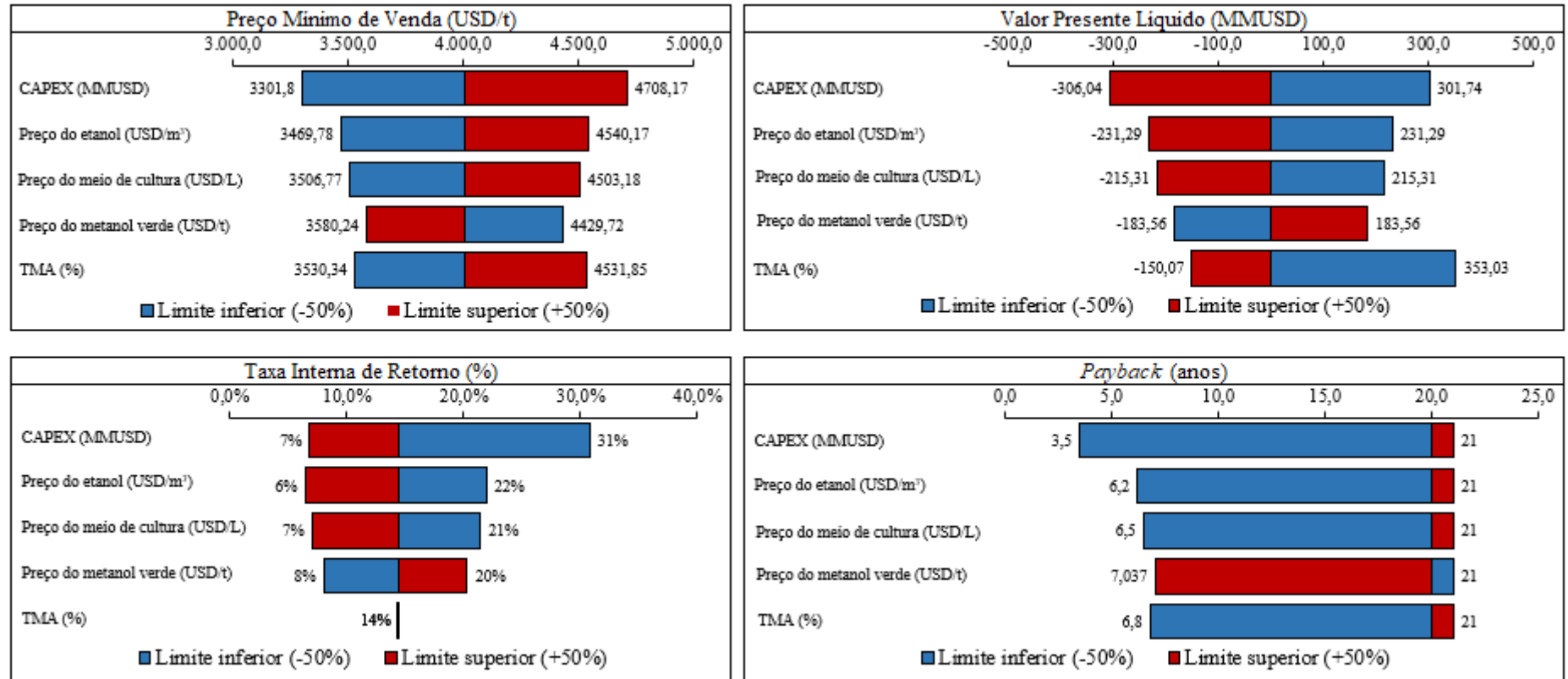
Objetivando o mapeamento dos principais gargalos do processo e dos impactos destes sobre os principais resultados econômico-financeiros, foi conduzida uma análise de incertezas a partir da variação de múltiplas variáveis. Durante a avaliação do cenário base deste trabalho, foram pontuados alguns parâmetros de maior impacto para os resultados, sendo eles: CAPEX, preço do meio de cultura, preço do etanol, preço do metanol verde e a taxa mínima de atratividade (TMA). Como *outputs* da análise, foram observados os comportamentos para: o preço mínimo de venda (MSP), a taxa interna de retorno (TIR), o valor presente líquido (VPL) e o tempo de *payback*. A análise foi conduzida na capacidade hipotética de 116 kta para se obter resultados dentro do cenário de viabilidade econômica. Os parâmetros foram variados no intervalo de -50% a +50% do valor padrão obtido com o objetivo de avaliar os impactos em um intervalo amplo. A Tabela 4.14 apresenta os valores inferior e superior utilizados para cada parâmetro da análise.

Tabela 4.14 – Valores definidos para as variáveis usadas na etapa de análise de incertezas.

Parâmetro	Valor padrão	Valor inferior (-50%)	Valor superior (+50%)
CAPEX (MMUSD)	516,95	258,48	775,43
Preço do meio de cultura (USD/t)	0,0089	0,0045	0,0134
Preço do etanol (USD/m ³)	549,55	274,78	824,33
Preço metanol verde (USD/t)	620,86	310,43	931,29
TMA (%)	14,44	7,22	21,66

A Figura 4.11 apresenta os resultados do impacto da oscilação das variáveis escolhidas sobre os indicadores financeiros. É possível visualizar que o CAPEX é o parâmetro que mais impacta os resultados de todos os indicadores financeiros avaliados. Essa correlação já era esperada visto a elevada contribuição do ROI específico na distribuição dos custos para o cálculo do MSP. Além disso, foi observado nos resultados anteriores a contribuição significativa dos custos de aquisição de etanol devido ao seu valor elevado de compra e dos custos com meio de cultura devido ao elevado volume demandado para operação da planta. A variação destes dois insumos impacta diretamente nos custos operacionais variáveis do projeto e, por isso, foi observada a sensibilidade do MSP, VPL, TIR e *payback* frente a estas oscilações. Como o preço do metanol verde é uma variável que depende do prêmio verde, foi avaliado o impacto da redução e do aumento do valor de venda deste subproduto na viabilidade econômica do projeto. A oscilação do preço do metanol verde tem influência direta na receita, sendo o

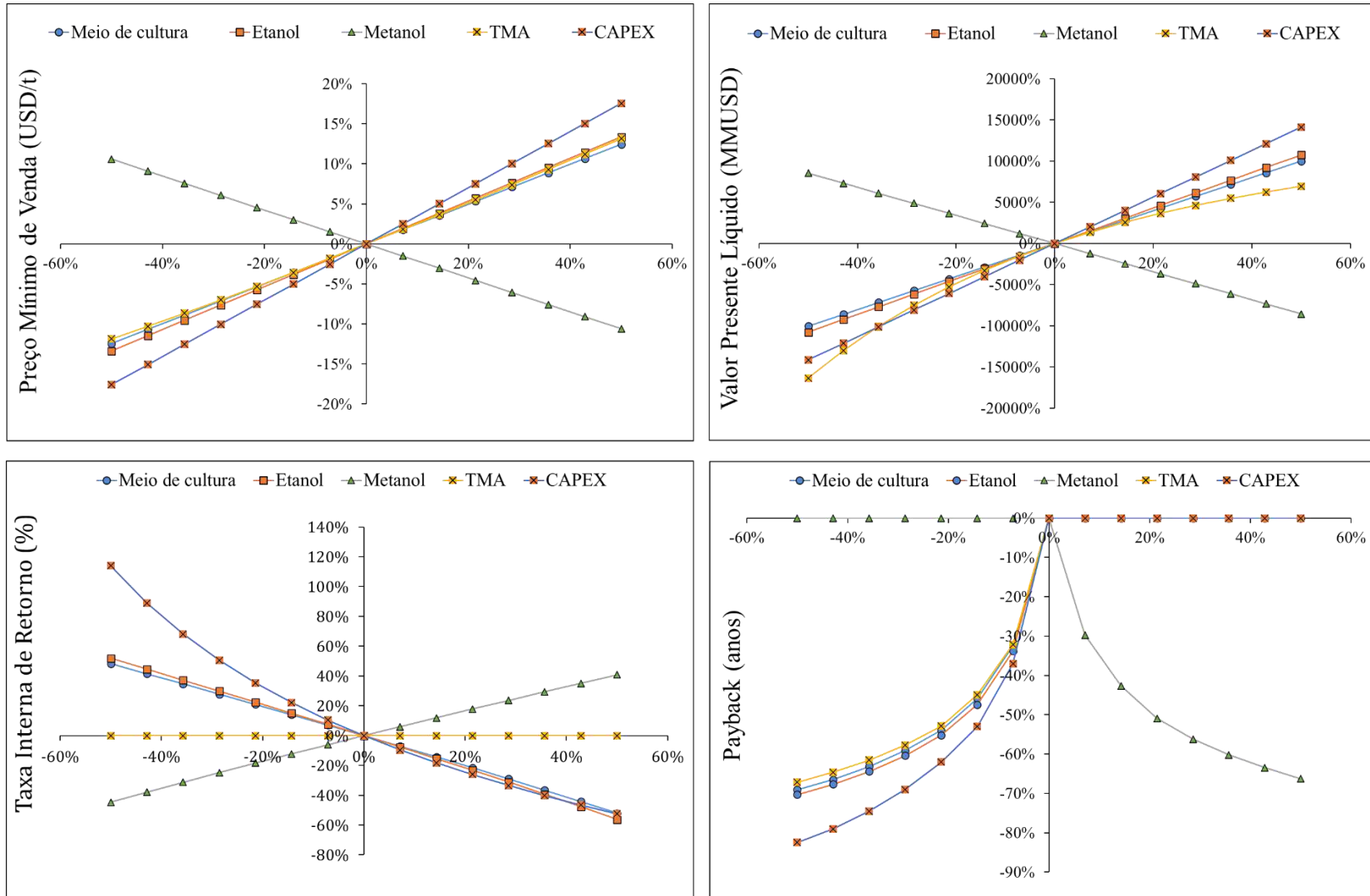
aumento em 50% do seu valor de venda responsável pela redução de cerca de 11% do MSP, por exemplo. Por fim, a variação da TMA implica na mudança da taxa mínima aceitável de retorno do investimento financeiro. Portanto, a redução da TMA gera como resposta um cenário cujos indicadores financeiros estão dentro da zona de viabilidade financeira, enquanto o aumento da TMA desloca os resultados para a região de prejuízo financeiro.

Figura 4.11 – Resultados do impacto das variáveis escolhidas nos valores de MSP, VPL, TIR e *payback*.

Uma análise complementar à análise de incertezas foi conduzida, com o objetivo de identificar a obliquidade de cada indicador frente aos parâmetros considerados. Os resultados podem ser encontrados na Figura 4.12. Para todas as variáveis, o impacto sobre o MSP possui comportamento linear, sendo a reta correspondente à variação do CAPEX aquela que possui maior coeficiente angular, ou seja, maior impacto. O comportamento observado para o VPL e para a TIR também pode ser interpretado como aproximadamente linear para todas as variáveis. É importante destacar que o comportamento da variação do preço do metanol verde é sempre oposto ao observado para as outras variáveis porque este é um componente da receita do projeto, enquanto os outros compõem os custos. Portanto, se o preço de venda do metanol aumentar, as receitas do projeto também aumentam e os indicadores financeiros caminham para a região de viabilidade econômica. Se o preço de venda do metanol diminuir, o comportamento contrário é observado. Por fim, o gráfico para o tempo de *payback* demonstra uma elevada sensibilidade dessa métrica na oscilação de todas as variáveis consideradas, visto o comportamento exponencial das curvas. Nesse resultado, cabe destacar que o horizonte de investimento é o limite superior de tempo considerado na análise e, dessa forma, tempos de *payback* superiores ao horizonte são considerados iguais a 20 anos, resultando numa variação de 0%.

Por fim, tomando como referência o mercado nacional de bioplásticos e o mercado internacional de biopolímeros do grupo dos PHAs, pode-se concluir que a capacidade de 116 kta, encontrada neste trabalho como sendo a mínima para garantir viabilidade econômica deste projeto, é irrealizável atualmente. Isso porque, como abordado anteriormente, o mercado nacional total de bioplásticos – incluindo polímeros de amido, PLAs e PHAs – registrou uma demanda de apenas 143,6 kta em 2021. Já no mercado global, a demanda registrada para o consumo dos componentes do grupo dos PHAs foi de apenas 43,6 kta em 2021. Uma planta com produção anual de 116 kta de PHB ainda é um cenário bem distante da demanda de mercado por esse insumo, porém as previsões são promissoras. Estima-se um aumento de aproximadamente 264% no consumo de plásticos biodegradáveis entre 2021 e 2026 e a demanda global de PHAs para 2026 está prevista para atingir a marca de 485,7 kta, o que destaca o grande potencial de crescimento desse mercado nos próximos anos (EUROPEAN BIOPLASTICS CONFERENCE, 2021).

Figura 4.12 – Resultados complementares da análise de incertezas para a capacidade produtiva hipotética de 116 kta.



5. CONCLUSÃO

Neste trabalho de conclusão de curso, foi criado um modelo conceitual de processo para a síntese de PHB a partir da fermentação de gás de síntese e para a produção de metanol verde como subproduto do processo. O modelo foi adaptado para a sua representação no ambiente computacional através do uso do *software Aspen Plus*[®] v.12.1. A capacidade produtiva do caso base foi definida em 6 kta, de acordo com as capacidades de plantas operantes encontradas na China e Japão, principalmente.

Com os balanços de massa e de energia, a avaliação econômica do processo foi realizada com auxílio do *software Aspen Process Economic Analyzer*[®] v.12 para o cenário base, resultando em um valor de Custo Total de Investimento igual a MMUSD 136,43, OPEX de MMUSD 37,83/ano e MSP de USD 10.077,11/t PHB. Esse valor de MSP é cerca de 2,5 vezes maior do que o preço de venda de PHB reportado na literatura – USD 4.000,00/t. Por isso, foram executadas análises complementares com o objetivo de encontrar uma região de viabilidade econômica para o projeto.

Identificou-se o impacto do aumento da escala produtiva nos resultados econômico-financeiros, simulando capacidades de 8, 10, 13, 17 e 22 kta de PHB. Partindo dos pontos obtidos para CAPEX, OPEX e MSP, foram construídas curvas de custo que demonstraram bom ajuste dos resultados em relação aos modelos apresentados para esses três parâmetros. O fator de escala para o processo descrito nesse trabalho foi de 0,4807. Por meio de uma extrapolação de dados, a capacidade de 116 kta foi encontrada como a mínima necessária para garantir a viabilidade econômica do projeto.

A análise de incertezas no cenário hipotético de 116 kta mostrou que MSP, VPL, TIR e *payback* são altamente sensíveis às variações do CAPEX, preço do etanol, preço do meio de cultura, preço do metanol verde e TMA, sendo a primeira variável a de maior impacto em todos os indicadores analisados. A capacidade de 116 kta de PHB, atualmente, é irrealizável devido à pequena demanda de mercado por esse insumo. Porém, há expectativas de aumento de 264% na demanda global de bioplásticos e o consumo de PHAs deve aumentar cerca de 10 vezes até 2026.

6. SUGESTÕES

Este trabalho foi desenvolvido com base em uma abordagem simplificada de algumas etapas do processo. Além disso, existem poucas informações na literatura a respeito do mercado de PHB. Visto isso, podem ser sugeridos alguns pontos de melhoria para aperfeiçoamento dos resultados encontrados neste documento, sendo estes:

- Metodologia mais detalhada para a etapa de propagação de inóculo, com o objetivo de aumentar a precisão dos custos de investimento e dos custos operacionais;
- Avaliação técnico-econômica do processo sem a produção de metanol verde reduzindo, assim, o CAPEX de forma considerável;
- Adoção de outras metodologias para a etapa de purificação de PHB;
- Análise do impacto da variação da conversão de PHB no biorreator sobre os resultados econômico-financeiros;
- Implementação de um modelo cinético na etapa de fermentação de gás de síntese.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDO, Sayeda M.; ALI, Gamila H. Analysis of polyhydroxybutrate and bioplastic production from microalgae. **Bulletin of the National Research Centre**, v. 43, n. 1, p. 1-4, 2019.

AL-MALAH, K. I. M. **Introducing Aspen Plus**. Aspen Plus®: Chemical Engineering Applications, 1st edition, John Wiley & Sons, 2017

ALVARENGA, Tiago Henrique de Paula *et al.* Briquette production and its contribution for the energy sustainability: A case study in Brazil. **Revista ESPACIOS**, Vol. 37, n. 13, 2016.

ALZATE, Carlos Esteban Aristizábal; TORRES, Pedro Nel Alvarado; RAMÍREZ, Andrés Felipe Vargas. Simulation of methanol production from residual biomasses in a Cu/ZnO/Al₂O₃ packed bed reactor. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 102, p. 115-124, 2022.

ANICIC, B.; TROP, P.; GORICANEC, D. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. **Energy**, v. 77, p. 279-289, 2014.

ARAUJO, Rayanne O. *et al.* Renewable energy from biomass: an overview of the Amazon region. **BioEnergy Research**, p. 1-16, 2021.

ARDILA, Yurany Camacho *et al.* Simulation of ethanol production via fermentation of the synthesis gas using aspen plus TM. **CHEMICAL ENGINEERING**, v. 37, 2014.

ARGYLE, Morris D.; BARTHOLOMEW, Calvin H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145-269, 2015.

AVEVA. Making pressure swing adsorption (PSA) technology evaluation easier and faster. 04 jun. 2020. Disponível em: <<https://www.aveva.com/en/perspectives/blog/making-pressure-swing-adsorption-psa-technology-evaluation-easier-and-faster/>>. Acesso em: 04 fev. 2023

AZAD, Abul Kalam *et al.* Modeling and simulation of heat and mass flow by ASPEN HYSYS for petroleum refining process in field application. In: **Thermofluid Modeling for Energy Efficiency Applications**. Academic Press, p. 227-257, 2016.

BALAT, Mustafa. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 15, p. 4013-4029, 2008.

BASU, Prabir. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory**. Academic press, 2018.

BAUMANN, Clayton T. Cost-to-Capacity Method: Applications and Considerations. **The M&Ts Journal**, v. 30, n. 1, 2014.

BAYON-VICENTE, Guillaume; WATTIEZ, Ruddy; LEROY, Baptiste. Global proteomic analysis reveals high light intensity adaptation strategies and polyhydroxyalkanoate production in *Rhodospirillum rubrum* cultivated with acetate as carbon source. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, p. 464, 2020.

BENEVENUTI, Carolina *et al.* Residual Gas for Ethanol Production by *Clostridium carboxidivorans* in a Dual Impeller Stirred Tank Bioreactor (STBR). **Fermentation**, v. 7, n. 3, p. 199, 2021.

BENTS, Scott C. **A techno-economic analysis of syngas fermentation for the production of hydrogen and polyhydroxyalkanoate**. Iowa State University, 2007.

BES, Káren *et al.* Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2nd generation ethanol production. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 55-60, 2019.

BIOMASS CHP CATALOG. Biomass combined heat and power catalog of technologies. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/biomass_combined_heat_and_power_catalog_of_technologies_v.1.1.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2023.

BONECHI, C. *et al.* Biomass: an overview. **Bioenergy systems for the future**, p. 3-42, 2017.

BRYNOLF, Selma *et al.* Electrofuels for the transport sector: A review of production costs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1887-1905, 2018.

CARPINE, Roberta *et al.* Industrial production of poly- β -hydroxybutyrate from CO₂: can cyanobacteria meet this challenge? **Processes**, v. 8, n. 3, p. 323, 2020.

CAVAZZA, Christine *et al.* Proteomic analysis of *Rhodospirillum rubrum* after carbon monoxide exposure reveals an important effect on metallic cofactor biosynthesis. **Journal of Proteomics**, v. 250, p. 104389, 2022.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Thermodynamics: An Engineering Approach**, 8 ed., New York: McGraw-Hill Education, 2015.

CEPEA ESALQ USP. Etanol. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

CERONE, Nadia; ZIMBARDI, Francesco. Effects of oxygen and steam equivalence ratios on updraft gasification of biomass. **Energies**, v. 14, n. 9, p. 2675, 2021.

CHEMANALYST. Chemical Price Trend. Disponível em: <<https://www.chemanalyst.com/>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

COUPER, James Riley. **Process engineering economics**. CRC press, 2003.

DIMIAN, Alexandre C.; BILDEA, Costin S.; KISS, Anton A. Introduction in process simulation. In: **Computer Aided Chemical Engineering**. Elsevier, p. 35-71, 2014.

DINCER, Ibrahim; ABU-RAYASH, Azzam. Chapter 5-Community energy systems. **Energy Sustainability**, p. 101-118, 2020.

DINCER, Ibrahim.; ERDEMIR, Dogan. Energy management in buildings. **Heat Storage Systems for Buildings**, chapter 3, p. 91-113, 2021.

DOELLE, H. W. Photosynthesis and photometabolism. **Bacterial Metabolism**, p. 46-88, 1969.

DONG, Zhaolin; SUN, Xuenan. A new method of recovering polyhydroxyalkanoate from *Azotobacter chroococcum*. **Chinese Science Bulletin**, v. 45, p. 252-256, 2000.

ECHEMI. Chemicals Market Price & Insight. Disponível em: <<https://www.echemi.com>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

EMBRAPA. **Biorrefinarias**. 2011. Disponível em: <11nq.com/F3EpM>. Acesso em: 09 mar. 2023.

EMERGEN RESEARCH. Green methanol market size, share, trends by feedstock. Mar. 2022. Disponível em: <<https://encr.pw/akOjv>>. Acesso em: 04 mar. 2023.

ESCOBAR, Herton. IPCC: se nada for feito, o colapso climático é iminente. **Jornal da USP**, 09 ago. 2021. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/atualidades/ipcc-se-nada-for-feito-colapso-climatico-e-iminente/>>. Acesso em: 10 fev. 2023.

EUROPEAN BIOPLASTICS CONFERENCE. Bioplastics Market Development Update 2021. Nov. 2021. Disponível em: <www.european-bioplastics.org>. Acesso em: 02 mai. 2023.

EVANS, G.; SMITH, C. Biomass do Liquids Technology. **Comprehensive Renewable Energy**, n. 5, p. 155-204, 2012.

FAROOQUI, Azharuddin *et al.* Solar fuels via two-step thermochemical redox cycles. **Advances in Greener Energy Technologies**, p. 31-84, 2020.

FELFLI, Felix Fonseca *et al.* Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 236-242, 2011.

FOIT, Severin *et al.* Direct Solid Oxide Electrolysis of Carbon Dioxide: Analysis of Performance and Processes. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1390, 2020.

FRAZAO, Claudio JR; WALTHER, Thomas. Syngas and methanol-based biorefinery concepts. **Chemie ingenieur technik**, v. 92, n. 11, p. 1680-1699, 2020.

FREITAS, Carlos Felipe Santos de. Biocombustíveis avançados de cana: oportunidades, limites e características de uma indústria emergente. Dissertação (Pós-Graduação) – Curso de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

GTW Handbook. **Gas Turbine World**. 33v, Pequot Publishing, 2018.

GEST, Howard. A serendipic legacy: Erwin Esmarch's isolation of the first photosynthetic bacterium in pure culture. **Photosynthesis Research**, v. 46, p. 473-478, 1995.

GLOBALDATA. Tamanho do mercado de bioplásticos no Brasil, segmentação por categoria e geografia, cenário competitivo e previsão, 2017-2026. 31 ago. 2022. Disponível em: <encr.pw/WNUMq>. Acesso em: 15 abr. 2023.

GLOBE NEWSWIRE. Renewable Natural Gas Market and Syngas Market Size, Share 2023 | Sales & Revenue, Growth Factors, Latest Technology, Business Strategy, Regional Outlook, Key Opportunity, and Challenges. **Extrapolate**, Dubai, fev. 2023. Disponível em: <encr.pw/QBR6K>. Acesso em: 06 março 2023.

GRAMATIKOV, Plamen. Biomass energy utilization – ecological and economic aspects. **Faculty of Mathematics & Natural Science**, Department of Physics, South-Western University “Neofit Rilsky”, Bulgaria, 2009.

GRANDE, Carlos A. Advances in pressure swing adsorption for gas separation. **International Scholarly Research Notices**, v. 2012, 2012.

HARROLD JR, John W. *et al.* Functional interfacing of Rhodospirillum rubrum chromatophores to a conducting support for capture and conversion of solar energy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 38, p. 11249-11259, 2013.

HAUCH, Anne *et al.* Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. **Science**, v. 370, n. 6513, p. 6118, 2020.

HEBENSTREIT, Babette *et al.* Efficiency optimization of biomass boilers by a combined condensation-heat pump-system. **Proceedings of ECOS**, p. 1465-1477, 2011.

HYJACK. Sizing and costing. Disponível em: <www.hyjack.tech>. Acesso em: 05 abr. 2023.

INEEP. Há espaço para impulsionar o mercado brasileiro de energias renováveis. **Carta Capital**, 02 jan. 2023. Disponível em: <<https://www.cartacapital.com.br/opiniaoha-espaco-para-impulsionar-o-mercado-brasileiro-de-energias-renovaveis/>>. Acesso em: 06 fev. 2023.

INTRATEC SOLUTIONS. Disponível em: <<https://www.intratec.us>>. Acesso em: 31 mar. 2023.

IPCC. Climate change 2021 the physical science basis. Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2021.

IPEADATA. Disponível em: <<http://www.ipeadata.gov.br>>. Acesso em: 31 mar. 2023.

IRIBARREN, Diego *et al.* Social life cycle assessment of green methanol and benchmarking against conventional fossil methanol. **Science of The Total Environment**, v. 824, p. 153840, 2022.

JADHAV, K. *et al.* Parameters affecting efficiency for nitrogen gas generation by pressure swing adsorption (PSA). **International Research Journal of Modernization in Engineering Technology and Science**, 2582-5208, 2022.

KAMAL, I. M. Aspen Plus®: Chemical Engineering Applications. **John Wiley & Sons**, 1st edition, chapter 1, p. 1 – 47, 2017.

KARAMEROU, Eleni E. *et al.* Using techno-economic modelling to determine the minimum cost possible for a microbial palm oil substitute. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, p. 1-19, 2021.

KERBY, R. L.; LUDDEN, P. W.; ROBERTS, G. P. Carbon monoxide-dependent growth of *Rhodospirillum rubrum*. **Journal of bacteriology**, v. 177, n. 8, p. 2241-2244, 1995.

KOVALCIK, Adriana *et al.* Polyhydroxyalkanoates: their importance and future. **BioResources**, v. 14, n. 2, p. 2468-2471, 2019.

KHONDE, Ruta; HEDAOO, Shubham; DESHMUKH, Samir. Prediction of product gas composition from biomass gasification by the method of Gibbs free energy minimization. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 43, n. 3, p. 371-380, 2021.

KISLANSKY, Simão Brito. **Maximização da Eficiência do Ciclo Combinado de Unidade Termoelétrica Através da Modelagem e Simulação Computacional**. 2017. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

KRARTI, Moncef. Integrated design of communities. **Optimal design and retrofit of energy efficient buildings, communities, and urban centers**, p. 385-470, 2018.

KUMARI, Geeta; KARMEE, Sanjib Kumar. Thermochemical routes applying biomass: a critical assessment. In: **Handbook of Biofuels**. Academic Press, 2022. p. 435-451.

KWON, S. *et al.* CO₂ sorption. **Coal gasification and its applications**, p. 293-339, 2011.

LIAN, Zheng *et al.* Hydrogen production by fluidized bed reactors: a quantitative perspective using the supervised machine learning approach. **J**, v. 4, n. 3, p. 266-287, 2021.

LITVINENKO, Vladimir *et al.* Syngas Utilization Technologies. **Syngas Production: Status and Potential for Implementation in Russian Industry**, p. 23-46, 2018.

LIU, Shijie *et al.* Sustainable Reactors for Biomass Conversion Using Pyrolysis and Fermentation. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, pages 541-552, 2017.

LUBERTI, Mauro *et al.* Design of a H₂ PSA for cogeneration of ultrapure hydrogen and power at an advanced integrated gasification combined cycle with pre-combustion capture. **Adsorption**, v. 20, p. 511-524, 2014.

LUK, Ho Ting *et al.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p. 1358-1426, 2017.

MA, Yannan *et al.* Parallel computation method for solving large scale equation-oriented models. In: **Computer aided chemical engineering**. Elsevier, p. 239-244, 2015.

MARTIN, Abigail. A step forward for “green” methanol and its potential to deliver GHG reductions in maritime shipping. ICCT, 01 set. 2021. Disponível em: <<https://theicct.org/a-step-forward-for-green-methanol-and-its-potential-to-deliver-deep-ghg-reductions-in-maritime-shipping%E2%80%AF/>>. Acesso em: 30 abr. 2023.

MAZUMDER, B. Coal conversion processes. **Coal Science and Engineering**, chapter 6, p. 145 – 333, 2012.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MENG, Fanbin; MENG, Jun; ZHANG, Dalei. Influence of higher equivalence ratio on the biomass oxygen gasification in a pilot scale fixed bed gasifier. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, p. 053101, 2018.

MILLER, Joseph. The combined cycle and variations that use HRSGs. In: **Heat recovery steam generator technology**. Woodhead Publishing, p. 17-43, 2017.

MIRANDA, Júlio Cesar de Carvalho *et al.* Process design and evaluation of syngas-to-ethanol conversion plants. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122078, 2020.

MIVECHIAN, Ali; PAKIZEH, Majid. Hydrogen recovery from Tehran refinery off-gas using pressure swing adsorption, gas absorption and membrane separation technologies: Simulation and economic evaluation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 937-948, 2013.

MOLINO, Antonio; CHIANESE, Simeone; MUSMARRA, Dino. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10-25, 2016.

MONGILI, Beatrice; FINO, Debora. Carbon monoxide fermentation to bioplastic: the effect of substrate adaptation on *Rhodospirillum rubrum*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, p. 705-714, 2021.

MORI, Shinsuke *et al.* Direct synthesis of carbon nanotubes from only CO₂ by a hybrid reactor of dielectric barrier discharge and solid oxide electrolyser cell. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 36, p. 231-239, 2016.

MUDLIAR, S. N. *et al.* Techno-economic evaluation of PHB production from activated sludge. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 10, p. 255-262, 2008.

MÝRDAL, Jón Steinar Garðarsson *et al.* Predicting the price of solid oxide electrolyzers (SOECs). **Technical University of Denmark**, 2016.

NAGRALE, P. Polyhydroxybutyrate Market Research Report. **Market Research Future**, 2019. Disponível em: <encr.pw/7Ja40>. Acesso em: 20 mar. 2023.

NARANCIC, Tanja *et al.* Understanding the physiological roles of polyhydroxybutyrate (PHB) in *Rhodospirillum rubrum* S1 under aerobic chemoheterotrophic conditions. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 100, p. 8901-8912, 2016.

NAVARRO-JAÉN, Sara *et al.* Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol. **Nature Reviews Chemistry**, v. 5, n. 8, p. 564-579, 2021.

NIKOO, Mehrdokht B.; MAHINPEY, Nader. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.

NINA, Lopez; GAGARIN, Luis. **Catalytic conversion of syngas to ethanol and higher alcohols over Rh and Cu based catalysts**. 2017. Tese de Doutorado. KTH Royal Institute of Technology.

NYÁRI, Judit *et al.* Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant. **Journal of CO2 utilization**, v. 39, p. 101166, 2020.

OTT, Jörg *et al.* Methanol. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, 2012.

PALMER, Jason *et al.* Great Britain's housing energy fact file 2011. **Report, Department of Energy and Climate Change, UK**, 2011.

PAVAN, Felipe A. *et al.* Economic analysis of polyhydroxybutyrate production by *Cupriavidus necator* using different routes for product recovery. **Biochemical engineering journal**, v. 146, p. 97-104, 2019.

REMESAL, Severiano Fidencio Remesal *et al.* Comparison of energy potential of the eucalyptus globulus and the eucalyptus nitens. 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical Engineer's Handbook**, 7^a ed., New York: McGraw Hill Book Co., 1999.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

PRICE, Shawn *et al.* Techno-economic analysis of cyanobacterial PHB bioplastic production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107502, 2022.

PROCUREMENT RESOURCE. Sodium hypochlorite price trend and forecast. Disponível em: < <https://www.procurementresource.com/resource-center/sodium-hypochlorite-price-trends>>. Acesso em: 04 abr. 2023.

QUITETE, Cristina PB; SOUZA, Mariana MVM. Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. **Química Nova**, v. 37, p. 689-698, 2014.

RAFATI, Mohammad *et al.* Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. **Energy conversion and management**, v. 133, p. 153-166, 2017.

RAMIREZ, J. J.; MARTINEZ, J. D.; PETRO, S. L. Basic design of a fluidized bed gasifier for rice husk on a pilot scale. **Latin American applied research**, v. 37, n. 4, p. 299-306, 2007.

RANGEL, Jesús *et al.* Hydrothermal treatment of eucalyptus sawdust for a forest biorefinery. **Cellul. Chem. Technol**, v. 50, n. 5-6, p. 521-528, 2016.

REVELLES, Olga *et al.* Carbon roadmap from syngas to polyhydroxyalkanoates in *Rhodospirillum rubrum*. **Environmental microbiology**, v. 18, n. 2, p. 708-720, 2016.

ROCHA, Bárbara Bressen; IOCCA, Victor Hugo. Análise comparativa dos aspectos ambientais e econômicos entre sistemas fotovoltaicos e termelétricas a carvão. Trabalho de Graduação – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2009.

ROSEN, Edward M.; PAULS, Allen C. Computer aided chemical process design: the FLOWTRAN system. **Computers & Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 11-21, 1977.

ROSHA, Pali *et al.* Recent advances in biogas upgrading to value added products: A review. **international journal of hydrogen energy**, v. 46, n. 41, p. 21318-21337, 2021.

SADHUKHAN, J.; NG, K. S.; HERNANDEZ, E. M. **Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis**. 1st ed. John Wiley & Sons, p. 680, 2014.

SALARIO. **Cargos e salários**. Disponível em: <www.salario.com.br>. Acesso em: 15 abr. 2023.

SAMIMI, Fereshteh; KARIMIPOURFARD, Dornaz; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Green methanol synthesis process from carbon dioxide via reverse water gas shift reaction in a membrane reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, p. 44-67, 2018.

SANTOS, Filipe Nepomuceno Bicalho *et al.* Análise comparativa dos custos operacionais de 44 estações de tratamento de esgoto na região sudeste do Brasil. Dissertação (Pós-Graduação) – Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

SEEG. **Emissões totais**, 2020. Disponível em: <https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission>. Acesso em: 02 abril 2023.

SEGURA, Paloma Cabecas *et al.* Effects of mixing volatile fatty acids as carbon sources on *Rhodospirillum rubrum* carbon metabolism and redox balance mechanisms. **Microorganisms**, v. 9, n. 9, p. 1996, 2021.

SEIDER, Warren D.; WIDAGDO, Soemantri. Teaching chemical engineering product design. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 472-475, 2012.

SIKAWAR, Vineet Singh; ZHAO, Ming. Biomass Gasification. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, p. 205 – 216, 2017.

SILVA, Gustavo Brêtas Fernandes. Desenvolvimento de modelos reduzidos para auxiliar na tomada de decisão estratégica de investimento em termoeletricas de ciclo combinado a partir de gás natural. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022.

SIMET, ANNA. Sawdust strategies. Biomass Magazine, 05 fev. 2021. Disponível em: <<https://biomassmagazine.com/articles/17694/sawdust-strategies>>. Acesso em: 30 mar. 2023

SMITH, R. L.; WEST, T. P.; GIBBONS, W. R. *Rhodospirillum rubrum*: utilization of condensed corn solubles for poly-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) production. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, n. 5, p. 1488-1494, 2008.

SOARES, G. Brasil aumentou em 9,5% emissões de gases do efeito estufa. **PODER360**, 28 out. 2021. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/brasil/brasil-aumentou-em-95-emissoes-de-gases-do-efeito-estufa/>>. Acesso em: 02 abril 2023.

SOUZA, T. Brasil aposta em futuro promissor para bioplástico. **ANBA**, 11 fev. 2022. Disponível em: <l1nq.com/XQ47v>. Acesso em: 15 abril 2023.

SPEIGHT, James G. Production of syngas, synfuel, bio-oils, and biogas from coal, biomass, and opportunity fuels. In: **Fuel Flexible Energy Generation**. Woodhead Publishing, 2016. p. 145-174.

SRLCHEM. Disponível em: < <https://www.srlchem.com/>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

TECHNAVIO. Biorefinery Market to grow at a CAGR of 11,56% by 2026 | Driven by Increasing Demand for Sustainable Energy Resources. **Cision PR Newswire**, 18 abril 2022. Disponível em: <[11nq.com/EelhV](https://www.technavio.com/EelhV)>. Acesso em: 06 março 2023.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 1st ed. Elsevier, 1303 p., 2008.

TRACY, Musasa Kayiba. Simulation of carbon-monoxide rich syngas through gasification and co-gasification of biomass. 2022.

TURTON, R. *et al.* **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. New Jersey: Pearson Education, Inc., 2018.

ULRICH, G.D. **A guide to chemical engineering process design and economics**. New York: Wiley. 472 p., 1984.

VALLE-RIESTRA, J. Frank. Project evaluation in the chemical process industries. **Chemical Engineering Education**, v. 17, n. 4, p. 162-165, 1983.

VEES, Charlotte Anne; NEUENDORF, Christian Simon; PFLÜGL, Stefan. Towards continuous industrial bioprocessing with solventogenic and acetogenic clostridia: challenges, progress and perspectives. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology: Official Journal of the Society for Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 47, n. 9-10, p. 753-787, 2020.

WALTER, Karin M. *et al.* Continuous production of higher alcohols from synthesis gas and ethanol using Cs-modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 585, p. 117150, 2019.

WIESBERG, Igor Lapenda *et al.* Bioenergy production from sugarcane bagasse with carbon capture and storage: Surrogate models for techno-economic decisions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111486, 2021.

XU, Haoran *et al.* Low carbon fuel production from combined solid oxide CO₂ co-electrolysis and Fischer-Tropsch synthesis system: A modelling study. **Applied Energy**, v. 242, p. 911-918, 2019.

YOUNESI, Habibollah *et al.* Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium: *Rhodospirillum rubrum*. **Bioresource technology**, v. 99, n. 7, p. 2612-2619, 2008.

ZHANG, Hanfei *et al.* Techno-economic comparison of green ammonia production processes. **Applied Energy**, v. 259, p. 114135, 2020.

ZHENG, Yun *et al.* A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p. 1427-1463, 2017.

ZHU, Y.; FREY, H. C. Integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant design and technology. In: **Advanced power plant materials, design and technology**. Woodhead Publishing, 2010. p. 54-88.

Apêndice A

Neste apêndice, são apresentadas as tabelas contendo todos os equipamentos necessários para o funcionamento da planta, as *tags* adotadas para facilitar a identificação, os blocos utilizados no Aspen Plus como estratégia de representação dos equipamentos reais e a função de cada um destes. Cada tabela representa uma hierarquia, conforme abordagem apresentada no tópico 3.2. As válvulas, misturadores e separadores de correntes não foram inseridos nesta abordagem.

Tabela A.1 – Descrição dos blocos usados para a etapa de gaseificação da biomassa.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
Gaseificação de biomassa (A-100)			
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Aquecer a biomassa até a temperatura de secagem.
	DR-101	<i>Sep</i>	Remover parte da umidade da biomassa.
Gaseificador	G-101	<i>RGibbs</i>	Promover as reações das etapas de pirólise, oxidação e redução.
	G-102	<i>Sep</i>	Separar sólidos residuais da corrente gasosa gerada.
Trocador de calor	E-102	<i>HeatX</i>	Promover a troca térmica entre a corrente gasosa que sai do gaseificador e uma corrente de água de resfriamento.
Trocador de calor	E-103	<i>Heater</i>	Resfriar os sólidos recolhidos no fundo do gaseificador.

Tabela A.2 – Descrição dos blocos usados para a etapa de cogeração.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
Cogeração (A-200)			
Caldeira	A-201.R-101	<i>Rstoic</i>	Promover a reação de combustão completa da biomassa.
	A-201.SEP-101	<i>Sep</i>	Separar os resíduos sólidos da corrente de gás formada.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
	A-201.E-101		Promover troca térmica entre a mistura gasosa formada e a água de alimentação da caldeira até formação de vapor de alta pressão.
	A-201.E-102	<i>HeatX</i>	
	A-201.E-103	<i>Heater</i>	
	A-201.E-104		
	A-201.E-105		
Turbina de contrapressão	A-202.T-101	<i>Compr</i>	Expandir o vapor de água até a pressão do vapor de baixa.
Trocador de calor	A-202.E-101	<i>Heater</i>	Condensar a corrente de vapor indireto que sai da turbina a gás.
Turbina de condensação	A-202.T-102	<i>Compr</i>	Expandir o vapor até 0,1 bar para geração de trabalho.
Trocador de calor	A-202.E-102	<i>Heater</i>	Condensar a corrente de vapor que sai da turbina de contrapressão.
Bomba	A-202.P-101	<i>Pump</i>	Ajustar a pressão da corrente de condensado para a pressão de operação do desaerador.
Bomba	A-202.P-102	<i>Pump</i>	Ajustar a pressão da corrente de água de <i>make-up</i> para a pressão de operação do desaerador.
Bomba	A-202.P-103	<i>Pump</i>	Aumentar a pressão da corrente de água para a troca térmica com a corrente de saída do gaseificador.

Tabela A.3 – Descrição dos blocos usados para a etapa de fermentação de gás de síntese.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
<i>Fermentação de gás de síntese (A-300)</i>			
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente gasosa da saída da cogeração para entrada no biorreator.
Vaso de <i>knockout</i>	V-101	<i>Flash2</i>	Separar os gases e a água líquida.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
Bomba	P-101	<i>Pump</i>	Bombear o meio de cultivo de <i>R. rubrum</i> para o interior do biorreator.
Biorreator	R-101	<i>Rstoic</i>	Conduzir a reação de fermentação do gás de síntese por <i>R. rubrum</i>
Vaso de processo	V-102	<i>Flash2</i>	Separar a fração gasosa e a fração líquida da corrente de saída do biorreator.

Tabela A.4 – Descrição dos blocos usados para a etapa de fermentação de gás de síntese.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
Purificação de PHB (A-400)			
Centrífuga	CG-101	<i>Sep</i>	Separar células e meio de cultura residual.
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Aumentar a temperatura da corrente de células.
Trocador de calor	E-102	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente de células para facilitar o rompimento da parede celular.
Secador	DR-101	<i>Sep</i>	Secagem da corrente de células pré-tratada termicamente.
Bomba	P-101	<i>Pump</i>	Bombear a solução de dodecil sulfato de sódio.
Vaso de processo	V-101	<i>Mixer</i>	Misturar corrente de células e solução de SDS.
Bomba	P-102	<i>Pump</i>	Bombear solução de hipoclorito de sódio.
Vaso de processo	V-102	<i>Mixer</i>	Misturar a corrente de células tratada com SDS e hipoclorito de sódio.
Bomba	P-103	<i>Pump</i>	Bombear corrente de água.
Vaso de processo	V-103	<i>Mixer</i>	Adicionar água à mistura de saída do V-102 para interromper ação do NaClO.
<i>Spray dryer</i>	SD-101	<i>Sep</i>	Secar os grãos de PHB puros.

Tabela A.5 – Descrição dos blocos usados para a etapa de PSA.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
<i>Pressure Swing Adsorption (A-500)</i>			
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Ajustar a temperatura para entrada no compressor.
Compressor	K-101	<i>Compr</i>	Aumentar a pressão da corrente gasosa em uma razão igual a 3.
Trocador de calor	E-102 E-103	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente de saída do compressor.
Vaso de <i>knockout</i>	V-101 V-102	<i>Flash2</i>	Separar a corrente gasosa e a fração de água condensada.
Compressor	K-102	<i>Compr</i>	Ajustar a pressão da corrente gasosa até a pressão de operação da PSA.
PSA	PSA	<i>Sep</i>	Separar H ₂ com elevada pureza da mistura gasosa de entrada.

Tabela A.6 – Descrição dos blocos usados para representação do módulo SOEC.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
<i>Solid Oxide Electrolysis Cell (A-600)</i>			
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Aquecer a corrente contendo CO ₂ até a temperatura de operação do SOEC.
Bomba	P-101	<i>Pump</i>	Bombear a água para o interior do módulo SOEC.
SOEC	SOEC1 SOEC2	<i>Rstoic</i> <i>Sep</i>	Conduzir a reação da eletrólise do CO ₂ e água. Separar os produtos do SOEC.
Trocador de calor	E-102	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente de O ₂ produzido.

Tabela A.7 – Descrição dos blocos usados para a etapa de compressão do gás de síntese.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
<i>Compressão de gases (A-700)</i>			
Trocadores de calor	E-101	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente gasosa até 40 °C.
	E-102		
	E-103		
	E-104		
	E-105		
Compressores	K-101	<i>Compr</i>	Comprimir os gases até a pressão de operação do reator de metanol.
	K-102		
	K-103		
	K-104		
Vasos de <i>knockout</i>	V-101	<i>Flash2</i>	Separar a corrente gasosa e a fração de água condensada.
	V-102		
	V-103		
	V-104		
	V-105		

Tabela A.8 – Descrição dos blocos usados para a etapa de síntese e purificação de metanol.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
<i>Síntese e purificação de metanol (A-800)</i>			
Trocador de calor	E-101	<i>Heater</i>	Aquecer a corrente gasosa comprimida até a temperatura de operação do reator de síntese de metanol.
Reator de síntese de metanol	R-101	<i>Rstoic</i>	Conduzir as reações de hidrogenação de CO e CO ₂ para síntese de metanol.
Trocador de calor	E-102	<i>Heater</i>	Resfriar a corrente de saída do reator de síntese de metanol.
Vaso de <i>knockout</i>	V-101	<i>Flash2</i>	Separar a corrente de gases não-reagidos e a corrente líquida contendo água e metanol.

Equipamento	Tag	Bloco do Aspen Plus®	Função
Bomba	P-101	<i>Pump</i>	Aumentar a pressão da corrente líquida da saída do reator para entrada na coluna.
Coluna de destilação	C-101	<i>RadFrac</i>	Purificar o metanol para obtenção do produto.
Trocadores de calor	E-103 E-104	<i>Heater</i>	Resfriar as correntes de saída da coluna de destilação.

Apêndice B

A partir da descrição de todos os equipamentos utilizados no ambiente de simulação, esta seção se dedica à apresentação dos fluxogramas de simulação construídos no *software Aspen Plus[®] v.12.1*. A simulação foi dividida em diferentes hierarquias e, portanto, será apresentado o processo geral na Figura B.1 e cada hierarquia, de forma individual, nas figuras seguintes.

Figura B.1 – Visão geral do fluxograma de simulação construído para o processo de síntese de PHB.

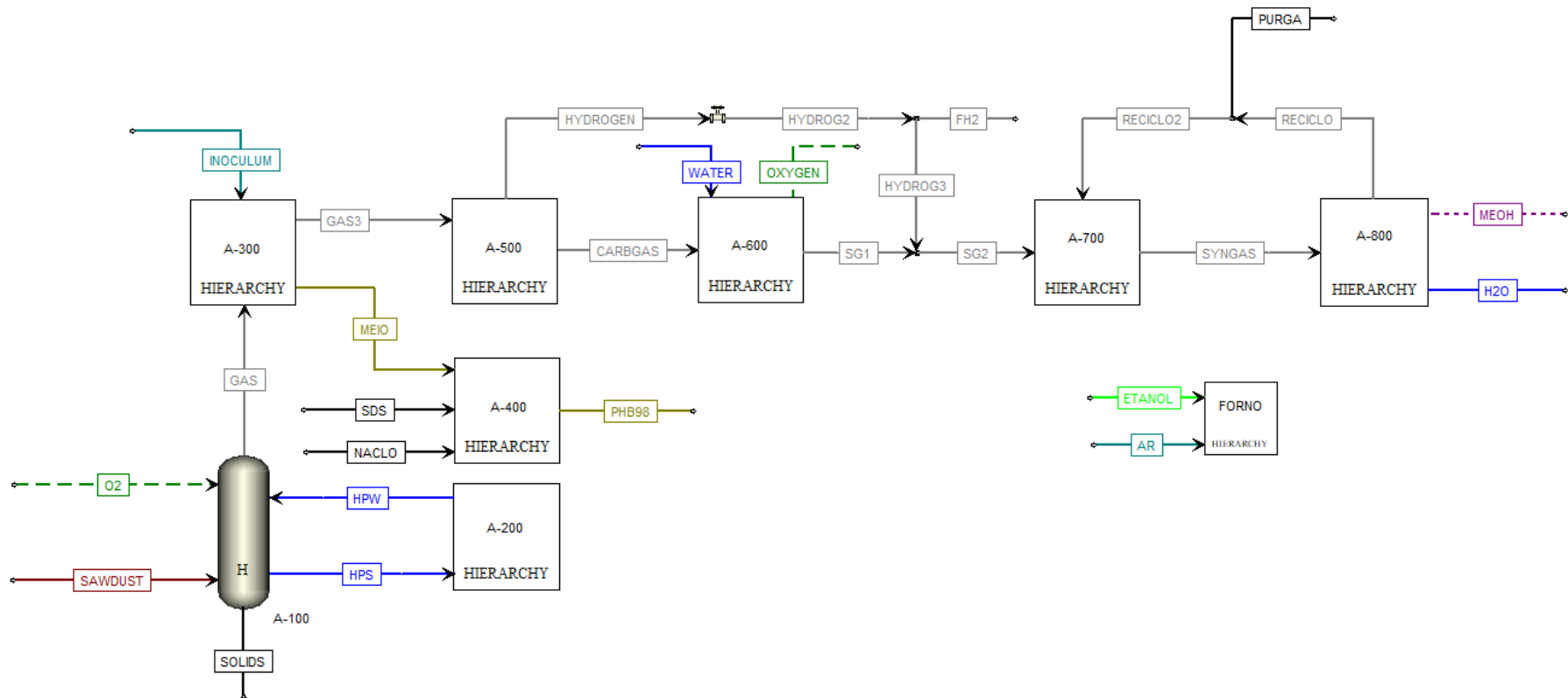


Figura B.2 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de gaseificação da biomassa (A-100).

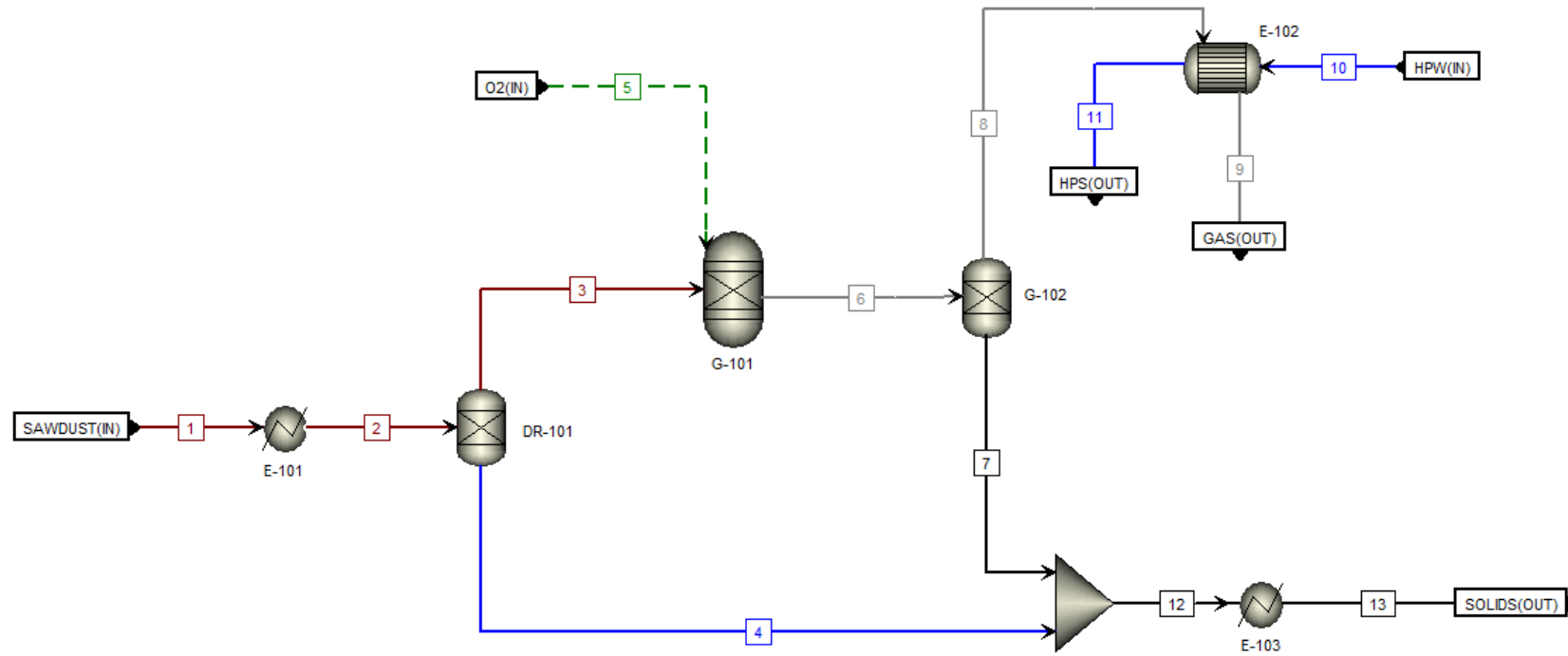


Figura B.3 – Hierarquias construídas dentro da unidade de cogeração (A-200).

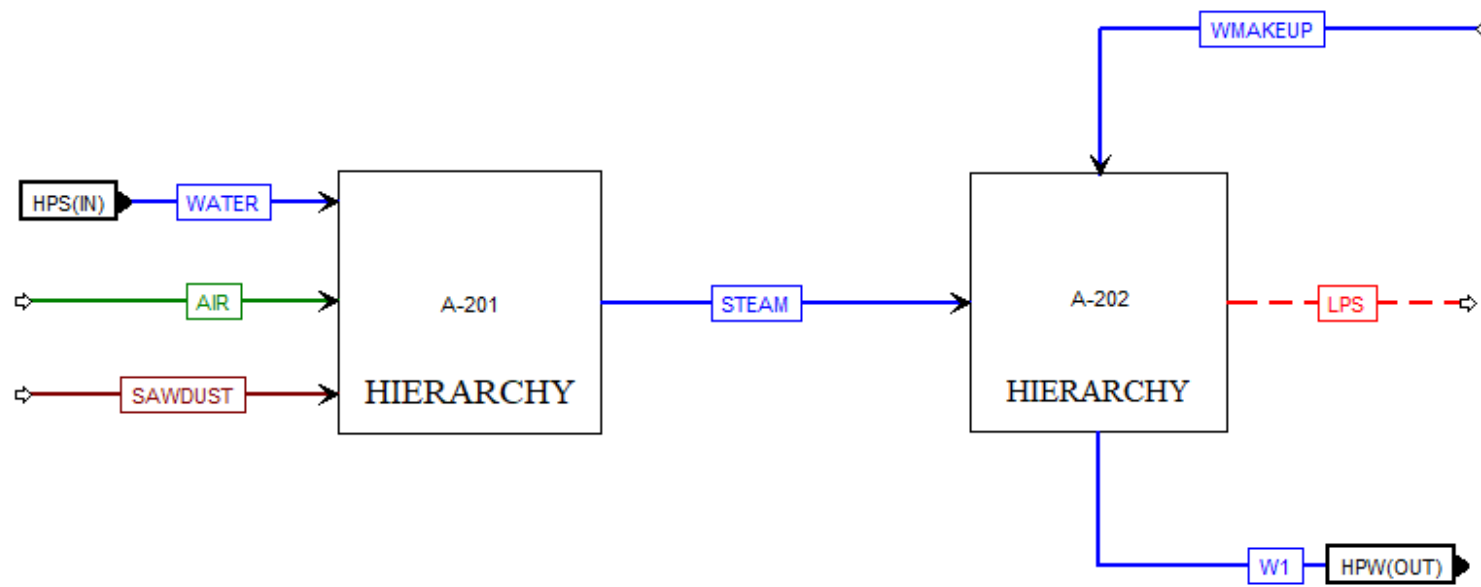


Figura B.4 – Fluxograma de simulação construído para a caldeira de biomassa (A-200.A-201).

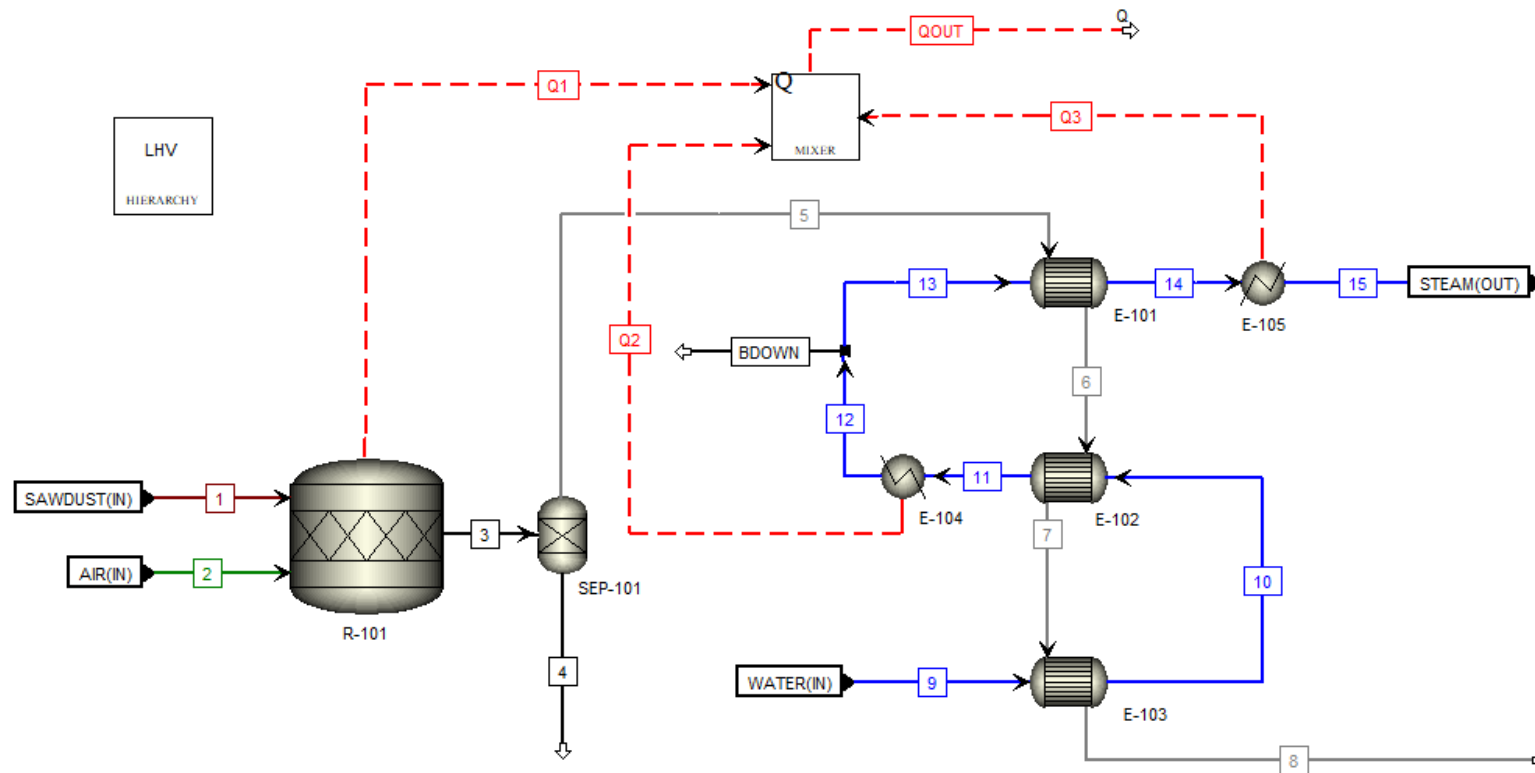


Figura B.5 – Fluxograma de simulação construído para a casa de força (A-200.A-202).

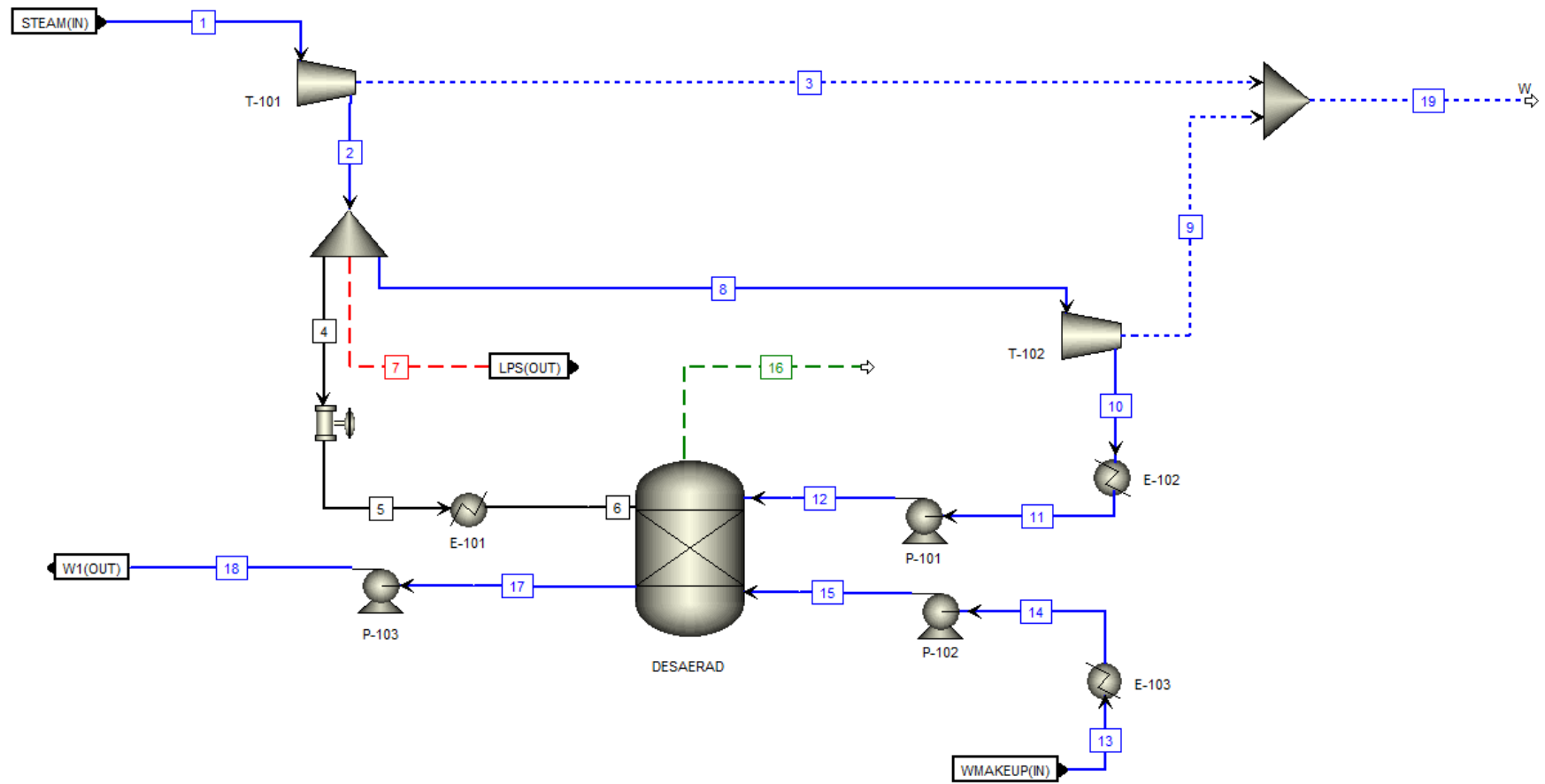


Figura B.6 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de fermentação de gás de síntese (A-300).

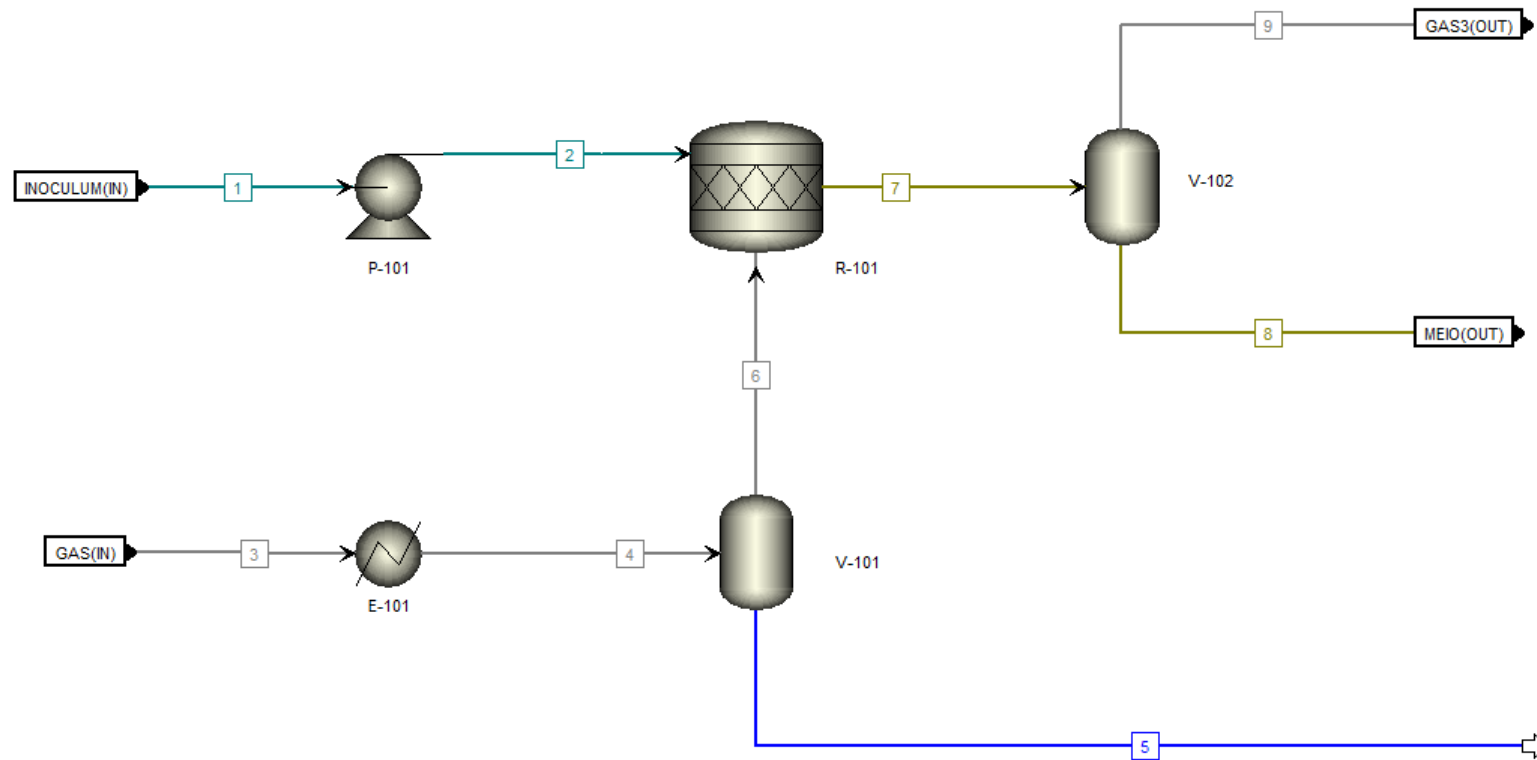


Figura B.7 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de purificação de PHB (A-400).

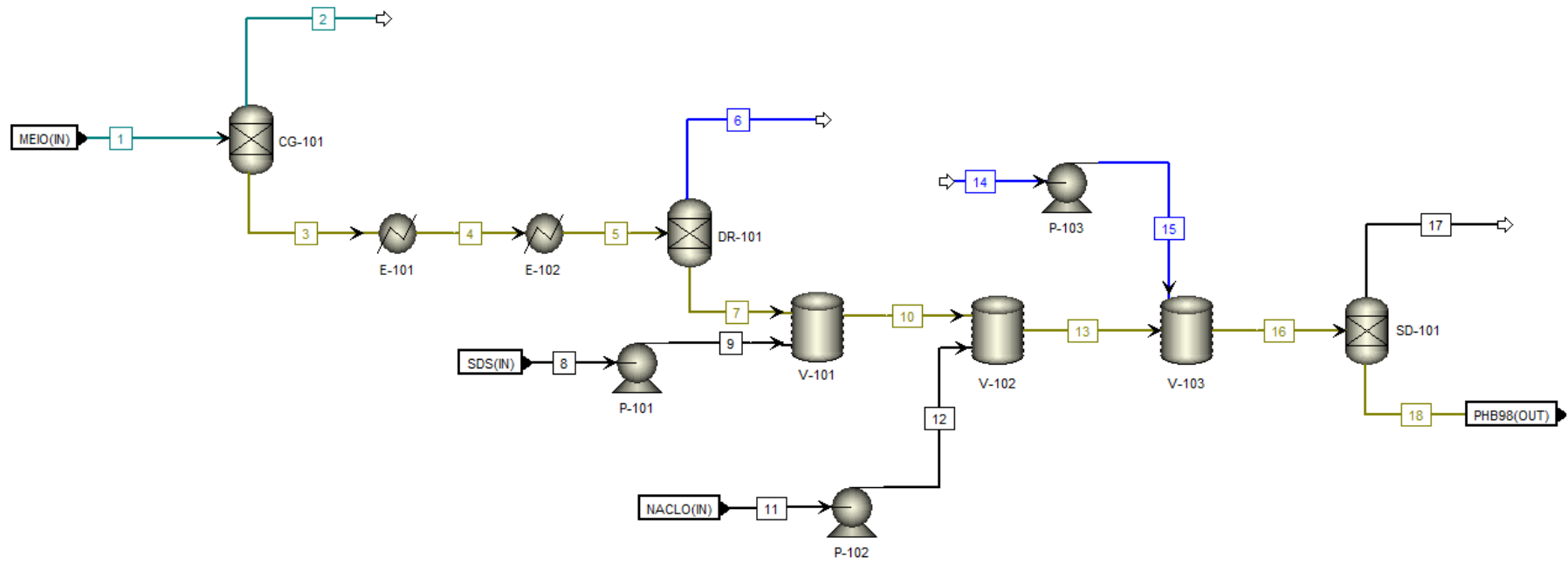


Figura B.8 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de PSA (A-500).

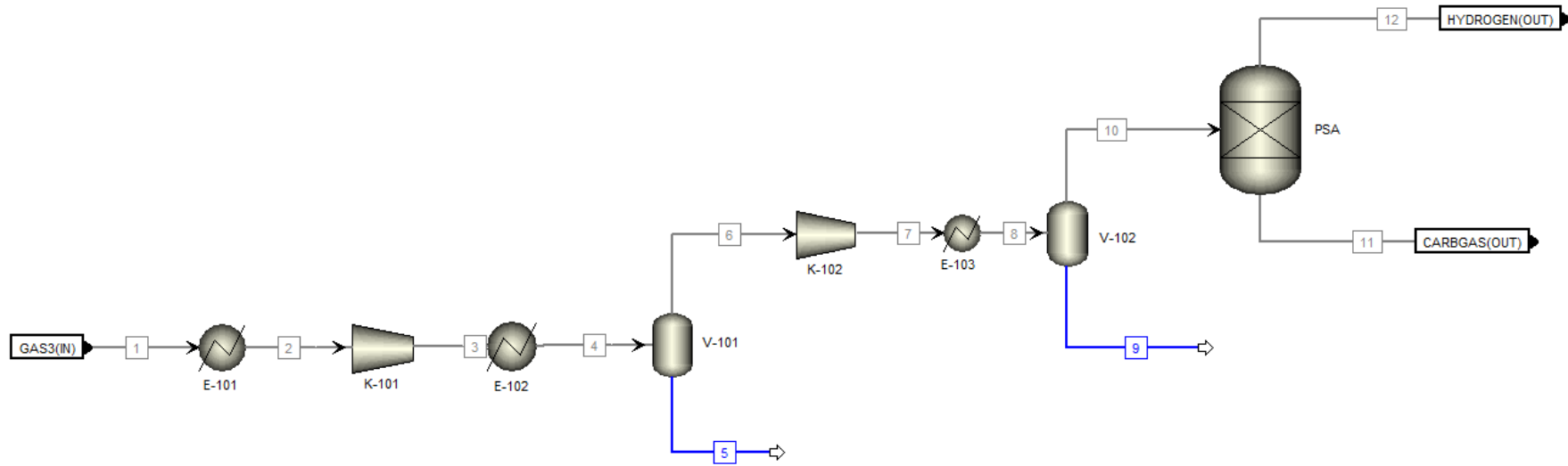


Figura B.9 – Fluxograma de simulação construído para a unidade SOEC (A-600).

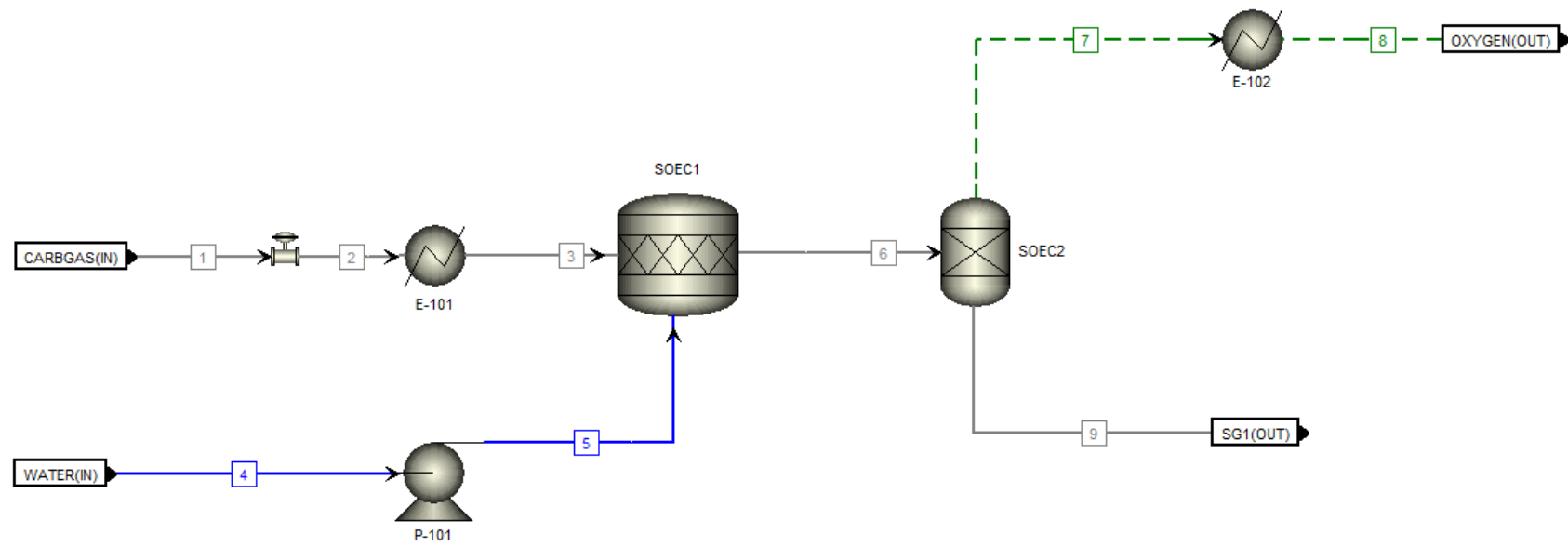


Figura B.10 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de compressão de gás de síntese (A-700).

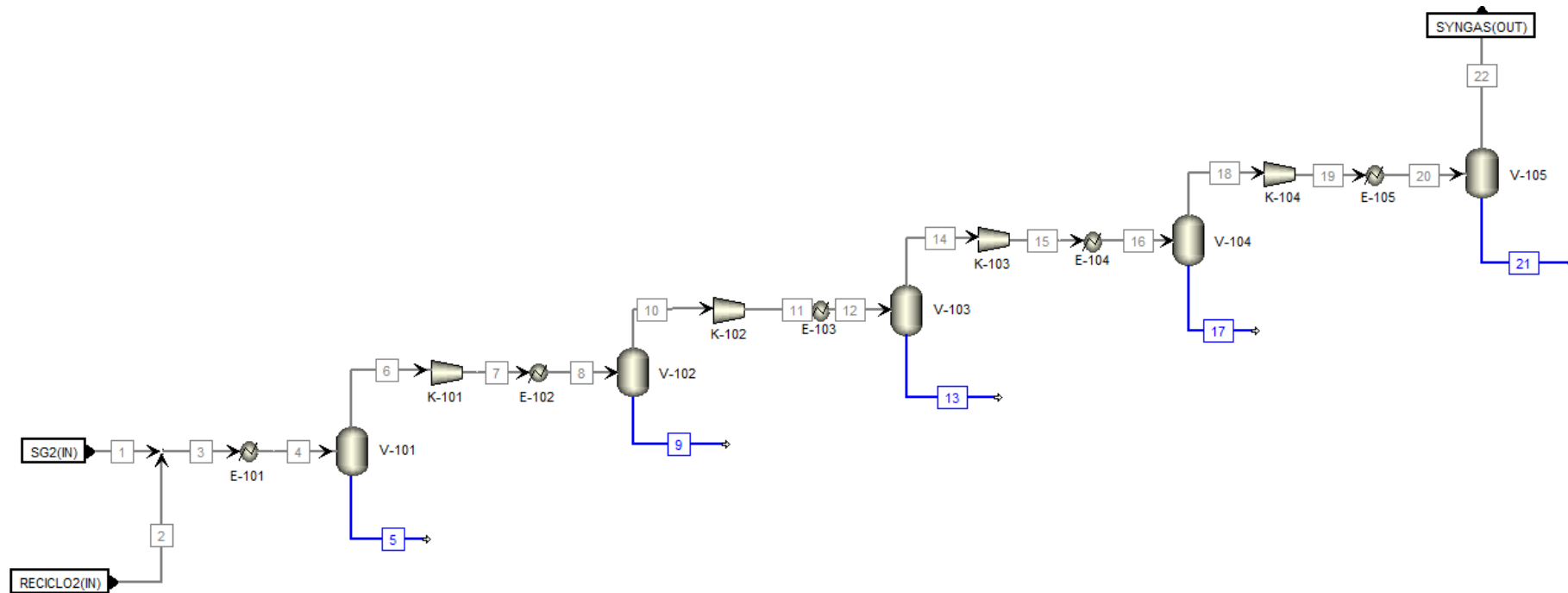
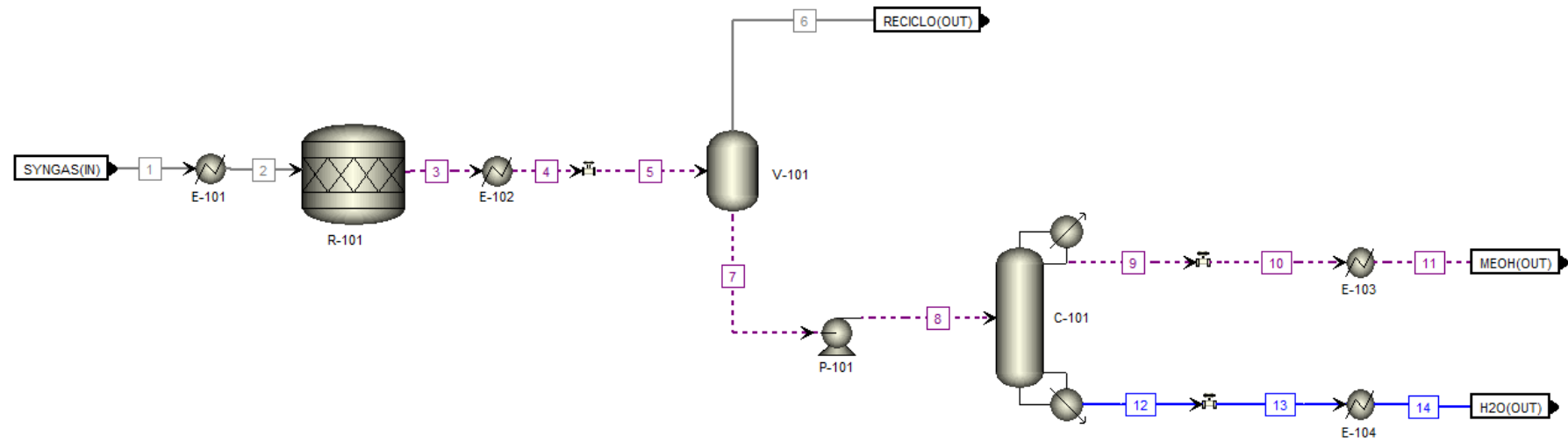


Figura B.11 – Fluxograma de simulação construído para a unidade de síntese e purificação de metanol (A-800).



Apêndice C

Nesta seção, serão apresentadas as estratégias de cálculo adotadas durante o desenvolvimento da simulação computacional. Essas estratégias envolvem a construção de *calculators* e *design specifications* cujo objetivo principal é garantir a operação dos blocos de operações unitárias de acordo com os dados encontrados na literatura.

Para a operação do gaseificador (**G-101**) foi desenvolvido um *calculator* para a determinação da razão de equivalência a partir do cálculo da vazão molar de O₂ necessária para a reação estequiométrica e a vazão mássica de O₂ que será alimentada no gaseificador a partir da RE adotada. As equações definidas no *software* estão representadas abaixo:

$$O_{2,TOTAL} = a \times LIG + b \times CEL + c \times ACE + d \times FLA + e \times MET + f \times XYL + g \times ARA \quad (C.1)$$

$$O_{2,IN} = \frac{O_{2,TOTAL} \times 31,998}{ERRATIO \times 1000} \quad (C.2)$$

em que $O_{2,TOTAL}$ é a vazão molar de oxigênio na condição estequiométrica (kmol/h); a , b , c , d , e , f e g são os coeficientes estequiométricos obtidos na reação de combustão dos componentes da biomassa; LIG é a vazão molar de entrada de lignina (kmol/h); CEL é a vazão molar de entrada de celulose (kmol/h); ACE é a vazão molar de entrada de grupos acetil (kmol/h); FLA é a vazão molar de entrada de extrativos solúveis em etanol (kmol/h); MET é a fração molar de entrada de extrativos em água (kmol/h); XYL é a vazão molar de entrada de xilanas (kmol/h); ARA é a vazão molar de entrada de arabinanas (kmol/h). $O_{2,IN}$ é a vazão mássica de oxigênio que alimenta o gaseificador (t/h); o valor de 31,998 representa a massa molecular do O₂ (kg/kmol); $ERRATIO$ é a razão de equivalência definida como parâmetro local e a divisão por 1000 foi feita para obtenção da vazão mássica de O₂ em t/h.

Para a operação da caldeira de biomassa, foi construído um *calculator* para controlar a vazão de entrada de ar na entrada do equipamento. O excesso de ar foi definido em 20% e as equações utilizadas podem ser encontradas a seguir. Cabe ressaltar que o cálculo do $O_{2,TOTAL}$ foi feito da mesma forma que foi apresentada na Equação (C.1).

$$O_{2,IN} = O_{2,TOTAL} \times \frac{31,998}{1000} \quad (C.3)$$

$$AIRMOLE = \frac{O_{2,TOTAL}}{0,21 * fator} \quad (C.4)$$

Em que $O_{2,TOTAL}$ é a vazão molar de oxigênio na condição estequiométrica (kmol/h). $O_{2,IN}$ é a vazão mássica de oxigênio que alimenta a caldeira (t/h). $AIRMOLE$ é a vazão molar de ar na entrada da caldeira considerando o valor necessário de mols de O_2 (kmol/h) e dividindo por 0,21 (representa a fração molar de 21% de oxigênio no ar) e pelo $fator$ que é o excesso considerado para a análise (20%).

O cálculo do LHV foi realizado para ajuste das propriedades dos componentes de acordo com os dados encontrados na literatura. O LHV foi calculado por:

$$LHV = -\frac{(Q1 + Q2)}{BIOMASS} \quad (C.5)$$

$Q1$ é o calor gerado na reação de combustão da biomassa (MJ/h); $Q2$ é o calor calculado no processo de vaporização da água da corrente de biomassa (MJ/h) e $BIOMASS$ é a vazão mássica de entrada de biomassa na caldeira (kg/h).

Com o valor do LHV definido, foi possível o cálculo da eficiência da caldeira de acordo com a equação abaixo:

$$EFFIC = \frac{-((\dot{m}_{\acute{a}gua,ent} \times h_{\acute{a}gua,ent}) - (\dot{m}_{\acute{a}gua,sai} \times h_{\acute{a}gua,sai}))}{\dot{m}_{entrada} \times h_{biomassa}} \quad (C.6)$$

em que $\dot{m}_{\acute{a}gua,ent}$ é a vazão mássica de água na alimentação da caldeira (kg/h); $h_{\acute{a}gua,ent}$ é a entalpia da corrente de água na entrada (MJ/kg); $\dot{m}_{\acute{a}gua,sai}$ é a vazão mássica de água na saída da caldeira (kg/h); $h_{\acute{a}gua,sai}$ é a entalpia da corrente de água na saída (MJ/kg); $\dot{m}_{entrada}$ é a vazão mássica de biomassa na entrada da caldeira (kg/h); $h_{biomassa}$ é o LHV definido (MJ/kg).

Na casa de força, foi necessário ajustar a fração da corrente expandida para gerar todo o vapor de baixa pressão necessário para operação da planta e, conseqüentemente, maximizar a produção de energia elétrica. A estratégia de cálculo usada nessa etapa foi:

$$SPLIT = \frac{LPSUTIL}{FLOWIN} \quad (C.7)$$

em que *SPLIT* é a fração da corrente que será destinada à geração de LPS; *LPSUTIL* é a quantidade total de LPS demandada pela planta (t/h); *FLOWIN* é a vazão mássica total da corrente que sai da turbina a gás (**A-200.A-202.M-101**) (t/h).

Por fim, a quantidade de etanol na entrada do forno foi controlada por um *design specification*. Foi calculada a quantidade total de calor que deve ser suprida pela operação do forno, ou seja, a quantidade de calor necessária (QCALC) para operação dos blocos **A-600.E-101**, **A-600.SOEC1** e **A-800.E-101**. Esse calor foi igualado à corrente QPROCESS, uma corrente de calor que representa 80% do calor gerado no forno (é considerada uma perda de 20%). Essa igualdade é atingida através da variação da vazão mássica de etanol na entrada do forno.

				Custo (USD)					
ISBL	PSA	A-500.PSA	C	1,79E+06	2,19E+06	2,57E+06	3,11E+06	3,75E+06	4,50E+06
ISBL	Bomba centrífuga	A-600.P-101	DCP CENTRIF	6300	6300	6300	6300	6300	6400
ISBL	SOEC	A-600.SOEC1	C	1,05E+06	1,28E+06	1,50E+06	1,81E+06	2,18E+06	2,63E+06
ISBL	Trocador de calor	A-600.E-101	DHE PRE ENGR	3000	3800	4000	4300	4500	15600
ISBL	Trocador de calor	A-600.E-102	DHE PRE ENGR	7200	19700	21200	24100	26200	30300
ISBL	Trocador de calor	A-700.E-101	DHE TEMA EXCH	21400	25100	30500	34500	41000	48600
ISBL	Trocador de calor	A-700.E-102	DHE TEMA EXCH	19100	21900	25400	31300	37200	43300
ISBL	Trocador de calor	A-700.E-103	DHE TEMA EXCH	15200	15600	18000	18300	18900	20100
ISBL	Trocador de calor	A-700.E-104	DHE TEMA EXCH	15100	15600	17900	18300	18900	19900
ISBL	Trocador de calor	A-700.E-105	DHE TEMA EXCH	17500	21000	21300	21600	26800	28000
ISBL	Compressor	A-700.K-101	DGC CENTRIF	1,64E+06	2,19E+06	2,84E+06	3,64E+06	5,39E+06	7,21E+06
ISBL	Compressor	A-700.K-102	DGC CENTRIF	1,23E+06	1,26E+06	1,28E+06	1,69E+06	2,22E+06	2,88E+06
ISBL	Compressor	A-700.K-103	DGC CENTRIF	1,22E+06	1,26E+06	1,29E+06	1,33E+06	1,37E+06	1,41E+06
ISBL	Compressor	A-700.K-104	DGC CENTRIF	1,44E+06	1,48E+06	1,52E+06	1,58E+06	1,62E+06	1,70E+06
ISBL	Vaso de processo	A-700.V-101	DVT CYLINDER	44600	44600	46800	52800	54000	58200
ISBL	Vaso de processo	A-700.V-102	DVT CYLINDER	36700	35900	35900	35900	38500	44600
ISBL	Vaso de processo	A-700.V-103	DVT CYLINDER	35900	35900	35900	35900	35900	35900
ISBL	Vaso de processo	A-700.V-104	DVT CYLINDER	38400	38400	38400	38400	38400	38400
ISBL	Vaso de processo	A-700.V-105	DVT CYLINDER	85400	85400	85400	85400	85400	85400
ISBL	Coluna de destilação	A-800.C-101-cond	DHE TEMA EXCH	17000	17100	17500	18000	18900	21100
ISBL	Coluna de destilação	A-800.C-101-cond acc	DHT HORIZ DRUM	27100	27100	27100	27100	27100	21500
ISBL	Coluna de destilação	A-800.C-101-reb	DRB U TUBE	26500	31000	34900	40800	54800	65200
ISBL	Coluna de destilação	A-800.C-101-reflux pump	DCP CENTRIF	6300	6300	6300	6300	6300	6400
ISBL	Coluna de destilação	A-800.C-101-tower	DTW TRAYED	346800	346800	325900	325900	277800	277800
ISBL	Trocador de calor	A-800.E-101	DHE TEMA EXCH	22700	23100	27400	29100	36600	43300
ISBL	Trocador de calor	A-800.E-102	DHE TEMA EXCH	21800	27700	31600	34700	47800	56300
ISBL	Trocador de calor	A-800.E-103	DHE TEMA EXCH	15100	17700	18000	18300	19600	22000
ISBL	Trocador de calor	A-800.E-104	DHE TEMA EXCH	11000	11000	11800	11800	11900	12500
ISBL	Bomba centrífuga	A-800.P-101	DCP CENTRIF	5500	5500	5500	5500	5500	5500
ISBL	Vaso de processo	A-800.V-101	DVT CYLINDER	35900	35900	35900	35900	35900	35900
ISBL	Reator	A-800.R-101	C	498597	1,14E+06	1,33E+06	1,61E+06	1,94E+06	2,33E+06

Tabela E.2 - Detalhamento dos custos obtidos por equipamento da área auxiliar (OSBL) na etapa da análise econômica usando o *software APEA v.12*.

Área	Equipamento	Tag	Descrição	Custo (USD)					
				6 kta	8 kta	10 kta	13,12 kta	17,12 kta	22,16 kta
OSBL	Tanque	TQ-101	DVT SPHEROID	116000	136500	153500	179300	207800	242500
OSBL	Tanque	TQ-102	DVT STORAGE	52900	58800	63600	70800	79700	88900
OSBL	Tanque	TQ-103	DVT STORAGE	83200	94500	104400	119100	135600	154800
OSBL	Tanque	TQ-104	DVT STORAGE	104300	105700	117100	156900	182100	210700
OSBL	Tanque	TQ-105	DVT STORAGE	78000	86100	95200	107500	122400	139800
OSBL	Tanque	TQ-106	DAT MIXER	426600	322600	370000	438100	509400	578000
OSBL	Tanque	TQ-107	DAT MIXER	203300	224900	246600	283700	326400	370400
OSBL	Tanque	TQ-108	DAT MIXER	1,24E+06	1,48E+06	1,65E+06	1,94E+06	2,22E+06	2,52E+06
OSBL	Tanque	TQ-109	DAT MIXER	697200	732600	823800	906000	1,02E+06	1,21E+06
OSBL	Tanque	TQ-110	DAT MIXER	325200	411000	415800	466800	539400	594000
OSBL	Tanque	TQ-111	DVT STORAGE	101600	111100	119500	131900	146900	164400
OSBL	Tanque	TQ-112	DVT STORAGE	115300	128100	139800	157500	178600	203300
OSBL	Torre de resfriamento	Cooling tower	ECTWCOOLING	379700	478800	578200	734100	930400	1,18E+06
OSBL	Caldeira	A-200.A-201.R-101	ESTBBOILER	605300	605300	605300	605300	605300	605300
OSBL	Turbina	A-200.A-202.T-101	ETURNON COND	955100	1,19E+06	1,40E+06	1,73E+06	2,11E+06	2,56E+06
OSBL	Turbina	A-200.A-202.T-102	ETURCONDENSING	738500	940700	1,11E+06	1,37E+06	1,67E+06	2,03E+06
OSBL	Trocador de calor	A-200.A-202.E-101	DHE TEMA EXCH	35700	43900	50100	61400	76000	99700
OSBL	Trocador de calor	A-200.A-202.E-102	DHE TEMA EXCH	331600	479900	567000	728700	967500	1,25E+06
OSBL	Trocador de calor	A-200.A-202.E-103	DHE TEMA EXCH	12800	14500	14800	15100	15600	18100
OSBL	Bomba centrífuga	A-200.A-202.P-101	DCP CENTRIF	6200	7300	7700	8400	9200	10200
OSBL	Bomba centrífuga	A-200.A-202.P-102	DCP CENTRIF	5500	5500	5500	5700	6000	7000
OSBL	Bomba centrífuga	A-200.A-202.P-103	DCP CENTRIF	205200	214100	250600	266800	285300	312800
OSBL	Forno	FORNO.FURNACE	EFU BOX	613800	621900	957200	1,18E+06	1,47E+06	1,79E+06