

CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA SENAI: CENTRO DE TECNOLOGIA DA
INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL

Fábio Antonio Guedes Ferreira

**ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE ISOBUTANOL PELA VIA FERMENTATIVA**

Rio de Janeiro

2020

Fábio Antonio Guedes Ferreira

ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ISOBUTANOL PELA VIA FERMENTATIVA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador(a): Marta Cristina Picardo

Rio de Janeiro

2020

Ficha Catalográfica

Ferreira, Fábio Antonio Guedes.

Análise de viabilidade técnico-econômica do processo de produção de isobutanol pela via fermentativa. / Fábio Antonio Guedes Ferreira. Rio de Janeiro: Faculdade SENAI CETIQT, 2020

84. f.; il.

Orientador: Marta Cristina Picardo

Monografia para Graduação a ser submetida à Comissão Examinadora do Curso de Bacharelado em Engenharia Química, da Faculdade SENAI CETIQT, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

1. Isobutanol. 2. Fonte renovável. 3. Avaliação técnica e econômica. I. Título.

Número de classificação do assunto	→	CDD
--	---	-----

Fábio Antonio Guedes Ferreira

**ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE ISOBUTANOL PELA VIA FERMENTATIVA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Aprovado em: 02/12/2020

Aprovado por:

Orientador: Prof. Marta Cristina Picardo, D.Sc.

Banca Examinadora:

Alex Vazzoler, D.Sc, Unicamp

Felipe Ramalho Moura, M.Sc, Escola de Química, UFRJ

Tanise Mori Flores, M.Sc, UFRGS

Rio de Janeiro

2020

Dedico este trabalho especialmente aos meu pais, pilares da minha formação como pessoa e que me deram o apoio incondicional durante minha jornada.

Aos meus familiares, amigos e a todos os que me ajudaram ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por ter me dado o dom da vida, me guiar, me iluminar e pelas oportunidades que me foram dadas.

Aos meu pais, Marise de Fátima Guedes Ferreira e Francisco José de Oliveira Ferreira, pelo amor, carinho, educação e dedicação, serei eternamente grato a vocês.

À minha família, amigos e colegas, pelos momentos de felicidade e conselhos transmitidos. Obrigado por sempre estarem me incentivando a crescer e buscar meus objetivos.

A todos os professores (do SENAI CETIQT, Colégio e Curso Martins, Escola Parque São José e ABEU) por todo conhecimento, respeito e experiências compartilhados durante as aulas, se não fosse por eles não teria chegado até aqui. Em especial, à professora e orientadora Marta Cristina Picardo, pela paciência, sugestões valiosas e todo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos do Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos, em especial aos amigos da plataforma de engenharia de processo, por todo incentivo e aprendizado que tive com vocês.

*“Only the disciplined ones are free in life. If you are
undisciplined, you are a slave to your moods.
You are slave to your passions.”
Eliud Kipchoge*

RESUMO

Diversos estudos estão em andamento para suprir a demanda de produção em larga escala de compostos químicos a partir de matérias-primas renováveis, tornando-os competitivos no mercado. Este trabalho avaliou o processo de produção de isobutanol obtido pela fermentação através da *Saccharomyces cerevisiae* modificada. O conceito do processo foi desenvolvido a partir de dados pesquisados em bases científicas, simulado no *Aspen Plus*® v11 e realizado uma análise técnica e econômica. A preferência na escolha pelo desenvolvimento do isobutanol vem da diversidade de setores químicos que utilizam esse produto. Além disso, tem sido estudado como um possível substituto do etanol como biocombustível. Hoje, o principal método de obtenção do isobutanol é a hidroformilação do propeno. Porém, como o objetivo deste trabalho é produzi-la a partir de fonte renovável (glicose), foi proposto um processo de fermentação para produção do álcool. O processo foi simulado da seguinte forma: primeiro a esterilização do mosto, removendo qualquer contaminação que prejudique a reação de fermentação. Essa corrente então alimenta fermentador, onde foi calculada a necessidade de 10 fermentadores devido à baixa produtividade do microrganismo. Uma vez removido o produto, o microrganismo é separado por centrifugação. Nesse estágio, os componentes predominantes são a água e o isobutanol, que é uma mistura azeotrópica em uma determinada concentração. A água foi então retirada com duas torres de destilação, utilizando um decantador entre elas. A avaliação econômica foi realizada obtendo-se o valor do isobutanol de (\$ 10.936,40 USD.tonne⁻¹), que corresponde a um valor de aproximadamente 9x o preço de exportação dos EUA (\$ 1.200,00 USD.tonne⁻¹), fato que se deve principalmente ao volume e nº de fermentadores necessários para produzir 10 mil toneladas de isobutanol

Palavras-chave: Isobutanol, fonte renovável, análise técnica e econômica.

ABSTRACT

Several studies are underway to supply the demand for large-scale production of chemical compounds based on renewable raw materials, making them competitive in the marketplace. This work evaluated the production process of isobutanol obtained by fermentation through engineered *Saccharomyces cerevisiae*. The process concept was developed from data researched on scientific basis, simulated using *Aspen Plus*® v11 and it was performed a technical and economic analysis. The preference in choosing to develop isobutanol comes from the diversity of chemical sectors that use this product. Furthermore, it has been studied as a possible substitute for ethanol as biofuel. Today the main method used to obtain isobutanol is the hydroformylation of propene. However, as the purpose of this work is to produce it from renewable source (glucose), a fermentation process was proposed for the production of alcohol. The process was simulated as follows: first the wort sterilization, removing any contamination that impairs the fermentation reaction. This stream then feed the fermenter, where the need for 10 fermenters was calculated due to the low productivity of the microorganism. Once the product is removed, the microorganism is separated using a centrifuge. At this stage, the predominant components are water and isobutanol which is an azeotropic mixture at a certain concentration. The water was then withdrawn with two distillation towers, using a decanter between them. The economic evaluation was carried out by obtaining the value for isobutanol of (\$10.936,40 USD.tonne⁻¹), which corresponds to a value of approximately 9x the export price of USA (\$1.200,00 USD.tonne⁻¹), a fact that is mainly due to the volume and number of basic fermenters to produce 10.000 tons of isobutanol..

Keywords: Isobutanol, renewable source, technical and economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais rotas de produção de isobutanol.....	23
Figura 2.2 - Diagrama do processo de produção de bioetanol e outros biomateriais.....	25
Figura 2.3 - Via metabólica da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> para produção de isobutanol a partir de glicose.	26
Figura 3.1 - Fluxograma de blocos da metodologia	32
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção de isobutanol pela via fermentativa	38
Figura 3.3 - Diagrama de fases da mistura binária água-isobutanol.	40
Figura 4.1 - Fluxograma da simulação de produção de isobutanol pela via fermentativa.	53
Figura 4.2 – Dados das principais correntes da simulação (ASPEN Plus® v11).	58
Figura 4.3 - Distribuição da Aquisição dos Equipamentos.	63
Figura 4.4 - Distribuição do OPEX	67
Figura 4.5 - Distribuição do product value.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Participação das fontes de energia no setor de transporte.	20
Tabela 2.2 - Comparação de diferentes características dos combustíveis automotivos.	22
Tabela 3.1 - Dados das patentes de produção de isobutanol pela via fermentativa	34
Tabela 3.2 - Dados da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> GEVO 3160	35
Tabela 3.3 - Lista de componentes inseridos no Aspen Plus® v11	41
Tabela 3.4 – Lista das utilidades aplicadas no Aspen Plus® v11	43
Tabela 3.5 -Tempos das etapas no fermentador principal e do vaso de inóculo.	45
Tabela 3.6 - Classes de Estimativa de Custo	47
Tabela 3.7 - Valores de Contingência de uma planta industrial.	48
Tabela 3.8 - Composição do OPEX.....	48
Tabela 4.1 - Valores das utilidades por equipamento.....	57
Tabela 4.2 - Coeficientes técnicos do processo.	59
Tabela 4.3 - Coeficientes técnicos do processo	61
Tabela 4.4 - Mapeamento e custo dos equipamentos no Aspen Process Economic Analyzer® v11.	61
Tabela 4.5 - Premissas inseridas no Aspen Process Economic Analyzer® v11.	64
Tabela 4.6 - Composição do CAPEX.....	64
Tabela 4.7- Composição do OPEX.....	66
Tabela 4.8 - Composição do product value do isobutanol.	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 2. 1 - Lista de simuladores mais utilizados.....	27
Quadro 2. 2 - Principais fatores que afetam os custos operacionais.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AACE	<i>Association for the Advancement of Cost Engineering</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CETIQT	Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil
ISBL	<i>Inside Battery Limits</i>
KTA	Quilotonelada por ano
MMUSD	Milhões de dólares americano
NRTL	<i>Non-random two liquid model</i>
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
OSBL	<i>Outside Battery Limits</i>
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
PV	<i>Product value</i>
ROI	<i>Return on Investment</i>
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
T ₀	Temperatura inicial
T _F	Temperatura final
USD	Dólar americano
Y _{p/s}	Coefficiente de rendimento de substrato em produto
Y _{x/s}	Coefficiente de rendimento de substrato em célula

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	15
1.1. INTRODUÇÃO	15
1.2. OBJETIVOS.....	17
1.2.1. Objetivo Geral.....	17
1.2.2. Objetivos Específicos	17
1.3. JUSTIFICATIVA.....	17
1.4. DELIMITAÇÃO	18
2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	19
2.2. ISOBUTANOL	21
2.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DO ISOBUTANOL	22
2.4. ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA	27
2.4.1. SIMULADORES DE PROCESSO	27
2.4.2. AVALIAÇÃO ECONÔMICA	28
3. CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	31
3.1. PREMISSAS DO TRABALHO.....	33
3.2. LEVANTAMENTO DE DADOS EM BASES CIENTÍFICAS	33
3.3. CONCEITO E DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	35
3.3.1. Unidade de Fermentação	36
3.3.2. Unidade de separação ou purificação do isobutanol.....	39
3.4. AMBIENTE DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO	41
3.4.1. Componentes inseridos no <i>Aspen Plus® v11</i>	41
3.4.2. Definição do pacote termodinâmico	42
3.4.3. Utilidades do processo	43
3.4.4. Modelagem da reação	43
3.5. DIMENSIONAMENTO DOS REATORES	44

3.6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA	46
3.6.1. Custo de investimento (CAPEX)	46
3.6.2. Custos Operacionais (OPEX)	48
3.6.3. <i>Product Value</i> (PV)	50
4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA	51
4.1.1. Balanceamento estequiométrico da reação	51
4.1.2. Descrição da simulação	52
4.1.2.1. Unidade de fermentação	54
4.1.2.2. Unidade de separação ou purificação do isobutanol	55
4.1.3. Resultados da simulação	57
4.1.4. Dimensionamento dos reatores	60
4.2. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA	61
4.2.1. CAPEX	61
4.2.2. OPEX	66
4.2.3. <i>Product Value</i> (PV)	68
5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS	71
5.1. CONCLUSÃO	71
5.2. SUGESTÕES FUTURAS	72
REFERÊNCIAS	73
APENDICE A – Balanço de massa das principais correntes da simulação (<i>ASPEN Plus® v11</i>).	

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

A alta demanda mundial por energia, a crescente apreensão com as mudanças climáticas bem como o alto custo de produção e a incerteza pela disponibilidade do petróleo, são fatores que levam o mundo a ampliar o interesse no desenvolvimento de fontes alternativas de energia para que possam vir a substituir os produtos da indústria petroquímica como por exemplo os combustíveis fósseis (CONJIN *et al.*, 2014). Acordos e tratados internacionais, como o Acordo de Paris estabelecido durante a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima (UNFCCC, 2015), mostram que os países buscam uma resposta eficaz e evolutiva à ameaça da alteração climática baseada no conhecimento técnico-científico.

Visando a substituição dos combustíveis, vindos do processamento do petróleo, pesquisadores de diversas áreas trabalham em fontes alternativas para sua produção. Uma delas são os derivados de biomassa renovável com grande potencial para serem aplicados, esses são conhecidos como biocombustíveis.

Dentre os biocombustíveis estão o etanol e o biodiesel que por serem produzidos em larga escala no mundo são os mais importantes, porém estudos mais recentes trazem outras opções que possuem melhores parâmetros, entretanto a desvantagem se encontra no alto custo de sua produção. Um exemplo é o isobutanol que, segundo pesquisadores, embora possua alto potencial, sua síntese é limitada atualmente (ROSALES-CALDERON; ARANTES, 2019).

O isobutanol é, na atualidade, produzido pela hidroformilação de propileno, ou seja, matéria-prima vinda não exclusivamente, mas principalmente do petróleo. Um processo que envolve um alto controle da reação do propileno com os gases de síntese, monóxido de carbono e gás hidrogênio, gerando como intermediário o isobutiraldeído, que ao sofrer hidrogenação sintetiza o isobutanol. A capacidade de produzir isobutanol a partir de fontes renováveis, como o milho, é importante porque é um biocombustível de alto valor agregado e que possui a capacidade de ser misturado em concentrações mais altas do que os outros existentes (WYANT, 2012).

Diversos testes, como a superexpressão de genes da biossíntese de valina ou sua degradação (CHEN *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2012), são realizados visando o aumento da produção de isobutanol empregando o substrato, contendo d-glicose, como meio para leveduras ou bactérias, geralmente recombinantes, aplicando diferentes estratégias.

Aliados a isso, em alguns trabalhos, pesquisadores comparam o potencial como biocombustível do isobutanol com outros produtos convencionais. Em um deles confronta-se com o bioetanol, mostrando que o isobutanol seria um biocombustível superior devido a suas propriedades físico-químicas (WEBER *et al.*, 2010).

O isobutanol, além disso, possui uma menor toxicidade que o n-butanol, outro potencial biocombustível, e requer significativamente menos energia para o processamento a jusante, principalmente devido à necessidade de purificar a acetona e o etanol que são produzidos como subprodutos do n-butanol (TAO *et al.*, 2014).

Porém um obstáculo que muitos destes produtos vem travando nesse desenvolvimento é a questão da sua viabilidade técnica e econômica. Eles possuem um grande potencial, em alguns casos até superior, mas ainda há um custo muito acima de suas produções pela via petroquímica. E essa é uma parte de extrema importância, visto que a análise técnico-econômica é usada para entender o estágio atual do desenvolvimento, o grau de maturidade do processo de isobutanol, além de auxiliar na busca e entendimento dos impactos de parâmetros-chave na economia geral do processo de maneira consistente (TAO *et al.*, 2014).

Assim o presente trabalho de conclusão de curso realiza o estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de isobutanol a partir do consumo da glicose (substrato) pelo fungo *Saccharomyces cerevisiae*, a fim de sugerir um preço mínimo de venda para o produto. É apresentado o conceito, fluxograma e descrição do processo fermentativo e da simulação feita no software Aspen Plus® v11. Após a convergência no simulador, parte dos coeficientes técnicos obtidos serão encaminhados para o Aspen Process Economic Analyzer® v11, onde será feita a estimativa do custo dos equipamentos baseados nos custos na América do Norte, no período referente ao primeiro semestre de 2018. Logo após será adicionado os outros investimentos que compõem o *Capital Expenditures* (CAPEX), posteriormente será calculado o *Operational Expenditures* (OPEX) e o *Return on Investment* (ROI). Com esses três valores obtidos será possível estimar o preço mínimo de venda do isobutanol (*product value*).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de uma análise de viabilidade técnico-econômica de um processo de produção e purificação do isobutanol por uma via fermentativa, utilizando como substrato a glicose oriunda de fonte renovável e tendo como referência de dados as bases científicas.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Realizar o desenvolvimento de um fluxograma de processo (PFD, *Process Flow Diagram*) da produção de isobutanol pela via fermentativa e a purificação do produto;
- Elaborar a simulação do processo com a capacidade de 10 mil toneladas por ano no *software Aspen Plus® v11*, utilizando dados levantados de base científica de produção do produto a partir de um microrganismo utilizando a glicose como substrato e adaptando o PFD ao ambiente de simulação;
- Dimensionar os fermentadores, visto que são dados técnicos importantes para uma avaliação econômica e determinantes para a viabilidade técnica;
- Calcular o valor do produto (PV- *Product Value*), através do CAPEX, OPEX e ROI.

1.3. JUSTIFICATIVA

Estudos recentes mostram que cada vez mais é necessário se preocupar com a questão ambiental, onde um dos principais tópicos é a questão de emissões gasosas e descarte de rejeitos industriais. E uma das alternativas à atual hidroformilação do propileno, é o uso de biomassas

e resíduos que são uma fonte inesgotável por sua renovação natural reduzindo impactos ao meio ambiente, podendo gerar vantagens econômicas como a redução do custo de outras fontes de energia e a geração de mais empregos, diretamente e indiretamente, à população.

Além disso, diversos grupos de microrganismos utilizam essas matérias-primas para gerar energia. E durante esse processo, estes seres vivos, sintetizam algumas substâncias que são bem comuns atualmente nas indústrias. Há um ramo na indústria, conhecida como bioprocessos, que estuda e comercializa os produtos gerados por essas reações químicas e biológicas em larga escala

Devido a esses fatos, este trabalho propõem uma via alternativa, fermentativa, baseada em dados experimentais da literatura para que, utilizando uma fonte renovável, se produza um produto de alto valor agregado gerando menos impacto. Além desses temas, observou-se que há uma escassez de análise econômica para produção do isobutanol por uma via bioquímica, o que motivou este estudo de viabilidade econômica do processo.

1.4. DELIMITAÇÃO

Este trabalho se limita ao desenvolvimento de um processo industrial de via fermentativa, utilizando como matéria-prima uma fonte renovável, para obtenção e purificação do produto, isobutanol. Não é considerando a forma com que a matéria-prima foi obtida e as utilidades aplicadas serão consideradas vindas de fontes externas.

2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

Discussões sobre a diminuição da dependência de produtos químicos provenientes de matéria-prima fóssil, proteção ambiental e diminuição da emissão de gases de efeito estufa aumentaram nas últimas duas décadas. Isto fez com que pesquisas relacionadas a tecnologias sustentáveis de produção de produtos químicos aumentasse consideravelmente (LEVASSEUR *et al.*, 2017).

Embora o potencial em termos de petróleo seja enorme, deve-se ressaltar que atualmente a procura por produtos denominados “amigos” do meio ambiente já é uma realidade. Hoje é notório que grandes indústrias da área de petróleo têm dirigido seus departamentos de pesquisa para a área de transformação química (GIANNINI *et al.*, 2012). Para substituir a fonte fóssil como combustível, pesquisadores vem buscando alternativas para produzir os mesmos produtos originais do petróleo por novas fontes, dentre eles os biocombustíveis. Eles são uma importante fonte de energia renovável e têm sido usados principalmente nos setores de transporte e geração de energia, com participação na matriz energética nacional (SAMPAIO, 2017). Um dos aspectos mais importantes dos biocombustíveis é a sua capacidade de funcionar como uma alternativa para compensar efeitos negativos provocados pela liberação de gases de efeito estufa. (DOS SANTOS; BORSCHIVER; DE SOUZA, 2013).

Neste contexto, o objetivo dos combustíveis obtidos pelas fontes renováveis não fica somente em ampliar a matriz energética, eles buscam também a redução das emissões de gases danosos como CO₂ (NAIK *et al.*, 2010; AN, 2011). Devido a característica de poder ser misturado com combustíveis de fonte fóssil, viabilizando mais ainda suas aplicações, os biocombustíveis de larga escala (biodiesel e bioetanol) apresentam grande potencial de crescimento (VEIGA FILHO, 2007).

A produção e comercialização de biocombustíveis é um grande interesse do mundo, principalmente, devido as exigências feitas pelo Protocolo de Kyoto pela redução das emissões de gases de efeito estufa. Apenas o setor de transporte, através da queima de combustíveis fósseis, gerou 13% das emissões no mundo (IDELT, 2013).

Devido a esses aspectos apresentados a participação das fontes de energia limpa vem crescendo dentro do setor de transporte, mesmo com um amplo domínio dos combustíveis derivados do petróleo e o aumento na quantidade de combustível requerida. A Tabela 2.1 mostra o consumo nos transportes a partir de diferentes fontes, nela podemos ver que os derivados de petróleo que correspondiam a 94,40% do consumo mundial de energia em 1973, passaram para 92,59% em 2013. Enquanto os biocombustíveis tiveram um aumento de 0,02% para 2,52% no mesmo período.

Tabela 2.1 - Participação das fontes de energia no setor de transporte.

Fontes	1973	2013
Petróleo	94,40%	92,59%
Gás natural	1,64%	3,75%
Carvão	2,96%	0,13%
Biocombustíveis	0,02%	2,52%
Outros (geotermar, solar, eólica e calor)	0,98%	1,01%

Fonte: Adaptada de SAMPAIO (2017).

Nas últimas décadas dois biocombustíveis, produzidos com biomassa, começaram a atrair a atenção do mundo o bioetanol e o biodiesel. O primeiro é feito à base de amido ou sacarose (cana-de-açúcar, melaço e milho), apesar de ter menor teor de energia que a gasolina o etanol já é bem desenvolvido com relação a sua mistura com a gasolina com uma produção nos Estados Unidos de 60,5 milhões de metros cúbicos por ano (UNFCCC, 2018). Já o segundo biocombustível, requer uma grande área de lavouras, afetando o comércio de alimento em alguns países. Com isso, o preço de alguns alimentos e o sequestro de carbono (CO₂) pelas plantas tem sido impactada. Dessa forma a União Europeia decidiu que até 2030 deve-se reduzir na metade o uso de biocombustíveis de primeira geração (BIODIESELBR, 2016).

Além do biodiesel e do bioetanol, há também outras substâncias com potencial de serem alternativas como biocombustíveis, porém nem toda tem viabilidade devido aos microrganismos produzirem elas como subprodutos e algumas serem tóxicas para esses seres em concentrações mais altas. Dentre eles destacam-se: isopropanol, 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, 3-metil-1-butanol, 2 metil-1-butanol e isopentanol. Estes álcoois podem ser misturados com a gasolina ou até mesmo modificados para outras aplicações (FÁVARO, 2012).

2.2. ISOBUTANOL

Isobutanol, conhecido também por álcool isobutílico ou 2-metil-1-propanol, é um álcool alifático formado por 4 carbonos, incolor, inflamável, e com cheiro característico. Além disso, suas características de alta solubilidade em solvente do tipo orgânico e relativa solubilidade em água faz com que seja fabricado majoritariamente para aplicações nos setores: Química Industrial (aditivos para lubrificantes), *Home e Personal Care* (matéria-prima para tensoativos, detergentes, cosmético, aromas e fragrâncias), Agroquímica (químico fundamental para defensivos agrícolas), Vestuário e Calçadista (matéria-prima de ésteres plastificantes para couro sintético vinílico e laminados) e *Paints e Coatings* (fabricação de solventes, acrilatos, acetatos, éteres, tintas e vernizes).

A previsão para o mercado de isobutanol era crescer em mais de USD 300 milhões, passando de USD 775 milhões em 2014, para USD 1.085 milhões até 2020, com uma produção de 550.000 toneladas em 2014 (GLOBE NEWSWIRE, 2016). O que é baixo comparado ao seu isômero o butanol com mercado de USD 4.200 milhões com produção de 3.400.000 toneladas. (ROSALES-CALDERON; ARANTES, 2019).

O isobutanol atualmente é visto como uma opção interessante para aplicação em motores de combustão interna, visto que suas propriedades se mostram favoráveis para o uso como biocombustível. Com semelhanças ao etanol, o isobutanol é um combustível renovável produzido pela fermentação alcóolica de biomassa (RAKOPOULOS *et al.*, 2014). Mas apresenta algumas vantagens ao etanol dentre eles: maior poder calorífico, produzindo uma quantidade maior de energia; menor pressão de vapor, tornando mais seguro para altas temperaturas; maior viscosidade, mostrando um impacto menor nos desgastes de bombas de combustível; menos hidrofílico, causando menos corrosão no transporte e armazenamento (JIN *et al.*, 2011).

O álcool em estudo é apontado como um potencial biocombustível devido a sua alta octanagem, conforme pode ser visto na Tabela 2.2, ser maior até que os combustíveis convencionais (etanol, gasolina e diesel). Essa propriedade é extremamente importante para os combustíveis visto que cada vez mais os motores ciclo otto se tornam exigentes e, por consequência, combustíveis mais resistentes à ignição espontânea. Por isso a octanagem de um combustível geralmente é o principal critério para determinar a atratividade que ele terá no mercado.

Tabela 2.2 - Comparação de diferentes características dos combustíveis automotivos.

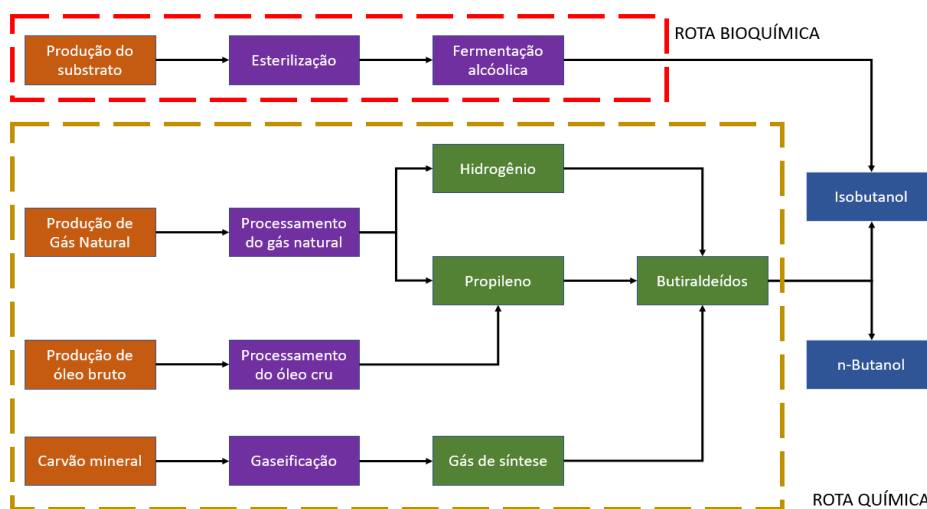
Parâmetros	Gasolina	Diesel	Ethanol	Methanol	n-Butanol	Isobutanol
Formula Molecular	C ₄ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₂₅	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₄ H ₉ OH
Densidade (g.mL ⁻¹) a 20°C	0,72-0,78	0,82-0,86	0,79	0,80	0,81	0,80
Número de octanagem da pesquisa (RON)	80-99	20-30	108	111	96	113
Ponto de Ebulição (°C)	25-215	180-370	65	78	118	108
Temperatura de autoignição (°C)	~300	~210	434	470	385	~416
Limite de flamabilidade (%vol)	0,6-8,0	1,6-7,6	43-19	6,0-36,5	1,4-11,2	1,2-10,9

Fonte: Adaptada de JIN *et al.* (2011)

2.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DO ISOBUTANOL

Conforme a Figura 2.1, a produção de isobutanol ocorre principalmente por dois processos: Processo OXO (ou hidroformilação) e a Fermentação. No primeiro processa-se o propileno com hidrogênio e gases de síntese para produção do isobutanol, essa rota produz também o n-butanol tendo como intermediários dois aldeídos (DUNN *et al.*, 2015). E no segundo é realizada a fermentação por microrganismos com o consumo de substrato para síntese apenas de isobutanol.

Figura 2.1 - Principais rotas de produção de isobutanol.



Fonte: Adaptada de DUNN *et al.* (2015).

Atualmente a produção em larga escala do isobutanol vem pela rota química, através do Processo OXO. Devido aos altos custos desta rota por um período longo a utilização deste álcool como combustível se mostrava inviável (BROWNSTEIN, 2014). A hidroformilação foi descoberta de forma acidental em 1938 por Otto Roelen (1897 – 1993), e foi um dos principais desenvolvedores da catálise homogênea industrial, durante seu estudo em reação de Fischer-Tropsch. De forma geral, uma olefina, do refino do petróleo, ou processamento do gás natural, é transformada em um aldeído, o intermediário é hidrogenado à álcool (GREEN, 2011).

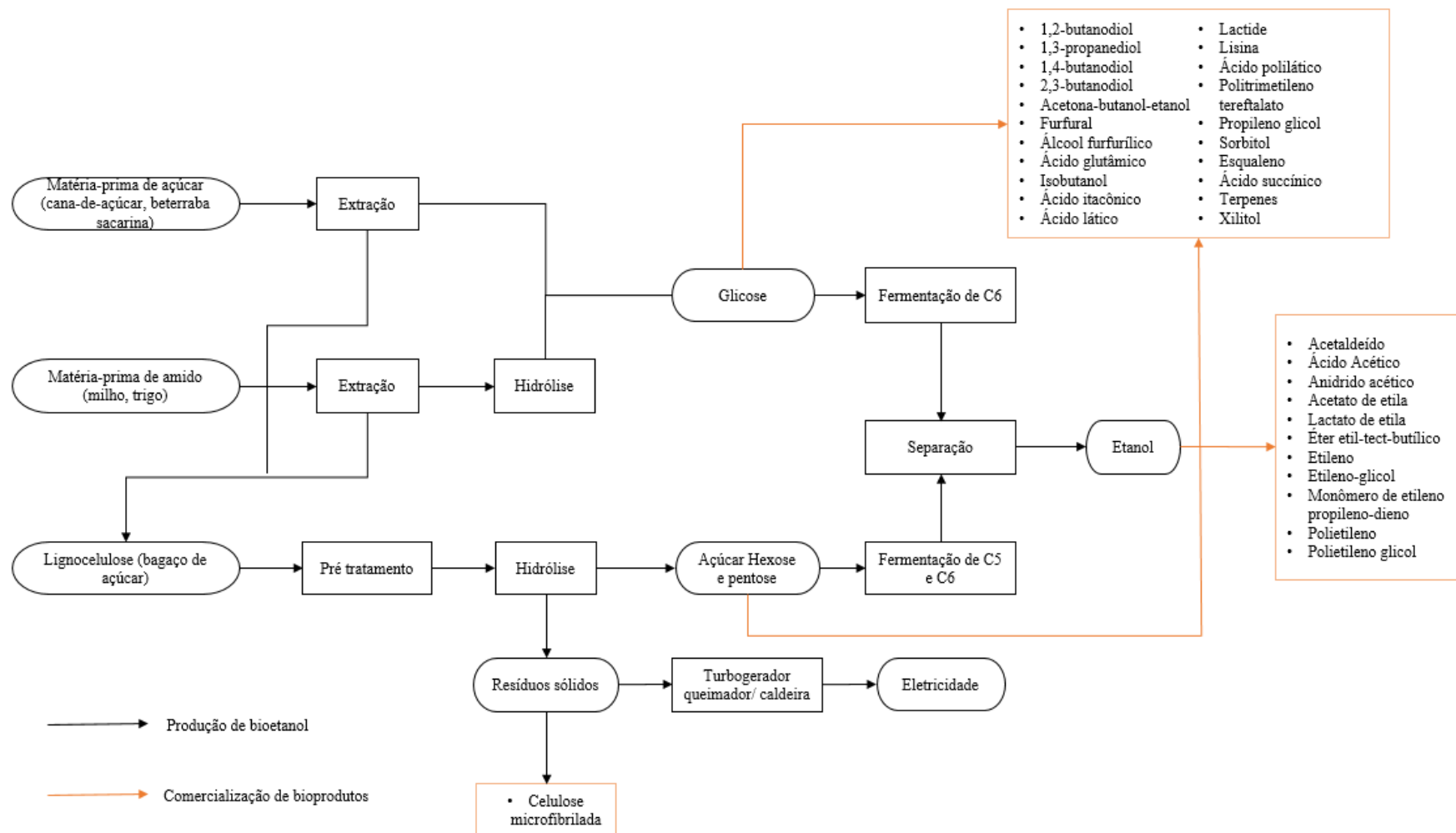
O processo OXO para o isobutanol consiste em primeiro adicionar ao propeno os gases de síntese (CO, H₂), onde pela carbonilação, do monóxido no carbono secundário, há a síntese de dois aldeídos, o isobutiraldeído e o n-butiraldeído. Em altas condições na presença do gás hidrogênio são convertidos em seguida a isobutanol e n-butanol pela hidrogenação. Catalisadores a base de cobalto são bastante utilizados para esse processo na indústria, por garantirem uma seletividade alta ao processo (SPIVEY; HAN; DOOLEY, 2014).

Porém a descoberta do isobutanol não foi feita a partir do Processo OXO, mas sim da fermentação incompleta de alguns fungos em 1852. Onde segundo Amorim *et al.* (1996) a levedura utiliza da fermentação alcóolica como meio para obtenção de energia química necessária para sua sobrevivência. Posteriormente através de experimentos descobriu-se que poderia se produzir o isômero do isobutanol, o n-butanol, através de uma fermentação anaeróbia, onde produz-se três solventes (acetona, butanol e etanol) esse processo ficou conhecido como fermentação ABE.

Atualmente há algumas empresas como a Butamax e a Gevo que produzem o isobutanol de base biológica. Recentemente ambas firmaram acordos de licença e liquidação de patentes, onde a Butamax assumiu o papel de liderar o desenvolvimento do uso do isobutanol como biocombustível. Porém o álcool atuará como componente de mistura da gasolina. Enquanto a Gevo focará em produzir e vender o produto como biocombustível para a aviação (GEVO, 2015).

Porém com os avanços tecnológicos e com estudos de produção de outros biocombustíveis, como de bioetanol na Figura 2.2, a viabilização de sintetizar o isobutanol pela rota fermentativa parece estar cada vez mais próxima, tendo como substrato a glicose, uma fonte de 6 carbonos. Estudos recentes mostram que há um incentivo, logo uma demanda, em gerar dados de produção de isobutanol pela via fermentativa a partir de diferentes biomassas atuando como substrato, por exemplo a glicose e a xilose (ATSUMI; HANAI; LIAO, 2008; GHOSH *et al.*, 2018; JUNG *et al.*, 2018).

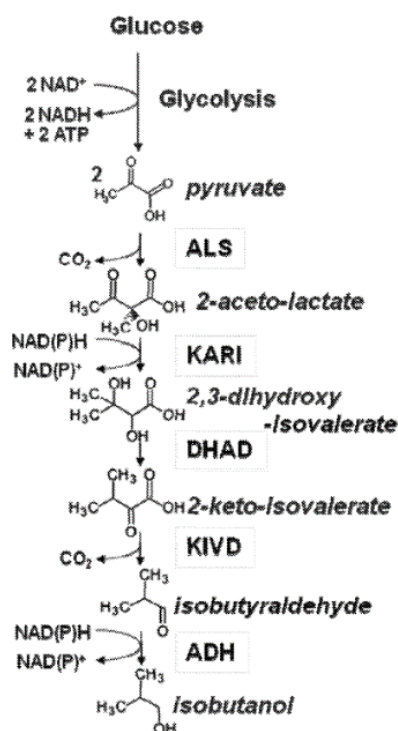
Figura 2.2 - Diagrama do processo de produção de bioetanol e outros biomateriais.



Fonte: ROSALES-CALDERON; ARANTES (2019).

Porém há poucos trabalhos disponíveis que realizam uma análise em escala comercial para a produção de isobutanol. Um dos principais problemas encontrados pelos autores é a toxicidade do produto a muitos microrganismos, que possuem uma baixa tolerância ao álcool, como algo próximo de 8 g.l⁻¹ no qual é uma concentração que prejudica o crescimento da bactéria *Escherichia Coli* (BRYNILDSEN; LIAO, 2009). Um método que é aplicado para minimizar esse problema é a remoção de isobutanol *in situ*, onde é possível aumentar a concentração, assim, encontrou-se autores que em seus estudos identificaram ao final uma concentração de 50 g.l⁻¹ do produto (BAEZ; CHO; LIAO, 2011). Na patente selecionada para esse estudo, que será discutida na metodologia, o microrganismo selecionado foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, geneticamente modificada, cuja via metabólica para produção de isobutanol pode ser observada na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Via metabólica da *Saccharomyces cerevisiae* para produção de isobutanol a partir de glicose.



ALS: acetolactate synthase; KARI: ketol-acid reductoisomerase; DHAD: dihydroxyacid dehydratase; KIVD: 2-keto-acid decarboxylase; ADH: alcohol dehydrogenase.

Fonte: Feldman *et al.* (2018)

2.4. ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA

Rodrigues (2012) destaca a importância de uma avaliação técnica e econômica de um projeto, através de indicadores, nas tomadas de decisão das empresas em escolher as melhores oportunidades visando a maximização de lucros e minimização de riscos do projeto. Onde nos estudos de viabilidade trabalham tanto com a parte de Engenharia Econômica, trazendo as análises, quanto com os simuladores de processo (como o *Aspen Plus*® v11), onde através deles podemos obter coeficientes técnicos muito importantes como CAPEX, OPEX, PV, dimensão dos equipamentos, quantidade de matéria-prima e utilidades necessárias, entre outros.

Devido aos avanços tecnológicos e uma busca de empresas por produtos de menor impacto ao meio ambiente muitas pesquisas de viabilidade técnico-econômica estão sendo feitas nos últimos anos. Entre elas buscas por alternativas e otimizações de processos para produzir biocombustíveis (JUNQUEIRA, 2018).

2.4.1. SIMULADORES DE PROCESSO

Os simuladores de processos químicos constituem uma importante ferramenta para o engenheiro, tanto na etapa de projeto quanto na operação (SANTANA, 2008). É cada vez mais comum observar a complementação entre as simulações de processo, onde realiza-se os cálculos de balanço de massa e energia, e as análises de viabilidade dessas plantas em uma escala comercial.

Assim alguns exemplos de simuladores mais utilizados para se obter dados técnicos para o desenvolvimento da análise econômica, tanto pelo meio acadêmico quanto comercialmente, foram listados na Quadro 2.1.

Quadro 2. 1 - Lista de simuladores mais utilizados

Software	Desenvolvedor	Ferramenta Disponível
Aspen Plus	Aspen Technology	Simulação de Processo e Otimização
Aspen HYSYS	Aspen Technology	Simulação de Processo e Otimização
CHEMCAD	Chemstations	Simulação de Processo e Otimização

Software	Desenvolvedor	Ferramenta Disponível
COCO simulator	AmsterCHEM	Simulação de Processo em estado estacionário
EMSO	UFGRS	Simulação de Processos e Otimização
INDISS	RSI	Simulação dinâmica e ferramentas para Simuladores de Treinamento de Operadores
IDEAS	Andritz Automation	Simulação dinâmica e ferramentas para Simuladores de Treinamento de Operadores
OLGA	SPT Group (Schlumberger)	Simulador dinâmico para fluxo bifásico
Petro-SIM	KBC Advanced Technologies	Simulação de Processo em estado estacionário
PRO/II	Schneider Electric	Simulação de Processo em estado estacionário
DYNSIM	Schneider Electric	Simulação dinâmica e ferramentas para Simuladores de Treinamento de Operadores
Romeo	Schneider Electric	Simulação de Processos e Otimização
SimCentral	Schneider Electric	Simulação de Processos e Otimização
UniSim Desing Suite	Honeywell	Simulação de Processos e Otimização
UniSim Competency Suite	Honeywell	Simulação de Processos e Otimização

Fonte: Adaptada de REJOWSKI (2018).

O simulador aplicado para este estudo foi o *Aspen Plus*® v11. Este *software* possui grande aplicabilidade na indústria, visto que a ferramenta possibilita ao usuário realizar o desenvolvimento do estudo em concepção e otimizá-lo. O *Aspen Plus*® é capaz de prever comportamentos das relações de balanço de massa e energia, equilíbrio de fase e suporta também a cinética das reações (ASPENTECH, 2014). Diferentemente dos ambientes de modelagem e simulação, os simuladores da *Aspen Technology* se baseiam na arquitetura modular, onde as convergências dos reciclo são feitas de modo interativos, facilitando e sendo mais claro ao usuário a construção da simulação.

2.4.2. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

O valor do produto final, *product value*, é composto por três fatores: o custo de capital, CAPEX; o custo de operação da planta, OPEX; e o retorno de investimento, ROI (TURTON *et al.* 2012)

O *Capital Expendure* (CAPEX) é conceituado como sendo o investimento na construção e instalação de uma planta, no caso industrial (TOWLER & SINNOT, 2008). Ele está subdividido em Bateria interna do processo (ISBL – *Inside Battery Limits*), equipamentos não previstos, Bateria externa do processo (OSBL – *Outside Battery Limits*) e a contingência. Em alguns casos o fator de correção de localização é aplicado (TURTON *et al.*, 2012).

O investimento na compra de todos os equipamentos que estão diretamente ligados ao processo, isto é, na fabricação do processo, está incluso no ISBL. Também estão inclusos custos de instalação (tubulação, instrumentação, fiação elétrica, construção de bases, pintura, entre outros). Porém devido a precisão para alguns equipamentos, como reatores de baixo volume, não ser muito boa, é recomendado que eles não sejam colocados na estimativa de custo de equipamentos. Por isso este tipo de equipamento é considerado como incluso nos equipamentos não previstos. O OSBL é formado por todos os equipamentos que funcionam para dar suporte ao processo, ou seja, tanques para armazenamento de matérias-primas, caldeiras a vapor, tratamento de efluentes, tratamento de resíduos sólidos, entre outros. A contingência é adicionada no CAPEX com a finalidade de prevenir novos custos, flutuações de preços, inflações, atrasos e quaisquer outros valores não previstos.

O *Operational Expenditures* (OPEX) são os custos produzidos diariamente pela planta industrial para que ela opere. Estes custos se encontram listados na Quadro 2.2. Os custos podem ser divididos em: custos variáveis, que variam diretamente com a taxa de produção do produto; custos fixos, que são os fatores que não variam com a produção; e as despesas gerais, que estão associadas as atividades administrativas (TURTON *et al.*, 2012).

Quadro 2. 2 - Principais fatores que afetam os custos operacionais

Fator	Descrição
CUSTOS VARIÁVEIS	
Matéria-prima	Custos de insumos químicos necessários ao processo.
Utilidade	Custos das utilidades necessárias à operação do processo.
Créditos	Venda de subprodutos do processo que possuem valor de mercado. É abatida do custo variável total.
Equipe de Operação	Custo de mão-de-obra necessária à operação da planta.
Equipe de Supervisão	Custo de mão-de-obra de supervisão.
Laboratório	Custo de testes de laboratório e rotinas de análise.

Fator	Descrição
Manutenção e reparo	Custo de mão-de-obra de manutenção e materiais associados
Almoxarifado	Custos de suprimentos diversos que suportam a operação diária da unidade.
Patentes e Royalties	Custos com patentes e licenciamento de tecnologia
CUSTOS FIXOS	
Custo de <i>Overhead</i>	Engloba todos os custos associados a operações de instalações auxiliares que suportam o processo de produção
Impostos e Seguros	Custos associados a impostos de propriedade e seguro de responsabilidade.
Depreciação	Custos associados ao decréscimo do valor da unidade física, como prédios, equipamentos etc.
DESPESAS GERAIS	
Administração, Distribuição e Venda,	Custos associados a atividade administrativas que não sejam diretamente relacionadas ao processo de produção.
Custo Operacional (OPEX)	CUSTOS VARIÁVEIS + CUSTOS FIXOS + DESPESAS GERAIS

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

O último custo é o retorno de investimento (ROI- *return on investment*) que é um dos índices de rentabilidade, que representam o quanto uma empresa lucrou para investir em um negócio. Ele faz uma relação entre o lucro operacional com o valor de investimento médio, tendo como objetivo central expressar o quanto se obtém de lucro de acordo com o investimento. Quanto maior for o ROI, proporcionalmente maior é o retorno financeiro anual esperado, porém ele não considera os juros (NETO, 2010).

3. CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

A metodologia aplicada é dividida em 5 etapas descritas em 6 subcapítulos, a qual se encontra no Figura 3.1. A primeira se refere a pesquisa de artigos e patentes que trazem resultados de um processo de fermentação laboratorial que produzam o isobutanol, utilizando dados de microrganismos que usam como fonte de carbono a glicose.

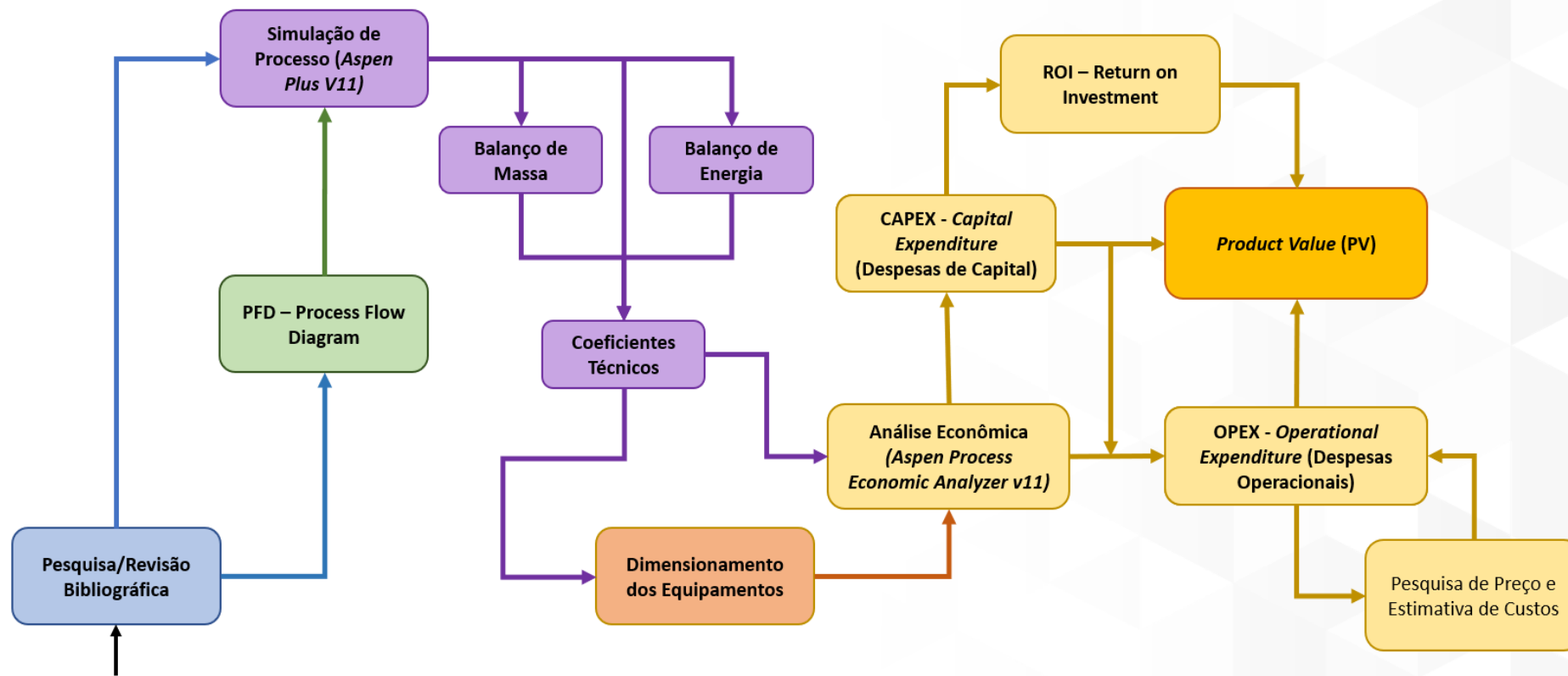
O próximo é montar o fluxograma do processo, em um PFD (*Process Flow Diagram*), que tem a finalidade de representar passo a passo do conceito do processo de produção do isobutanol, mostrando tanto a sua síntese na fermentação quanto o *downstream*, que é a separação e purificação do produto.

A terceira etapa é a construção de uma simulação (*Aspen Plus® v11*), unindo o fluxograma (PFD) desenvolvido na etapa dois com os dados obtidos na primeira etapa da pesquisa. A conexão de ambos é feita em um simulador, definindo os componentes utilizados, o pacote termodinâmico que será aplicado, adequando a reação de fermentação e definindo as utilidades aplicadas. Dessa forma é obtido, principalmente, os coeficientes técnicos que auxiliarão as próximas fases.

A quarta etapa é o dimensionamento dos fermentadores, onde a partir das informações da simulação irá se determinar as dimensões, a quantidade e as medidas dos fermentadores e dos vasos de inóculo.

A última etapa é a definição das premissas aplicáveis à avaliação econômica do processo simulado, sendo auxiliado pelo *software Aspen Process Economic Analyzer® v11*, obtendo valores como: *Capital Expenditures* (CAPEX), *Operational Expenditures* (OPEX) e *Return on Investment* (ROI). Com isso, será possível calcular o *product value* (PV) do isobutanol para a capacidade de 10 mil toneladas por ano.

Figura 3.1 - Fluxograma de blocos da metodologia



Fonte: Elaboração própria (2020).

3.1. PREMISSAS DO TRABALHO

Antes de explicar detalhadamente cada etapa é importante destacar algumas premissas adotadas para este trabalho, que foram selecionados como sendo a base para o estudo de viabilidade da produção de isobutanol.

- Processo: Produção de isobutanol pela via fermentativa.
- Produto: Isobutanol (com 99,95% isobutanol e 0,05% água em base mássica).
- Substrato: Glicose.
- Volume de controle: Da esterilização do meio e crescimento do inóculo à purificação do produto principal.
- Número de dias de operações por ano: 333 dias por ano
- Horas de operação por ano: 8000 horas por ano
- Capacidade nominal de produção da planta: 10 mil toneladas de isobutanol por ano (10 kta ou 1,25 t.h⁻¹).
- Localização: América do Sul
- Período de referência: 1º semestre de 2018

3.2. LEVANTAMENTO DE DADOS EM BASES CIENTÍFICAS

Para a avaliação econômica, como dito no início do capítulo, foi necessário primeiramente buscar estudos sobre microrganismos que produzissem o álcool, de forma natural ou com alguma modificação genética em sua estrutura, utilizando glicose como substrato. O objetivo principal é selecionar os experimentos da base científica que possuísem as melhores produtividades (g.L⁻¹.h⁻¹) e com maior disponibilidade de informações. Essa etapa é de grande importância visto que o experimento selecionado terá os seus dados inseridos na simulação do isobutanol.

Durante a pesquisa observou-se que os principais seres vivos que os estudos mostravam já eram conhecidos pela indústria de bioprocessos: bactérias do gênero *Geobacillus* e *Bacillus* e fungos do gênero *Saccharomyces*. Sendo que a *Saccharomyces cerevisiae* é considerada por autores um hospedeiro com grande potencial para produção de isobutanol por ser reconhecido

como seguro, de alta tolerância ao produto e resistente as severas condições industriais (HOHMANN, 2002; NEVOIGT, 2008; PORRO *et al.*, 2011).

Para filtrar os melhores dados, listados na Tabela 3.1, e coeficientes técnicos, foram colocados alguns fatores para serem analisados nessa etapa e assim poder selecionar apenas o experimento com os microrganismos mais eficientes. Os coeficientes técnicos são valores numéricos que representam um vínculo entre a quantidade de recursos gastos para gerar um determinado produto. Dentre eles, os principais critérios foram: alta produtividade de isobutanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e a maior concentração final (g.L^{-1}) possível do produto na corrente. Porém outros parâmetros como rendimento prático em comparação ao rendimento teórico, o nível de detalhamento e o acervo de informações dos artigos e patentes também foram considerados.

Tabela 3.1 - Dados das patentes de produção de isobutanol pela via fermentativa

Micorganismo	Concentração de Isobutanol (g.L^{-1})	Produtividade ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Tempo de fermentação (h)	Referência
<i>B. subtilis</i> BSUL03	2,5	0,046	54	Li et al, 2011
<i>B subtilis</i> BSUL02-1	0,65	0,021	30	Li et al, 2011
<i>S. cerevisiae</i> BSW205	1,6	0,05	24	Matsuda et al, 2013
<i>S.cerevisiae</i> BSW206	1,2	0,07	24	Matsuda et al, 2013
<i>S.cerevisiae</i> GEVO 3160 (<i>Pdc</i> – <i>Gpd</i> -)	14,0	0,083	168	Feldman et al, 2018
<i>G. thermoglucosidasius</i>	3,3	0,068	48	Lin et al, 2014

Fonte: Elaboração própria (2020).

Com a busca de patentes chegou-se a 6 resultados principais que forneceram a quantidade de informações o suficiente que viabilizariam a simulação do processo. Onde três são da levedura *Saccharomyces cerevisiae* (MATSUDA *et al.*, 2013; FELDMAN *et al.*, 2018); uma da bactéria *Geobacillus thermoglucosidasius* (LIN *et al.*, 2014); duas da bactéria *Bacillus subtilis* (LI *et al.*, 2011). Os rendimentos baixos em comparação ao teórico na maioria dos resultados, isso se deve ao fato do isobutanol ser um subproduto do consumo da glicose por estes seres vivos. O rendimento teórico se refere à 1 mol de isobutanol para 1 mol de glicose, ou seja, 0,411 gramas de isobutanol por grama de glicose.

Após a análise dos dados, utilizando como critérios os dois parâmetros citados (produtividade e concentração de isobutanol pós fermentação), é possível observar que os experimentos de melhores resultados são da *S cerevisiae* BSW206, *G. thermoglucosidasius* e

S. cerevisiae GEVO 3160. Porém apesar de possuir mais tempo de fermentação a *S. cerevisiae* GEVO 3160 têm uma produtividade maior de produto, que é a concentração por tempo de fermentação, tendo um grande impacto no processo. Dessa forma a levedura deste experimento foi a selecionada como base da simulação, conseguindo uma produtividade baixa ($0,083 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) quando comparado com outros produtos já consolidados pela rota fermentativa. Seu rendimento prático alcançou 52% do teórico e a concentração final de isobutanol foi de 14 g.L^{-1} . (FELDMAN *et al.*, 2018)

Segundo Feldman *et al.* (2018), esse experimento foi feito utilizando a *Saccharomyces cerevisiae* modificada, onde o Pdc- e Gpd- significam que duas enzimas, a *pyruvate decarboxylase* e a *glycerol-3-phosphate dehydrogenase*, respectivamente, foram inativadas evitando que a maior parte da glicose fosse para geração de glicerol e etanol. Além disso, conforme a Tabela 3.2, a fermentação deste experimento ocorre na temperatura de 30°C e com pH de 6,0, onde após 7 dias (168 horas) é obtido 52% de rendimento prático molar quando isobutanol chega a sua concentração mássica máxima de 14 g.L^{-1} .

Tabela 3.2 - Dados da *Saccharomyces cerevisiae* GEVO 3160

Dados	Valores
Microrganismo	<i>S. cerevisiae</i> (GEVO 3160 Pdc- Gpd-)
Temperatura da fermentação ($^{\circ}\text{C}$)	30
pH da fermentação	6,0
Rendimento Prático (mol.mol^{-1}) ($Y_{p/s}$)	0,52
Rendimento Teórico (mol.mol^{-1})	1
Produtividade ($\text{g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	0,083
Conc. de Isobutanol (g.L^{-1})	14
Tempo de fermentação (h)	168

Fonte: Feldman *et al.* (2018).

3.3. CONCEITO E DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A segunda etapa do projeto foi a construção do conceito do processo de fermentação e purificação do isobutanol. Para isso, buscou-se construí-lo baseando-se em fundamentos dos processos de fermentação aplicados na indústria. A primeira fase é a esterilização do meio de cultura que consiste em aquecer o meio a uma alta temperatura e depois resfriá-lo a temperatura

de fermentação, dessa forma as contaminações são eliminadas restando apenas a glicose e a água de processo, onde o substrato se encontra diluído. Para esse estudo adotou-se o sistema de esterilização contínua. Onde o meio de cultura é esterilizado ininterruptamente, utilizando um trocador de calor, um aquecedor e um resfriador. Posteriormente o meio esterilizado é adicionado ao fermentador (SCHMIDELL *et al.*, 2011).

Para esse estudo os fermentadores operaram em batelada simples. Ou seja, após o carregamento do meio o fermentador ficará sem alimentação ou retirada de qualquer substância até o final do tempo de fermentação (168 horas). Porém como a fase de separação do sólido-líquido na centrifuga é constante é necessário que a retirada do produto do fermentador seja contínua. Dessa forma, para que haja descarregamento permanente a proposta foi utilizar mais de um fermentador, onde as descargas ocorram em sincronia. Assim quando um fermentador estiver descarregando os demais estarão fermentando e quando ele terminar de retirar todo o conteúdo o fermentador seguinte iniciará o procedimento.

Após a produção do isobutanol é necessário purificá-lo. Para os microrganismos, que são sólidos, o principal equipamento utilizado neste tipo de separação são as centrífugas. Para a separação da água estudos mostram processos possíveis e eficazes, que podem ser futuramente otimizados, de separação da mistura azeotrópica heterogênia formado entre a água e o isobutanol aplicando uma sequência de colunas de destilação com um decantador entre eles (ANDRE *et al.*, 2018).

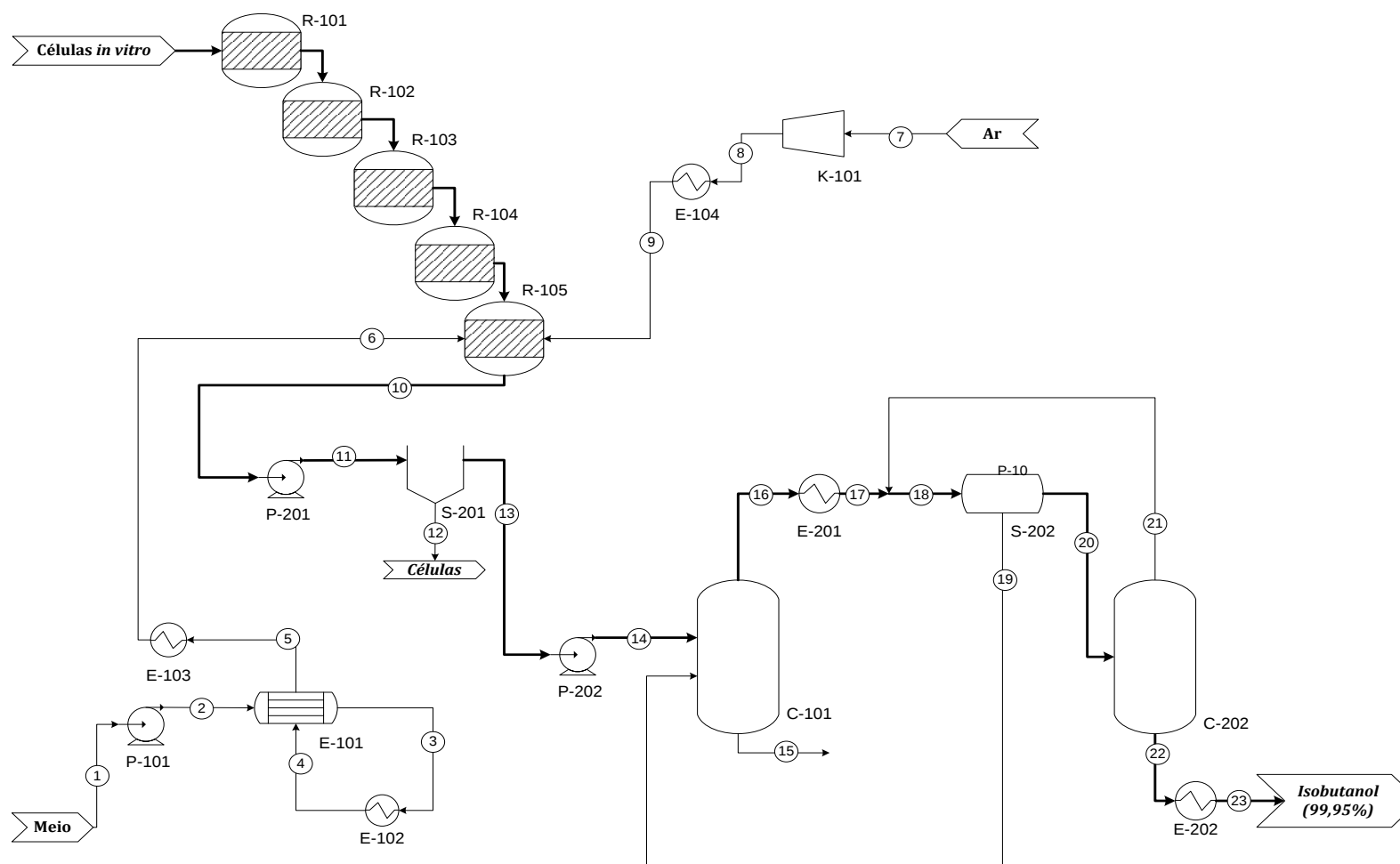
A partir dessas informações foi proposto um processo para fermentação e purificação do produto e para representar e descrevê-lo construiu-se um *Process Flow Diagram (PFD)*, Figura 3.2.

3.3.1. Unidade de Fermentação

A primeira etapa do processo é com relação ao crescimento da biomassa, *S. cerevisiae*, que se inicia em cultivos em escala laboratoriais e são escalonados nos trens de inóculo através de reatores com diferentes volumes. Uma das recomendações da bibliografia é a utilização de uma propagação de escala no volume dos reatores de 10 vezes (STANBURY *et al.*, 1995). Logo após o crescimento em cada uma das dornas do trem de inóculo (R-101, R-102, R-103 E R-

104) os microrganismos passam da última dorna (R-104) para o reator principal (R-105), fermentador.

Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção de isobutanol pela via fermentativa



Fonte: Elaboração própria (2020).

A esterilização do meio de cultura se inicia com o meio (1) passando por uma bomba (P-101) e sendo enviado (2) para um trocador de calor (E-101) no qual há a troca de energia térmica. A corrente (3), aquecida para temperatura próxima a esterilização, é então mandada para um aquecedor (E-102) na qual é atingida a temperatura de esterilização, após o aquecimento ela retorna (4) ao trocador (E-101) e, sendo uma fonte quente, fornece energia para a corrente de meio que chega fria (2) no equipamento. Porém ao sair do trocador (5) a temperatura dela estará acima da temperatura de fermentação, assim ela é resfriada (E-103) para que na temperatura correta ela abasteça (6) o fermentador (R-105).

Além do meio de cultura e os microrganismos o fermentador também precisa ser abastecido por oxigênio, que é obtido facilmente pelo ar. Para esse processo o ar ambiente é encaminhado (7) para um compressor (K-101), havendo um acréscimo na temperatura e pressão. Como a temperatura é um fator importantíssimo para a eficiência da fermentação, o ar comprimido (8) é resfriado (E-104) para a temperatura de fermentação. Posteriormente a corrente (9) é encaminhada ao fermentador (R-105).

Dentro do reator (R-105) o microrganismo irá transformar a glicose (substrato) em piruvato pela glicólise, em seguida para obter energia ele realiza fermentação onde há a produção do isobutanol. Após 168 horas dentro do fermentador, o produto sólido-líquido é descarregado e enviado para a segunda unidade a de separação ou purificação do isobutanol.

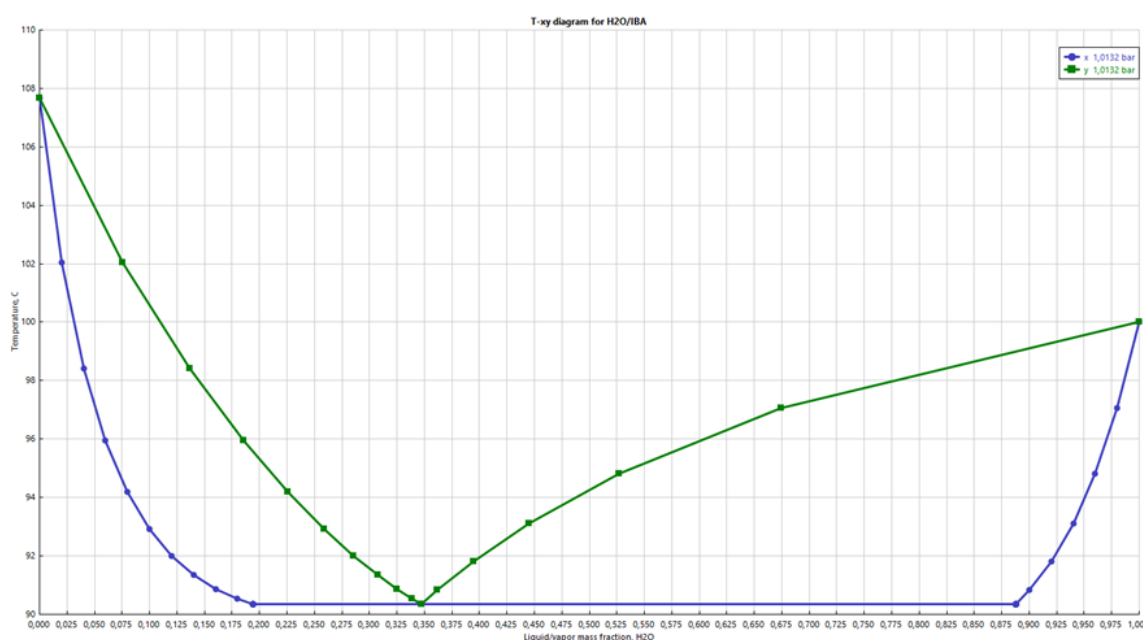
3.3.2. Unidade de separação ou purificação do isobutanol

Ao sair do fermentador (R-105) a corrente sólido-líquido (10) é bombeada (P-201) a uma centrífuga (S-201), onde da corrente que alimenta o equipamento (11) é removido os microrganismos e qualquer outro resíduo sólido presente (12). A corrente de saída líquida (13) é bombeada (P-202) para uma última etapa que é a separação líquido-líquido da mistura azeotrópica heterogênia água-isobutanol.

Segundo Castellan (1986), quando uma mistura possui desvios significativos para produzir um máximo ou mínimo na curva de pressão por vapor, haverá um ponto máximo ou mínimo na curva dos pontos de ebulição. Ou seja, neste local as curvas de líquido e vapor estarão tangentes/ na mesma posição. Dessa forma, as misturas à pressão vapor máxima ou mínima não poderão ser completamente separadas por destilação fracionada.

O Aspen Plus® v11 permite ao usuário, em *Properties*, criar no diretório *Analysis* uma nova análise, construindo um diagrama de fases de uma mistura binária de temperatura por composição, utilizando o banco de dados do *software* como fonte para os pontos, que pode ser visualizado na Figura 3.3. Desse modo, pode-se observar que para pressão de 1,013 bar, próximo ao 0,686 de fração mássica de água e a 90,4°C, a água e o isobutanol apresentam um ponto mínimo no diagrama, ou seja formam uma mistura azeotrópica.

Figura 3.3 - Diagrama de fases da mistura binária água-isobutanol.



Fonte: Aspen Plus® v11 (2020).

Seguindo o modelo de processo proposto por Andre *et al* (2018), a corrente líquida (14) é enviada para a primeira coluna de destilação (C-201) onde no fundo (15) é retirada boa parte da água, que pode ser encaminhada para tratamento. E no topo da coluna obtém-se a corrente (16) com isobutanol e água com uma fração mássica de aproximadamente 65,3% de isobutanol. Essa fração mássica é o ponto onde os dois líquidos sob pressão constante tem o seu ponto de ebulição iguais não tendo como separá-los através da evaporação. A corrente do topo (16) é resfriada (E-201) para uma temperatura menor (25°).

Posteriormente a corrente resfriada (17) se junta com um reciclo (21) da segunda coluna (C-202) seguirá (18) para a decantação (S-202) onde sai duas correntes a do primeiro refluxo (19) com uma corrente de água e baixa quantidade do álcool que retorna para a primeira coluna de destilação (C-201) e a outra (20), com fração mássica de 82,41% de isobutanol, segue para a segunda coluna de destilação (C-202). Nessa coluna retira-se pelo topo o segundo refluxo (19)

com a mistura azeotrópica a fração mássica de 76,88% de isobutanol. E por baixo, por possuir um ponto de ebulição maior que a da mistura do topo, retira-se a corrente (22) com isobutanol em uma fração mássica de 99,95% de pureza a uma alta temperatura. Por fim, a corrente (22) é resfriada (E-202) para uma temperatura menor (25°C).

3.4. AMBIENTE DE SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Esta seção busca apresentar as escolhas em relação a simulação, desde representação dos componentes, escolha do pacote termodinâmico, modelagem da reação e valores das utilidades. Estas foram desenvolvidas de forma independente e utilizando *software Aspen Plus® v11*.

3.4.1. Componentes inseridos no *Aspen Plus® v11*

Na Tabela 3.3 são listados os 8 componentes considerados para a construção da simulação, neles são considerados todas as substâncias principais do processo, desde o substrato, o ar, a fonte de nitrogênio, o produto e a célula. Eles foram inseridos no modo *Propertiers*, diretório *Components* e item *Specification*

Tabela 3.3 - Lista de componentes inseridos no *Aspen Plus® v11*

Componente	Tipo	ID do Componente	Fórmula
WATER	Conventional	H2O	H ₂ O
WATER	Solid	CELL	C ₁ H _{1,613} O _{0,557} N _{0,158}
DEXTROSE	Conventional	GLICOSE	C ₆ H ₁₂ O ₆
OXYGEN	Conventional	O2	O ₂
AMMONIA	Conventional	NH3	NH ₃
CARBON-DIOXIDE	Conventional	CO2	CO ₂
ISOBUTANOL	Conventional	IBA	C ₄ H ₁₀ O
NITROGEN	Conventional	N2	N ₂

Fonte: Elaboração própria (2020).

Um destaque deve ser dado a representação da célula. Visto que o pacote do simulador não possui a fórmula elementar da *S. cerevisiae*, a célula foi adicionada com as propriedades da água, mas como um sólido. Entretanto para que a reação representasse corretamente o consumo de substrato, do oxigênio, da fonte de nitrogênio, produzisse o produto principal e formasse o gás carbônico da fermentação é necessário que se retrate a molécula com as composições elementares do microrganismo utilizado. Roels (1983), apresenta uma das representações de composição elementar mais utilizadas e referenciadas da literatura e que foram adicionados na simulação como fórmula molecular:

$$C_1H_{1,613}O_{0,158}N_{0,158}P_{0,012}S_{0,003}K_{0,022}Mg_{0,003}Ca_{0,001} \quad (3.1)$$

Apesar de a representação ser de diversos elementos apenas o carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e o nitrogênio (N) foram inseridos, visto que são os componentes mais presentes na *S.cerevisiae*, logo mais impactantes.

Para esse estudo é utilizado como fonte de nitrogênio a amônia (NH₃), ela se faz necessária para montagem da equação estequiométrica de produção da biomassa. Porém a substância não estará presente realmente no processo, apenas representa de forma aproximada o nitrogênio contido no meio de cultura. Com isso, a quantidade de NH₃ na corrente de alimentação do fermentador irá conter apenas a quantidade suficiente para que a cinética ocorra, de forma que não esteja presente nas áreas subsequentes de separação e não impacte em seus balanços.

3.4.2. Definição do pacote termodinâmico

O pacote termodinâmico utilizado foi o *Non-Random Two Liquid* (NRTL). A escolha do método é de extrema importância para estimativa dos parâmetros de interação binárias, prevendo os coeficientes de atividade para fase líquida. Os componentes não condensáveis (O₂, N₂ e CO₂) foram declarados como componentes de Henry, certificando-se de que as constantes de Henry estivessem disponíveis para a interação entre esses gases com os solventes.

3.4.3. Utilidades do processo

Para o estudo de viabilização técnico-econômica do processo foram inseridas algumas utilidades devido as necessidades energéticas. Por isso, adicionou-se no *Aspen Plus® v11*, no modo *Simulation*, diretório *Utilities* três tipos de utilidades industriais: Água de resfriamento (AGR), eletricidade (ELECTRI) e o vapor de média pressão (MP).

A eletricidade foi inserida principalmente para atuar nas bombas, no compressor de ar e no decantador. As utilidades, que são aplicadas com a finalidade de aquecer ou resfriar as correntes de processo descrito, foram inseridas com as condições apresentadas na Tabela 3.4.

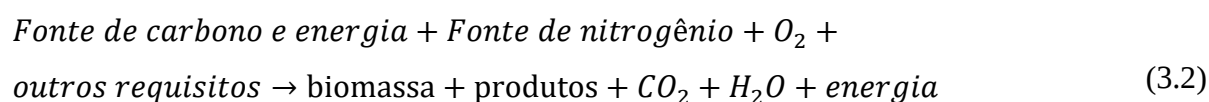
Tabela 3.4 – Lista das utilidades aplicadas no *Aspen Plus® v11*

Utilidade	Água de Resfriamento	Vapor de média pressão
ID Name	AGR	MP
Tipos de Utilidade	Water	Steam
Valor de Aquecimento/resfriamento (cal.g ⁻¹)	-4,986	485,992
Inlet temperature (°C)	20	175
Outlet temperature (°C)	25	174
Coeficiente de troca térmica (GJ.h ⁻¹ .m ⁻² .°C ⁻¹)	0,0135	0,0216
Temperatura mínima de aproximação (°C)	2	10

Fonte: Elaboração própria (2020).

3.4.4. Modelagem da reação

Stanbury *et al.* (1995) afirma que a formulação do meio de cultura é uma das etapas essenciais para um projeto de sucesso e que as substâncias presentes nele devem satisfazer os requisitos elementares para a biomassa e a produção de metabólitos. Por isso, para representar essas ações o primeiro passo é montar uma equação baseada na estequiometria do crescimento e formação do produto.



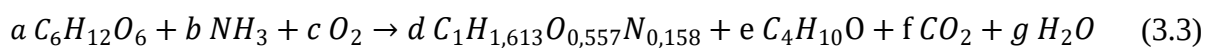
Usando como base a Equação (3.2), substituiu-se as informações pelos componentes presentes no caso estudado e foram adicionados os coeficientes estequiométricos, sendo obtida a Equação (3.3).

Fonte de carbono: $C_6H_{12}O_6$

Fonte de nitrogênio: NH_3

Biomassa: $C_1H_{1,613}O_{0,557}N_{0,158}$

Produto: $C_4H_{10}O$



Onde:

a = Coeficiente estequiométrico da glicose

b = Coeficiente estequiométrico da amônia

c = Coeficiente estequiométrico do gás oxigênio

d = Coeficiente estequiométrico do microrganismo

e = Coeficiente estequiométrico do isobutanol

f = Coeficiente estequiométrico do dióxido de carbono

g = Coeficiente estequiométrico da água

3.5. DIMENSIONAMENTO DOS REATORES

Antes de iniciar a avaliação econômica, foi feito o cálculo para: o dimensionamento do reator e dos inóculos, o número de fermentadores e o número de trens de inóculo. Os cálculos foram feitos no *software Microsoft Excel*.

Foram seguidos alguns passos, primeiro foi construída a Tabela 3.5 com os tempos das etapas que ocorrem no fermentador e nos inóculos. As etapas são: esterilização (SIP – *Steaming*

In Place), carregamento do meio, carregamento do inóculo, fermentação, descarregamento, limpeza (CIP- *Clean In Place*) e tempo morto.

Tabela 3.5 -Tempos das etapas no fermentador principal e do vaso de inóculo.

Etapa	Tempo no fermentador principal (R-105) (horas)	Tempo no último vaso de inóculo (R-104) (horas)
SIP	1	1
Carregamento do meio	3	1
Carregamento do inóculo	1	1
Fermentação	168	15
Descarregamento	20	2
CIP	2	2
Tempo morto	5	18
Tempo acumulado (total)	200	40

Fonte: Elaboração própria (2020)

O segundo foi pegar a vazão de descarregamento obtida na simulação. Como dito durante a descrição da simulação a vazão de descarregamento do reator principal (R-105) é a vazão volumétrica da corrente que chega na bomba da centrífuga (P-201), ou seja, a vazão (m³/h) da corrente 10. Com essas informações pode-se calcular os valores desejados, utilizando as equações abaixo:

Número de fermentadores:

$$n^{\circ} \text{ fermentadores} = \frac{\text{tempo total das etapas do reator principal}}{\text{tempo de descarregamento do reator principal}} \quad (3.4)$$

Número de trens de inóculo:

$$n^{\circ} \text{ trens} = \frac{\text{tempo total das etapas do vaso de inóculo}}{\text{tempo total das etapas do reator principal}} * n^{\circ} \text{ fermentadores} \quad (3.5)$$

Volume total do reator principal (R-105)

$$V_{R-105} = \frac{\text{tempo de descarregamento do reator principal} * \text{vazão de descarregamento}}{\text{fator de segurança}} \quad (3.6)$$

Para o volume do reator principal colocou-se 20% a mais no volume como um fator de segurança, dividindo o produto do tempo de descarregamento do reator principal pela vazão de

descarregamento por 0,8. Stanbury *et al.* (1995) recomenda que o volume dos vasos de inóculo escale em uma proporção de 10x o valor do vaso anterior. Porém o *software* de análise econômica, *Aspen Process Economic Analyzer*® v11, não possui uma calibração na estimativa de preço de equipamentos com volumes muito baixos, por isso só foi calculado e dimensionado os vasos que apresentasse, valor até na casa de centena de volume em litros, ou seja, 10² litros. Meyer *et al.* (2016) considera que em fermentadores a altura deve ter 3x o valor do diâmetro, assim o dimensionamento, valor de diâmetro e altura, do reator e dos vasos foi determinado utilizando a Equação (3.13)

$$V_{fermentador} = \pi * \frac{D^2}{4} * H \quad (3.7)$$

3.6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

O objetivo desta seção consiste em apresentar e descrever as principais considerações, premissas e critérios adotados na avaliação econômica do processo de produção de isobutanol pela via fermentativa. O presente trabalho baseou-se na metodologia de análise de Turton *et al.* (2012), consistindo em três etapas: estimativa dos custos de investimento fixo para a implementação do complexo (CAPEX); estimativa dos custos de operação do complexo (OPEX); realização do cálculo do valor do produto (PV - *product value*) comparando com o preço de mercado.

3.6.1. Custo de investimento (CAPEX)

As estimativas de custos de investimentos em processos industriais podem ser divididas em 5 classes definidas pela AACE *International Recommended Practice No.17R-97* (Tabela 3.6). Cada uma delas leva em conta tanto o nível de acurácia para a estimativa do custo de investimento, quanto o esforço aplicado para desenvolvimento de análise econômica em relação a classe I (com o propósito de confirmação de aprovação). Este trabalho apresenta a análise de um estudo conceitual, onde os coeficientes técnicos foram calculados no simulador e os principais equipamentos devidamente dimensionados a fim de que o *software* pudesse estimar o custo de investimento do processo.

Tabela 3.6 - Classes de Estimativa de Custo

Classe	Nível de Definição/Conclusão do Projeto	Propósito da Estimativa	Nível de Acurácia Estimada (Em relação à Classe I)	Esforço empregado na análise (Em relação à Classe V)
V	0% a 2%	Estudo de factibilidade	4 a 20	1
IV	1% a 15%	Estudo conceitual	3 a 12	2 a 4
III	10% a 40%	Controle e autorização orçamentária	2 a 6	3 a 10
II	30% a 70%	Início da fase de licitação	1 a 3	5 a 20
I	50% a 100%	Confirmação da licitação	1	10 a 100

Fonte: Adaptada de TURTON *et al.* (2012).

Diante das classes apresentadas a análise realizada por este trabalho, por se tratar de um estudo conceitual baseado apenas em fluxogramas de processo (PFD), se enquadra na classe IV. Isso define que o projeto possui uma margem de acurácia entre 3 e 12 vezes maior do que uma análise de classe I, que possui uma margem de erro para uma planta industrial química de [- 6%; + 4%] do valor estimado (TURTON *et al.*, 2012). Ou seja, um estudo classe IV sugere um erro de no mínimo [- 18%; + 12%] e de no máximo [- 72%; + 48%]. Com isso, foi adotado o valor médio de [- 45%; +30%] como margem de confiança para a estimativa do CAPEX.

A estimativa das despesas diretas, indiretas e instalações auxiliares do projeto, foi realizada pelo *Aspen Process Economic Analyzer*® v11, que tem base de custos do *software* é atualizada anualmente. As dimensões e tipos de cada equipamento foram definidos e importados pela simulação do *software Aspen Plus*® v11, exceto para os reatores.

A contingência do projeto varia com a complexidade da planta industrial e com o grau de maturidade da tecnologia envolvida, conforme a Tabela 3.7. No caso do processo proposto, a fermentação já é um processo industrialmente estabelecido, porém por não ser de conhecimento do autor que haja uma planta que produza o isobutanol em grande escala, a contingência adotada foi a de um processo industrial novo e com o grau de complexidade típico.

Tabela 3.7 - Valores de Contingência de uma planta industrial.

Maturidade do Processo	Complexidade da Planta Industrial		
	Simple	Típico	Complexo
Processo Industrialmente Estabelecido	15%	20%	25%
Processo Industrial Novo	20%	25%	30%
Processo Industrial em Estágio Inicial	25%	30%	40%

Fonte: INTRATEC (2017).

Outro aspecto que entra no cálculo do CAPEX são os equipamentos não previstos, que são equipamentos que não possuem um grande nível de acurácia na estimativa de seus custos pelo programa. O valor adotado para eles foi de 10% do custo de investimento. E por último, há também as taxas de fator de localização, de 115% em relação ao CAPEX do projeto, com o objetivo de converter o CAPEX dos Estados Unidos para o Brasil (INTRATEC, 2019).

3.6.2. Custos Operacionais (OPEX)

Um outro tipo de custo que é avaliado são as despesas do dia-a-dia de uma planta industrial. Se divide em três os tipos de custos operacionais: custos variáveis, que são funções diretamente ligadas a quantidade de matéria-prima, utilidades e créditos consumidos ou produzidos; custos fixos, que são os custos não afetados pela produção; as despesas gerais, que estão ligados basicamente às atividades administrativas e de gerência (TURTON *et al.*, 2012). A composição do OPEX, com os fatores citados acima, está listada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Composição do OPEX

Fator	Faixas Típicas	Valores escolhidos
CUSTOS VARIÁVEIS		
Matéria-prima	C_{MP}	C_{MP}
Utilidade	C_{UT}	C_{UT}
Créditos	C_c	C_c
Custos Variáveis totais (C_{VT})	$C_{MP} + C_{UT} - C_c$	
CUSTOS FIXOS		
Equipe de Operação	C_{op}	C_{OP}
Equipe de Supervisão	$(0,1-0,2) C_{op}$	
Laboratório	$(0,1-0,2) C_{OP}$	$0,2 C_{OP}$
Manutenção	$(0,02-0,1) CAPEX$	$0,02 CAPEX$
Custos de <i>Overhead</i>	$(0,5-0,7)(1,18 C_{OP} + 0,06 CAPEX)$	$0,6 (1,2 C_{OP} + 0,02 CAPEX)$

Fator	Faixas Típicas	Valores escolhidos
Impostos e Seguros	(0,014-0,05) CAPEX	0,02 CAPEX
Depreciação	0,1 CAPEX	0,1 CAPEX
Custos Fixos Totais (C_{FT})	1,92 C_{OP} + 0,152 CAPEX	
DESPESAS GERAIS		
Administração	0,15 (1,18 C_{OP} + 0,06 CAPEX)	
Distribuição e vendas	(0,02-0,2) OPEX	0,02 ($C_{FT} + C_{VT}$)
Pesquisa e Desenvolvimento	(0,02-0,2) OPEX	
Custos com Despesas	0,03 ($C_T + C_{MP}$)	
Custos de Despesas Gerais (C_{DG})	0,02 ($C_{FT} + C_{VT}$)	
CUSTO OPERACIONAL		
Custo Operacional Total (OPEX)	$C_{VT} + C_{FT} + C_{DG}$	

Fonte: Adaptado Turton *et al.* (2012).

Para esse trabalho foram feitas duas modificações em relação a metodologia proposta por Turton *et al.* (2012). A primeira se refere aos custos com as equipes de operação e a de supervisão, no qual foram contabilizados como sendo um único valor (C_{OP}). Onde a instalação funcionaria em 5 turnos com uma equipe composta por dois operadores e um supervisor, o salário dos operadores de 44.314 USD/ano e dos supervisores de 53.178 USD/ano.

A segunda modificação na metodologia é a adição nos custos fixos das despesas de dois novos fatores: o almoxarifado e os materiais de manutenção. O custo para o almoxarifado foi adicionado como sendo 10% do custo de manutenção, ou seja, 0,002% do CAPEX. Para os materiais de manutenção foi colocado o custo de 2% do CAPEX. Assim os Custos Fixos Totais (C_{FT}) foi ajustado para a Equação (3.8). As Equações (3.9), (3.10) e (3.11) representam, respectivamente, os Custos Variáveis Totais (C_{VT}), Custos de Despesas Gerais (C_{DG}) e Custo Operacional Total (OPEX).

$$C_{FT} = 1,92 C_{OP} + 0,174 CAPEX \quad (3.8)$$

$$C_{VT} = C_{MP} + C_{UT} - C_C \quad (3.9)$$

$$C_{DG} = 0,02 (C_{FT} + C_{VT}) \quad (3.10)$$

$$OPEX = C_{VT} + C_{FT} + C_{DG} \quad (3.11)$$

3.6.3. *Product Value* (PV)

O último tópico do Capítulo 3 é o cálculo do *product value* (PV). O valor do produto é o preço mínimo pelo qual o produto pode ser vendido e é composto por: custos variáveis, custos fixos, despesas gerais e o retorno de investimento. Os três primeiros custos foram mencionados e o detalhamento do cálculo de cada um já foram apresentados anteriormente. O retorno de investimento, ou *return on investment* (ROI), foi calculado a partir do custo capital total da instalação, da capacidade nominal, da taxa interna de retorno e do tempo de vida do projeto.

O custo capital total da instalação será apresentado posteriormente e a capacidade nominal já foi definida nas premissas (10 kta). E para os outros dois critérios adotou-se para o projeto a taxa interna de retorno de 7% e o tempo de vida, ou seja, o período o qual ocorre os custos do sistema, de 20 anos. Dessa forma, o ROI será calculado utilizando a função PGTO do *Microsoft Excel 2016*. Essa função financeira calcula o pagamento de um empréstimo de acordo com pagamentos e taxas de juros constantes, descrita pela fórmula abaixo:

$$=PGTO(\text{taxa}; \text{nper}; \text{VP}; \text{VF})$$

Em que, para este estudo, a “taxa” é a taxa mínima de atratividade, ou seja, a taxa de juros paga pelo empréstimo; “nper” é número de parcelas, que pode ser o período do tempo de vida do projeto; o “VP”, valor presente, é a quantia do empréstimo ou investimento, no caso deste trabalho de conclusão adotou-se como sendo a razão do custo capital total em dólares pela capacidade nominal em toneladas (USD.ton⁻¹).

Posteriormente, é feito o cálculo do preço mínimo de venda do isobutanol, pela Equação (3.12).

$$PV = ROI + C_{VT} + C_{FT} + C_{DG} \quad (3.12)$$

4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os principais resultados e discussões de origem técnica (resultado da simulação e valores do dimensionamento dos reatores) e econômica (CAPEX, OPEX e PV). Enquanto a parte de metodologia explicava como foi feita a coleta de dados, como foi montada e quais equações foram aplicadas no trabalho, os resultados e discussões tem como propósito apresentar de forma objetiva os resultados, através de análises estatísticas em forma de tabelas e figuras e interpretando seu impacto no preço final do isobutanol.

4.1. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA

4.1.1. Balanceamento estequiométrico da reação

Para balancear a reação, primeiramente, é necessário organizar todas as equações disponíveis e possíveis de se obter. A primeira (4.1) é o rendimento molar prático que é a massa de produto formado por massa de substrato consumido ($Y_{p/s}$), obtida na Tabela 3.2. A segunda (4.2) é o rendimento molar que é a massa de *S. cerevisiae* produzida por massa de substrato consumido ($Y_{x/s}$), que foi utilizado o valor proposto por Stockar e Liu (1999). E por fim as quatro equações obtidas pelos balanços atômicos da Equação (3.3): carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

$$Y_{p/s} \quad \frac{e}{a} = 0,52 \quad (4.1)$$

$$Y_{x/s} \quad \frac{d}{a} = 0,595 \quad (4.2)$$

$$\text{Balanço do carbono} \quad 6 * a = 1 * d + 1 * e + 4 * g \quad (4.3)$$

$$\text{Balanço do hidrogênio} \quad 12 * a + 3 * c = 1,613 * d + 10 * e + 2 * g \quad (4.4)$$

$$\text{Balanço do oxigênio} \quad 6 * a + 2 * c = 0,557 * d + 1 * e + 2 * f + 1 * g \quad (4.5)$$

$$\text{Balanço do nitrogênio} \quad 1 * b = 0,158 * d \quad (4.6)$$

Após a organização das equações, o segundo passo foi calcular os coeficientes estequiométricos. Por apresentar mais variáveis, total de 7, do que equações, total de 6, é preciso colocar um valor base para algum dos coeficientes estequiométricos, servindo de referência para o cálculo dos demais. Para este estudo foi colocado o valor do coeficiente estequiométrico da glicose igual a 1 e a partir dele foi feito o cálculo dos demais, utilizando as equações apresentadas anteriormente. Desta forma, os seguintes valores foram encontrados para os coeficientes:

$$a = 1$$

$$b = 0,094$$

$$c = 2,281$$

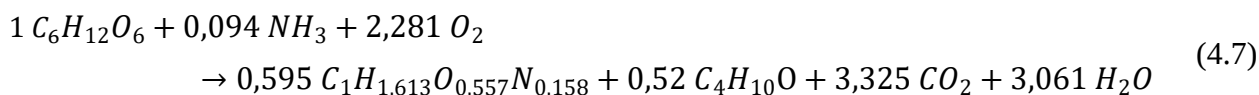
$$d = 0,595$$

$$e = 0,52$$

$$f = 3,325$$

$$g = 3,061$$

Substituindo na equação (3.3):

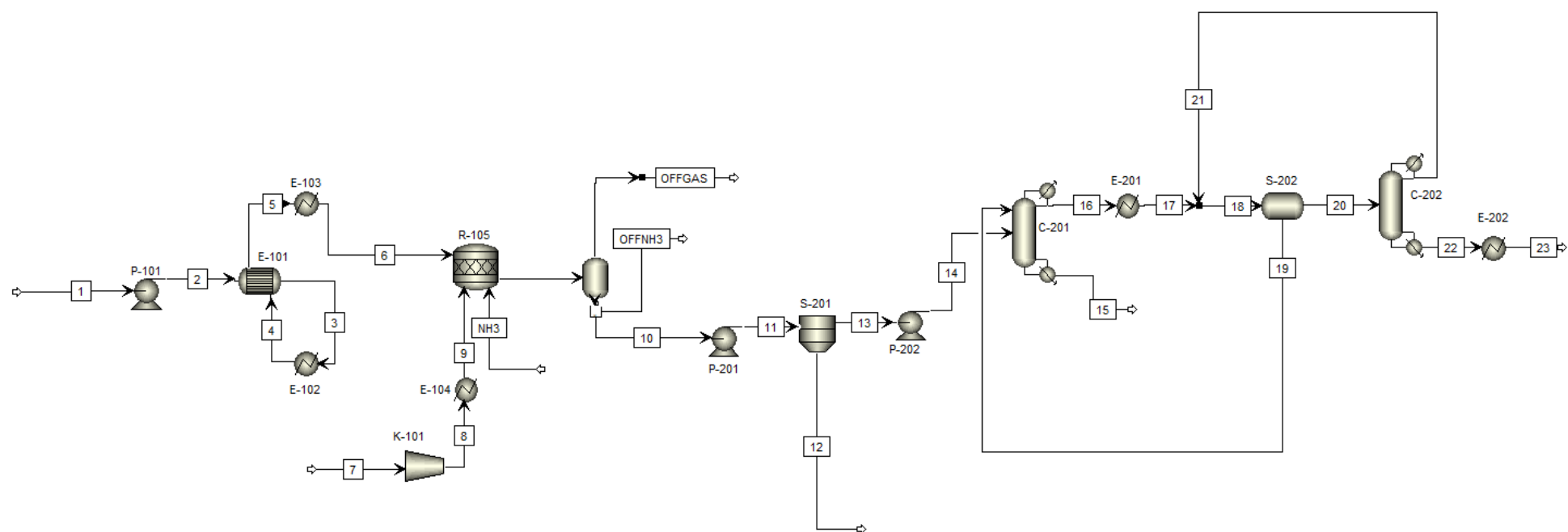


A equação (4.7) foi inserida no reator da simulação. Devido a cinética da reação não ser desenvolvida no presente trabalho, mas a estequiometria ser conhecida, foi utilizado o reator do tipo RSTOIC na simulação. Para a avaliação do processo foi considerado uma conversão de 100% da glicose, ou seja, consumo total do substrato.

4.1.2. Descrição da simulação

Nesta seção é descrito o processo adaptado do *Process Flow Diagram* (PFD) para a simulação no *Aspen Plus®* v11, utilizando os dados do experimento de Feldman *et al.* (2018). A Figura 4.1 ilustra o processo no simulador em que a descrição será dividida em duas: a

Figura 4.1 - Fluxograma da simulação de produção de isobutanol pela via fermentativa.



Fonte: Elaboração própria (2020).

primeira será sobre a unidade de fermentação apresentando e justificando os valores de temperatura da esterilização, pressão do ar comprimido e sobre os principais *inputs* para o reator e a segunda que detalhará toda a parte de separação das células bem como foi feita a simulação do sistema de separação da mistura azeotrópica para obter o isobutanol com 99,95% de pureza.

4.1.2.1. Unidade de fermentação

O processo se inicia com a esterilização do meio de cultura, onde a corrente (1) contendo glicose dissolvida a temperatura de 25°C a 1 bar, é bombeada (P-101) aumentando a pressão para 2,7 bar. Ela é encaminhada (2) ao trocador de calor (E-101), modelo HEATX, na qual ela recebe calor de outra corrente (4), com isso ela sai do trocador (3) a uma temperatura maior (112°C).

A concentração de glicose (74,40 g.L⁻¹) é uma variável que revela a quantidade de massa de soluto (glicose) por volume de solvente (água). A quantidade de massa de glicose necessária foi calculada com base na quantidade de produto que deveria ser produzida para que no final da simulação houvesse a vazão mássica de 1250 kg.h⁻¹. E o volume de água do solvente foi estimado tendo como referência a concentração do isobutanol no final da fermentação (aproximadamente 14 g.L⁻¹, conforme a Tabela 3.2).

Segundo Wetterslander *et al.* (1995), a temperatura de 121° C por 20 minutos é um valor padrão para ser utilizado na esterilização de modo que não prejudique o processo de fermentação. Assim ao passar pelo aquecimento (E-102) o meio retorna (4) para o trocador a 121°C, por ser uma fonte quente em contato com uma fonte fria ele tem sua temperatura abaixada para 35°C no final do processo. Como a temperatura de fermentação ocorre a 30°C é necessário enviar esse meio (5) para ser resfriado (E-103) até atingir a temperatura ideal e posteriormente segue (6) para o fermentador.

Paralelamente ao processo de esterilização, o ar (7) a temperatura de 25°C e a pressão de 1 bar é comprimido (K-101) e tem suas condições elevadas para 220°C e 4,44 bar. Porém assim como o meio, é necessário que o ar comprimido (8) seja resfriado (E-104) até a temperatura de fermentação (30°C).

Para a simulação foi utilizado o ar com a seguinte composição: gás oxigênio (O₂) e gás nitrogênio (N₂). Onde o primeiro foi adicionado com uma fração molar de 0,21 e o segundo com 0,79.

Também foi colocado uma corrente de amônia (NH₃) como fonte de nitrogênio. A quantidade inserida foi de um valor um pouco acima da qual será consumida na reação do fermentador. É necessário colocar um excesso tanto na amônia (NH₃) quanto no ar (7) pois a substância colocada para ser 100% consumida será a fonte de carbono, a glicose.

O controle do crescimento de microrganismo é feito nos inóculo, que irão alimentar os fermentadores, pelas condições dos meios onde a biomassa será multiplicada, o que não entrará dentro dos cálculos do simulador. Apenas será representado o crescimento de biomassa, representada no reator (R-105) pela fórmula molecular: C₁H_{1,613}O_{0,557}N_{0,158}.

O modelo do reator (R-105) utilizado na simulação é o RSTOIC, no qual foi colocado, além da temperatura de fermentação (30°C), a Equação (4.7) representando o consumo do meio e a síntese do isobutanol e da biomassa. Com isso as correntes de alimentação do reator são: a de meio esterilizado (6), a de ar comprimido (9) e a da amônia (10). Para essa simulação, como foi dito anteriormente, foi considerada uma conversão de 100% da glicose, ou seja, consumo total do substrato.

Para representar a saída de gases (O₂, N₂ e CO₂) e uma pequena quantidade de amônia líquida (NH₃) foi colocado logo após o reator (R-105) um flash (modelo FLASH₂) adiabático, na qual se retira a fração de vapor, com as especificações de *Pressure* (bar) e *Duty* (cal.sec⁻¹) igual a 0 (zero). Em sequência, foi colocado um separador (modelo SEP) para retirada da amônia e impurezas no estado líquido que na realidade não estariam lá. Com isso é considerada, para simulação, a vazão da corrente (10) que alimenta a bomba (P-201) da centrífuga como sendo a vazão de descarregamento para o cálculo do volume dos reatores.

4.1.2.2. Unidade de separação ou purificação do isobutanol

Essa unidade é a responsável pelas operações físicas que ocorrem no processo. É aqui que se retira a biomassa e a grande quantidade de água do produto. Ela se inicia com a corrente

sólido-líquido (10) sendo bombeada (P-201), sob a pressão de 2,7 bar e a 30°C, para a centrífuga (S-201), cujo modelo na simulação é o CFUGE.

Ao chegar na centrífuga, a mistura (11) é separada descarregando todo o sólido (12), biomassa, pelo fundo e a líquida (13) segue para a próxima etapa. Porém a quantidade de água presente é muito alta, pois na concentração de produto 14 g.L⁻¹ a fração mássica de isobutanol é de apenas 1,42%. E para chegar a 99,95% de pureza o produto precisa passar por um obstáculo, que é a formação da mistura azeotrópica heterogênia entre ele e a água.

Assim como na descrição do processo conceitual seguiu-se o sistema de separação do azeótropo heterogêneo, proposto por Andre *et al.*(2018). No qual a corrente líquida (13) que sai da centrífuga (S-201) é bombeada (P-202) para a primeira coluna de destilação (C-201), no modelo RADFRAC. Esta coluna de destilação possui 14 estágios, e foi especificada com a razão de refluxo na base mol igual a 1 e com a razão no refeedor na base mol igual a 0,2. Alimentando a corrente que chega (14) no estágio 4 e a corrente de refluxo (19) no estágio 1, conforme o sistema proposto.

Na parte inferior da coluna (C-201) retira-se uma grande quantidade de água (15) e pelo topo uma mistura de água e isobutanol (16) com a fração mássica de 0,653 de isobutanol a 89,6°C. Logo depois, ela é resfriada (E-201) para 30°C e se junta a corrente de refluxo (21) da segunda coluna de destilação (C-202) que possui a fração mássica de isobutanol de 0,769. As duas juntas (18) alimentam um decantador (S-202), modelo DECANter, que é recomendado para separação de misturas líquido-líquido.

No decantador (S-202) retira-se duas correntes uma com grande quantidade de água (19) que recicla para a primeira coluna (C-201) e outra que segue (20) para a segunda coluna de destilação (C-202) com a fração mássica de 0,824 de isobutanol.

A segunda coluna (C-202) foi simulada com 6 estágios, tendo apenas 1 alimentação (20) no 3º estágio. Para esse equipamento especificou uma razão de refluxo na base mol de 2,675 e uma razão no refeedor na base mol de 10. Dessa forma é obtido duas saídas, no fundo uma corrente (22) com 99,95% de isobutanol e no topo um refluxo (21) com uma fração mássica menor de isobutanol. Por sair com uma alta temperatura no fundo (107,1°C) foi resfriado (E-202) para uma temperatura mais amena, 25°C.

4.1.3. Resultados da simulação

Após os dados serem inseridos e convergidos obteve-se os resultados da simulação com o balanço de massa, onde os valores das principais correntes estão presentes no Apêndice-A e alguns dados (entalpia, entropia e densidade) são apresentados na Figura 4.2. Analisando, pode-se observar que os mais importantes objetivos foram alcançados como: a concentração de produto (corrente 10) na fermentação, que foi próxima a dos dados de Feldman *et al* (2018), com 13,94 g.L⁻¹ contra 14 g.L⁻¹ da referência; a vazão no final do processo (corrente 23) foi de 1250 ton.h⁻¹. Deste modo durante um ano (8.000 horas) é alcançado as 10 mil toneladas por ano; a pureza do produto que se almejava, os 99,95% de isobutanol, também foi obtida no final.

Analisando as matérias-primas da simulação pôde-se notar que para obter o isobutanol foram utilizados aproximadamente 6.701 kg.h⁻¹ de glicose, 2.715 kg.h⁻¹ de O₂ e 60 kg.h⁻¹ de fonte de nitrogênio. Sobre a eletricidade, água de resfriamento e vapor de média pressão a Tabela 4.1 apresenta as quantidades requeridas das utilidades, declaradas por equipamentos.

Tabela 4.1 - Valores das utilidades por equipamento

Utilidades	Condições	Equipamento	Carga térmica (kW)	Quantidade (ton.h ⁻¹)
Água de resfriamento	T ₀ =20°C	E-103	516,811	89,123
	T _f =25°C	E-104	707,661	122,032
		E-201	122,726	21,163
		E-202	94,887	16,363
		C-201	15.523,100	2.676,875
		C-202	4.857,370	837,628
Vapor de média pressão	T ₀ =175°C	E-102	1.025,030	1,814
	T _f =174°C	C-201	22.867,200	40,457
		C-202	4.974,380	8,801
Eletricidade		P-101	7,500	-
		P-101sp	7,500	-
		P-201	7,500	-
		P-201sp	7,500	-
		P-202	30,010	-
		P-202sp	30,010	-
		K-101	750,300	-
		S-201	180,070	-
		C-201	15,010	-
		C-202	5,500	-

Fonte: Elaboração própria (2020).

Figura 4.2 – Dados das principais correntes da simulação (ASPEN Plus® v11).

	Units	1	6	9	NH3	OFFGAS	10	13	17	18	19	20	21	23
Description														
From			E-103	E-104		B1	SEP-1	S-201	E-201	114	S-202	S-202	C-202	E-202
To		P-101	R-105	R-105	R-105		P-201	P-202	114	S-202	C-201	C-202	114	
Stream Class		CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN	CONVEN
Maximum Relative Error														
Cost Flow	\$/hr													
- MIXED Substream														
Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	25	30	30	30	30	30	30,0605	30	30,0696	25	25	30	25
Pressure	bar	1	1	4,44	1	1	1	2,7	1	1	1	1	1	1
Molar Vapor Fraction		0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Molar Liquid Fraction		1	1	0	0	0	0,995454	1	1	1	1	1	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0	0	0,00454612	0	0	0	0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Liquid Fraction		1	1	0	0	0	0,993829	1	1	1	1	1	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0	0	0,00617143	0	0	0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-70104,2	-70011,6	34,8363	-10920	-25093,1	-68212,7	-68203,8	-71778,6	-72777,2	-68358,6	-74584,8	-73373,6	-80038,4
Mass Enthalpy	cal/gm	-3636,4	-3631,59	1,21138	-641,201	-793,659	-3739,67	-3745,3	-2014,91	-1806,18	-3677,26	-1557,22	-1702,83	-1081,49
Molar Entropy	cal/mol-K	-40,7258	-40,4155	-1,8623	-23,463	0,845808	-38,9874	-38,9572	-68,5275	-76,5375	-39,8489	-90,2099	-81,3371	-135,717
Mass Entropy	cal/gm-K	-2,1125	-2,09641	-0,0647591	-1,3777	0,0267517	-2,13743	-2,13927	-1,92364	-1,89951	-2,14362	-1,88345	-1,88764	-1,83382
Molar Density	mol/cc	0,053008	0,0527471	0,000176156	3,96748e-05	3,96748e-05	0,0542728	0,0541565	0,0245595	0,0213898	0,0530351	0,0177476	0,0198462	0,0108671
Mass Density	gm/cc	1,02191	1,01688	0,0050658	0,000675685	0,0012544	0,989953	0,986218	0,874903	0,861866	0,985897	0,850044	0,855157	0,80425
Enthalpy Flow	cal/sec	-9,29682e+07	-9,28454e+07	4398,14	-10605,3	-3,60362e+06	-9,22364e+07	-9,18052e+07	-1,09613e+06	-2,96703e+06	-722982	-2,25189e+06	-1,8709e+06	-375706
Average MW		19,2785	19,2785	28,7574	17,0306	31,617	18,2403	18,2105	35,6238	40,2934	18,5895	47,8962	43,0892	74,0076
★ Mole Flows	kmol/hr	4774,12	4774,12	454,507	3,49625	516,995	4867,88	4845,75	54,9756	146,767	38,0748	108,692	91,7936	16,8987

Fonte: Aspen Plus® v11 (2020).

Como mostrado no descritivo da simulação, o trocador de calor (E-101) utiliza as próprias correntes do processo para troca térmica, sendo um processo de integração energética comum na indústria para a esterilização do meio. Isto auxiliou a minimizar a quantidade de água de resfriamento do E-103 e de vapor de média no E-102.

É importante destacar também sobre as colunas de destilação que utilizam todas as utilidades, isso se deve ao fato de ao calcular os equipamentos ele inclui os condensadores, refeedores, bombas e a coluna. Observa-se também que a primeira coluna (C-201) possui um gasto maior de utilidades do que a segunda (C-202), isso se deve a ela ter mais que o dobro no número de estágios, respectivamente 14 e 6 estágios.

Neste contexto, os coeficientes técnicos de consumo de cada matéria-prima e utilidades foram obtidos e normalizados em função do total de isobutanol obtido. Dessa forma, observa-se na Tabela 4.2, que sintetiza os coeficientes para esses parâmetros do processo. Ela mostra o alto consumo de glicose para que no período de um ano se produza as 10 mil toneladas de isobutanol, o que já era esperado devido ao baixo rendimento molar para conversão de substrato em produto no fermentador. E observa-se também o alto consumo de água de resfriamento que se deve pelo resfriamento de um alto volume de água que é retirado no fundo da primeira coluna de destilação. Foi também considerado a água de processo que é a quantidade de água utilizada para dissolver a glicose do meio de cultura.

Tabela 4.2 - Coeficientes técnicos do processo.

Fator	Coeficiente	Utilidade
Materia-prima		
Glicose	5,361	ton/ton Isobutanol
Utilidade		
Eletricidade	832,720	kWh/ton Isobutanol
Vapor de média	40,857	tonne/ton Isobutanol
Água de resfriamento	3010,546	tonne/ton Isobutanol
Água de processo	68,000	tonne/ton Isobutanol

Fonte: Elaboração própria (2020).

4.1.4. Dimensionamento dos reatores

Após obter os resultados da simulação do processo é possível determinar o número de fermentadores, o número de trens de inóculo, o volume dos reatores e vasos de inóculo e por fim as dimensões deles.

Iniciando pelo número de fermentadores, Equação (3.10), que é dado pela razão do tempo total das etapas do reator principal, 200 horas, e o tempo de descarregamento do reator principal, 20 horas. Obtendo o valor de 10 fermentadores principais (R-105) no total.

Posteriormente é calculado o número de trens de inóculo pela Equação (3.11), que se dá pela razão do tempo total das etapas do vaso de inóculo, 40 horas, pelo tempo total das etapas do reator principal, 200 horas, o resultado é multiplicado pelo número de fermentadores calculados anteriormente, 10 fermentadores. Assim o resultado é de 2 trens de inóculo, que dão suporte na alimentação dos reatores principais.

O cálculo do volume total do reator principal, no caso dos 10 reatores principais, que é obtido pela Equação (3.12) que é o produto do tempo de descarregamento do reator principal, 20 horas, pela vazão de descarregamento, $89,693 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Utilizando um volume extra, para a segurança do processo, de 20% o resultado do produto foi dividido por 0,8 afim de adequar para o volume final. Obtendo o valor de $2.242,320 \text{ m}^3$. Os demais volumes de vasos inóculo foram calculados como sendo 10x menos do que a etapa posterior, conforme a Tabela 4.3.

Por fim, realiza-se o cálculo do dimensionamento dos reatores principais e dos vasos de inóculo, calculando pela Equação (3.13) o diâmetro e a altura. Dessa forma, se dispõe do volume do fermentador ou do vaso e a relação entre a altura e o diâmetro que é de 3 para 1 (MEYER *et al.*, 2017). Substituindo o H por $3 \cdot D$ é calculado o diâmetro pela Equação (4.1).

$$V_{\text{fermentador}} = \pi * \frac{D^2}{4} * 3 * D \quad (4.8)$$

Após encontrar o diâmetro multiplicou-se o valor por três para encontrar a altura. Em resumo foi construída a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Coeficientes técnicos do processo

Equipamento	Número de equipamentos	Volume (m ³)	Altura (m)	Diamêtro (m)
PREINOC R-101	2	0,224	1,370	0,457
PREINOC R-102	2	2,242	3,951	0,984
PREINOC R-103	2	22,423	6,359	2,120
PREINOC R-104	2	224,232	13,699	4,566
R-105	10	2.242,320	29,514	9,838

Fonte: Elaboração própria (2020).

Durante a montagem notou-se que o tempo de fermentação causou um aumento no tempo total do fermentador principal tornando-o elevado, resultando em um valor alto no número de fermentadores. Por exemplo, caso se substitua o tempo de fermentação de 168 horas para a metade, 84 horas, seriam necessários apenas 6 fermentadores. Para ver o impacto no final, seria necessária uma análise de sensibilidade variando o tempo de fermentação e analisando o impacto no valor do produto.

4.2. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA

4.2.1. CAPEX

Utilizando as premissas adotadas no tópico 3.7.1, para a capacidade de 10 quilotoneladas por ano de isobutanol, foi possível fazer a estimativa exportando os dados do *Aspen Plus*® v11 para o *Aspen Process Economic Analyzer*® v11. Neste software foram mapeados os equipamentos conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Mapeamento e custo dos equipamentos no *Aspen Process Economic Analyzer*® v11.

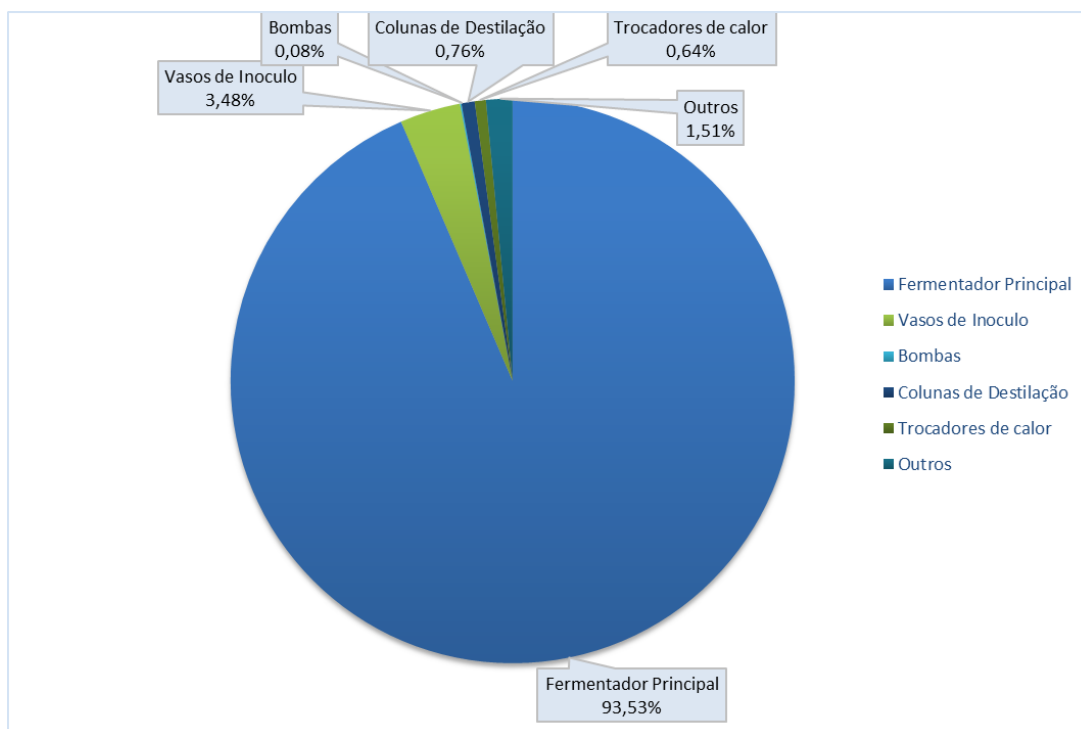
Equipamento	Nº de equipamentos	Modelo	Custo do Equipamento (USD)
C-201-cond	1	DHE TEMA EXCH	62.000,00
C-201-cond acc	1	DHT HORIZ DRUM	28.600,00
C-201-reb	1	DRB U TUBE	96.700,00

Equipamento	N° de equipamentos	Modelo	Custo do Equipamento (USD)
C-201-reflux pump	1	DCP CENTRIF	8.500,00
C-201-tower	1	DTW TRAYED	327.300,00
C-202-cond	1	DHE TEMA EXCH	26.900,00
C-202-cond acc	1	DHT HORIZ DRUM	16.700,00
C-202-reb	1	DRB U TUBE	56.400,00
C-202-reflux pump	1	DCP CENTRIF	5.500,00
C-202-tower	1	DTW TRAYED	91.100,00
E-101	1	DHE TEMA EXCH	420.600,00
E-102	1	DHE TEMA EXCH	88.200,00
E-103	1	DHE TEMA EXCH	33.400,00
E-104	1	DHE TEMA EXCH	33.500,00
E-201	1	DHE TEMA EXCH	18.000,00
E-202	1	DHE TEMA EXCH	15.200,00
K-101	1	EAC CENTRIF M	610.700,00
P-101	1	DCP CENTRIF	11.600,00
P-101sp	1	DCP CENTRIF	11.600,00
P-102	1	DCP CENTRIF	11.600,00
P-102sp	1	DCP CENTRIF	11.600,00
P-202	1	DCP CENTRIF	14.300,00
P-202sp	1	DCP CENTRIF	14.300,00
R-101	2	DVT JACKETED	24.200,00
R-102	2	DVT JACKETED	99.600,00
R-103	2	DVT JACKETED	361.200,00
R-104	2	DVT JACKETED	2.817.600,00
R-105	10	DVT JACKETED	88.744.000,00
S-201	1	ECT SOLID BOWL	803.000,00
S-202	1	DHT HORIZ DRUM	20.500,00

Fonte: Elaboração própria (2020).

Pode-se observar que o equipamento mais caro é o fermentador principal (R-105) com USD 8.874.400,00 cada, seguido pelos últimos vasos de inóculo com USD 1.308.800,00 cada e pelo compressor com USD 610.700,00. A Figura 4.3 exibe a distribuição dos custos de aquisição dos equipamentos em porcentagem, onde poderá se observar quais os equipamentos que exercem maior influência.

Figura 4.3 - Distribuição da Aquisição dos Equipamentos.



Fonte: Elaboração própria (2020).

A Figura 4.1 mostra que os fermentadores principais exercem uma influência muito grande na aquisição dos equipamentos, 93,53%. O seu alto custo se deve ao fato deles possuírem um volume altíssimo, embora se encontre volumes dessa ordem na indústria, não era esperado para uma capacidade de 10 kta. O principal motivo para o alto volume foi a baixa concentração de produto na corrente de saída, que gerou uma vazão de descarregamento alta para obter 1250 kg.h⁻¹ de produto.

Outro ponto é o número de fermentadores, 10, que por mais que o custo individual fosse alto ter menos reatores operando diminuiria bastante o custo relacionado a eles. O número de reatores está diretamente ligado ao tempo de fermentação, de 168 horas, que aumentou muito o tempo total da mistura no reator, fazendo com que fossem necessários muitos fermentadores para que se alinhasse o descarregamento. Porém seria necessário realizar uma análise de sensibilidade, variando ambos parâmetros no simulador para otimizar o processo

Um outro ponto que pode ter originado um elevado número de fermentadores é o regime de condução, do tipo batelada simples, adotado para o processo. SCHMIDELL *et al.* (2001) apresenta outros três possíveis regimes para a condução de um processo fermentativo. O primeiro se refere a batelada alimentada, utilizado quando deseja-se controlar a alimentação de substrato de forma gradual durante a fermentação. Sendo eficiente para que o metabolismo microbiano se desloque para a via metabólica desejada. O segundo regime é semicontínuo, ou em cortes, que se baseia em retirar parte do mosto fermentativo, com o produto, em diferentes períodos, a fim de evitar que o produto fique em altas concentrações, evitando a inibição por produto. E o último é o regime contínuo, onde a alimentação de substrato e a retirada do produto ocorre de forma constante. Porém apresenta restrição de sua aplicação para algumas condições. Devido a toxicidade de substâncias como o isobutanol, o regime de batelada em cortes se mostra uma ótima opção para a otimização do processo.

Após os fermentadores vem os vasos de inóculo (3,48%), outros – centrífuga, compressor e decantador (1,51%), colunas de destilação (0,76%), trocadores de calor (0,64%) e por fim as bombas (0,08%). O total de custo com aquisições foi de USD 94.884.400,00, o que inclui a área inserida no *software* está representada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Premissas inseridas no *Aspen Process Economic Analyzer*® v11.

Nome	Tipo de solo	Tipo de Área	Cumprimento (m)	Largura (m)	Área total (m ²)
A-100	Argila	GRADE	80	150	12000

Fonte: Elaboração própria (2020).

Considerando uma planta industrial com a capacidade de 10 quilotoneladas por ano (kta) de isobutanol (99,95%), foi estimado o valor do CAPEX pelo mesmo software que estimou o custo dos equipamentos. A composição do custo de ISBL (*Inside Battery Limits*) e OSBL (*Outside Battery Limits*) é dividida em: Custos Totais Diretos de Campo, Custos Totais Indiretos de Campo e Custos Totais Fora do Campo. Conforme a Tabela 4.6, foi adicionado para o cálculo do CAPEX: Equipamentos não previstos (10%), Contingência (25%) e os fatores de localização e temporal (15%).

Tabela 4.6 - Composição do CAPEX

Componente	Milhões de Dólares/Fator de multiplicação	% do CAPEX
Aquisição de equipamentos	94.884.400,00	40,49%
Sobressalentes	2.895.600,00	1,24%
Instalação de equipamentos	2.129.840,00	0,91%

Componente	Milhões de Dólares/Fator de multiplicação	% do CAPEX
Custos Totais com Equipamentos	99.909.840,00	42,64%
Tubulação	6.258.434,00	2,67%
Construção civil	2.716.236,00	1,16%
Aço	797.218,00	0,34%
Instrumentação	2.914.693,00	1,24%
Eletrificação	2.397.268,00	1,02%
Isolamento	686.844,00	0,29%
Pintura	141.502,00	0,06%
Custos Totais Diretos de Campo	115.822.035,00	49,43%
Funcionários do escritório de campo	2.748.501,00	1,17%
Custos indiretos da construção	6.064.101,00	2,59%
Custos Totais Indiretos de Campo	8.812.602,00	3,76%
Frete	4.401.701,00	1,88%
Impostos e licenças	6.877.601,00	2,94%
Escritório de engenharia e sede	4.496.301,00	1,92%
Despesas gerais e administrativas	4.077.418,00	1,74%
Taxas de contrato	3.701.029,00	1,58%
Custos Totais Fora do Campo	23.554.050,00	10,05%
Custos do projeto para ISBL	148.188.686,00	63,24%
Equipamentos não previstos (10% ISBL)	14.818.869,00	6,32
Contingência de projeto (25% ISBL+Equip. não previstos)	40.751.889,00	17,39
CAPEX do Projeto (EUA)	203.759.444,00	86,96%
Fator de localização (1,15)	30.563.917,00	13,04%
Fator de atualização temporal (1,00)	0,00	0,000%
CAPEX (Local e Ano desejados)	234.323.360,00	100,000%

Fonte: Elaboração própria (2020).

Pela Tabela 4.7 verifica-se que o custo do CAPEX é estimado pelo *software* para os Estados Unidos, e como fator de ajuste para o Brasil multiplica-se o valor por 1,15, conforme a INTRATEC (2019).

O CAPEX específico, que representa a razão do custo de aquisição da planta por tonelada de produto produzido anualmente é de 23.432,34 USD.ton⁻¹. Para o estudo, Classe 4, com a margem de erro [-45%; -30%], a faixa do CAPEX específico é de 12.887,78 USD.ton⁻¹ a 30.462,04 USD.ton⁻¹.

Para o custo total de investimento no Brasil adiciona-se ao CAPEX, calculado para o Brasil, o capital de giro no valor de 5%. Assim o valor do custo total do investimento é de USD 246,04 milhões, o que já era esperado devido ao elevado número de fermentadores volumosos.

4.2.2. OPEX

Os custos necessários para a operação da planta foram calculados a partir das equações e premissas mostradas na metodologia, tópico 3.7.2. Para o cálculo dos custos de variáveis foi realizado uma busca de preço das utilidades e glicose. O valor do OPEX e sua distribuição são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Composição do OPEX

Fator	Preço (USD.t ⁻¹ ou kWh)	Valor (MMUSD.ano ⁻¹)
CUSTOS VARIÁVEIS		
Matéria-prima	600,00	32,16
Custo de Matérias-primas (C_{MP})		32,16
Água de Resfriamento	0,055	1,67
Eletricidade	0,167	1,39
Vapor de Média Pressão	16,690	6,82
Água de Processo	0,407	0,28
Custo de Utilidades (C_{UT})		10,15
Custos Variáveis totais (C_{VT})	C_{MP} + C_{UT} - C_c	42,32
CUSTOS FIXOS		
Operador (2 op. em 5 turnos)	44.314,81	0,44
Supervisor (1 sup. Em 5 turnos)	53.178,46	0,27
Laboratório		0,14
Manutenção		4,69
Custo total com mão de obra		5,54
Almoxarifado		0,47
Materiais de manutenção		4,69
Custo total com materiais		5,16
Custos de <i>Overhead</i>		3,32
Impostos e Seguros		4,69
Depreciação		23,43
Custo adicional		31,44
Custos Fixos Totais (C_{FT})	1,92 C_{OP}+0,174 CAPEX	42,13
DESPESAS GERAIS		
Administração, Distribuição, Venda e PI&D		1,69
Custos de Despesas Gerais (C_{DG})	0,02 (C_{FT}+C_{VT})	1,69
CUSTO OPERACIONAL		
Custo Operacional Total (OPEX)	C_{VT}+C_{FT}+C_{DG}	86,14

Fonte: Elaboração própria (2020).

O cálculo pode ser feito também com as Equações (3.8), (3.9), (3.10) e (3.11):

$$C_{FT} = 1,92 (0,443 + 0,266) + 0,174 * (234,323) \quad (4.9)$$

$$C_{VT} = 32,163 + 10,154 - 0 \quad (4.10)$$

Onde chega-se ao valor para $C_{FT} = 42,133 \text{ MMUSD.ton}^{-1}$ e $C_{MP} = 42,317 \text{ MMUSD.ton}^{-1}$

$$C_{DG} = 0,02 (42,133 + 42,317) \quad (4.11)$$

Obtendo o valor de $C_{DG} = 1,689 \text{ MMUSD.ton}^{-1}$. Por fim o cálculo do OPEX se dá por:

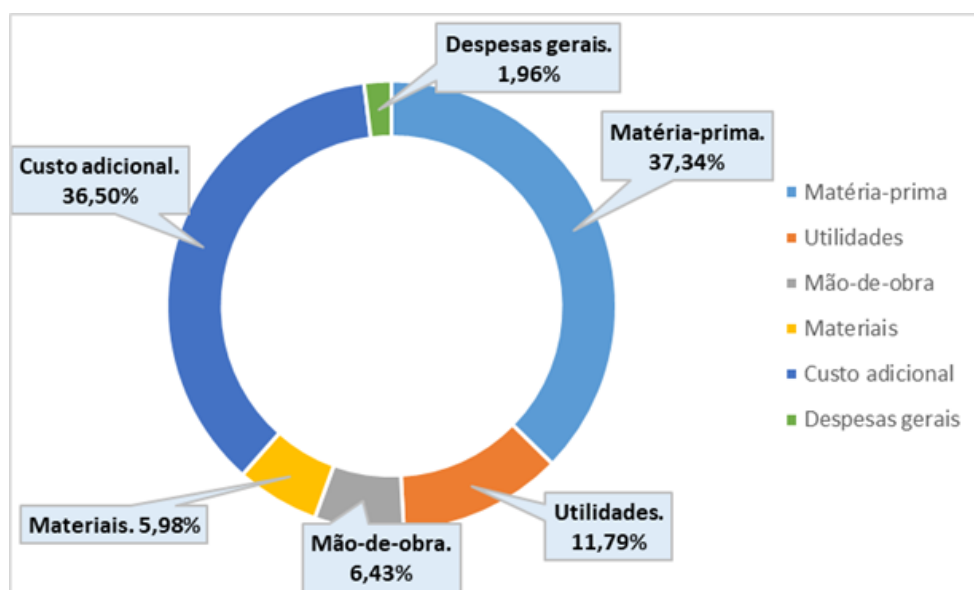
$$OPEX = 42,133 + 42,317 + 1,689 \quad (4.12)$$

Assim o OPEX calculado, tanto pelas equações quanto na tabela é de aproximadamente $86,14 \text{ MMUSD.ano}^{-1}$. Para as utilidades usou-se a base de preços da INTRATEC (2019) e o preço da glicose utilizado foi o preço médio encontrado no site da *Alibaba Group*, o valor adotado foi de $600,00 \text{ USD.ton}^{-1}$.

Observa-se que os custos variáveis totais (USD 42,32milhões) são similares aos custos fixos totais (USD 42,13 milhões), visto que a diferença é bem pequena, aproximadamente USD 0,19 milhões. Com isso, não pode haver um mais impactante no OPEX do que o outro. Enquanto os custos de despesas são de apenas USD 1,69 milhões.

O OPEX específico foi de $8.613 \text{ USD.ton}^{-1}$, ou seja para produzir 1 tonelada de isobutanol gasta-se USD 8.613,00 na operação. Por se tratar de um estudo conceitual, Classe 4 a faixa do OPEX específico é de $4.737,681 \text{ USD.ton}^{-1}$ a $11.198,15 \text{ USD.ton}^{-1}$. A fim de poder visualizar melhor a distribuição dos custos, construiu-se a Figura 4.4, que ilustra o OPEX dividido em subtópicos.

Figura 4.4 - Distribuição do OPEX



Fonte: Elaboração própria (2020).

Nesse cenário, analisa-se que os custos operacionais totais são fortemente impactados por dois fatores, a matéria-prima, que totaliza por ano USD 32,16 milhões, e os custos adicionais, totalizando por ano USD 31,44 milhões. De acordo com a Figura 4.2, o custo anual com matéria-prima representa 37,34% (USD 32,16 milhões), custos adicionais com 36,50% (USD 31,44 milhões), utilidades 11,79% (USD 10,15 milhões), mão-de-obra 6,43% (USD 5,54 milhões), materiais 5,98% (USD 5,16 milhões) e as despesas gerais 1,96% (USD 1,69 milhões).

4.2.3. *Product Value* (PV)

Com os valores do custo de aquisição, CAPEX, e o de operação, OPEX, da planta industrial do processo de produção do isobutanol já obtidos, o próximo passo foi calcular a última parcela que compõe o valor do produto. Sendo que ele é o preço mínimo pelo qual o isobutanol produzido por via fermentativa pode ser vendido.

Como já mencionado, o *product value* é composto por: custos variáveis, custos fixos, despesas gerais e o retorno de investimento (ROI). O *return on investment* foi calculado pela fórmula estatística PGTO:

$$=PGTO(\text{taxa}; \text{nper}; \text{VP}; \text{VF})$$

Essa fórmula foi inserida no *software Microsoft Excel 2016* e com isso substituindo a “taxa” por 7% (taxa interna de retorno); “nper” por 20 (período de pagamento); e no “VP”, valor presente, foi inserido -24.603,95 USD.ton⁻¹. Assim o ROI obtido foi de 2.322,44 USD.ton⁻¹.

Com isso, a equação do *product value* (Equação 3.18), teve suas variáveis substituídas e o resultado foi de preço mínimo de venda de 10.936,40 USD por tonelada de isobutanol (10,94 USD.kg⁻¹).

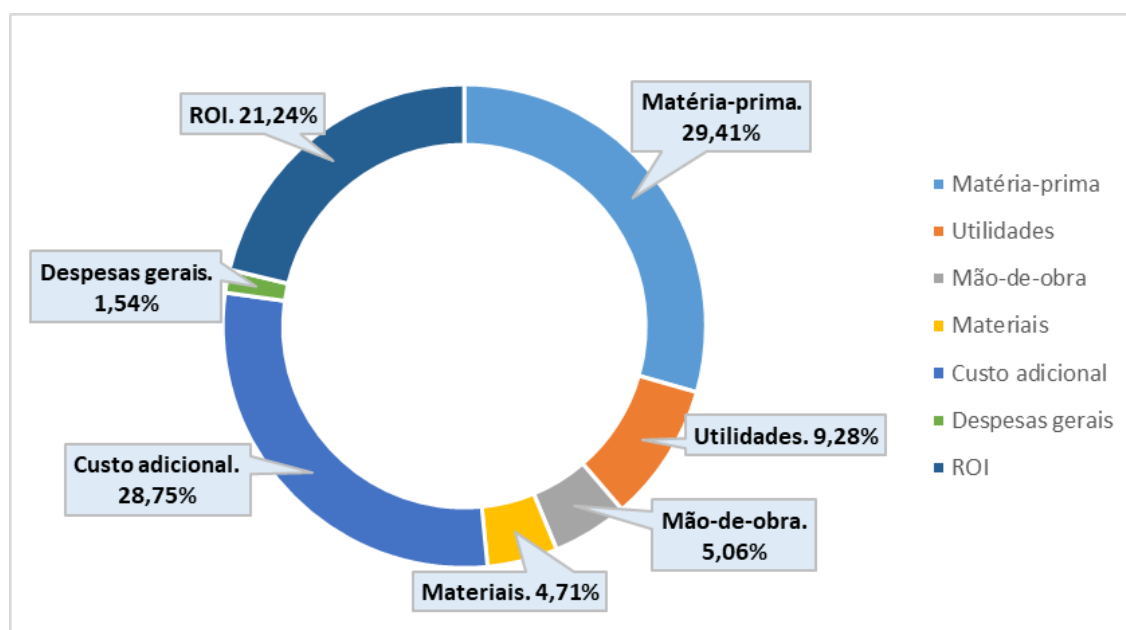
$$PV = 2,322,44 (ROI) + 4.231,70 (C_{VT}) + 4.213,36(C_{FT}) + 168,90 (C_{DG}) \quad (3.18)$$

A composição das parcelas que levaram ao *product value* do isobutanol é exibida na Tabela 4.8 e as porcentagens na Figura 4.5.

Tabela 4.8 - Composição do *product value* do isobutanol.

Fator	Valor específico (USD.ton ⁻¹ isobutanol)	Participação no <i>product value</i> (PV)
Matéria-prima	3.216,30	29,41%
Utilidades	1.015,40	9,28%
Custos Variáveis Totais	4.231,70	38,69%
Mão-de-obra	553,73	5,06%
Materiais	515,51	4,71%
Custos adicionais	3.144,12	28,75%
Custos Fixos Totais	4.213,36	38,53%
Despesas Gerais	168,90	1,54%
Return on Investment (ROI)	2.322,44	21,24%
Product Value (PV)	10.936,40	100,00%

Fonte: Elaboração própria (2020).

Figura 4.5 - Distribuição do *product value*

Fonte: Elaboração própria (2020).

O *product value* é sensível principalmente aos custos variáveis (matéria-prima e utilidades) e aos custos fixos. A matéria-prima é responsável por 29,41% (3.216,30 USD.ton⁻¹ isobutanol), os custos adicionais com 28,75% (3.144,12 USD.ton⁻¹ isobutanol), *return on investment* com 21,24 % (2.322,44 USD.ton⁻¹ isobutanol), utilidades com 9,28% (1.015,40 USD.ton⁻¹ isobutanol), mão-de-obra com 5,06% (553,73 USD.ton⁻¹ isobutanol), materiais com 4,71% (515,51 USD.ton⁻¹ isobutanol) e por fim despesas gerais com 1,54% (168,90 USD.ton⁻¹

isobutanol). Se tratando de um estudo de Classe 4, utilizando a margem de erro [-45%; -30%] a faixa do *product value* é de 8.019,86 USD.ton⁻¹ a 12.880,77 USD.ton⁻¹.

O preço médio encontrado em plataformas de negócio, como o *Alibaba Group*, para o isobutanol, variam de 800 USD.ton⁻¹ a 1.600 USD.ton⁻¹. Comparando o *product value*, 10.936,40 USD.ton⁻¹, com o valor médio encontrado, 1.200,00 USD.ton⁻¹, percebe-se que o preço do isobutanol por via fermentativa encontrado por este estudo, utilizando dados científicos, foi nove vezes maior do que o preço do isobutanol produzido pelos processos químicos já consolidados.

Este resultado mostra que o impacto do CAPEX, influenciado pelo custo dos fermentadores, presente no cálculo dos custos fixos totais (38,53% do PV), e dos custos variáveis (38,59% do PV), foram os fatores mais expressivos para o alto valor do preço encontrado pelo estudo.

Avaliando as variáveis que compõem o *product value*, pode-se discutir algumas maneiras de abaixar o PV, aproximando-o do preço de mercado. Primeiro é a mudança no regime de condução utilizado para os fermentadores, pois devido ao produto ser tóxico à levedura o regime em batelada em cortes pode ser uma opção mais viável. Com isso a produtividade do isobutanol poderá aumentar e com isso serão requeridos uma menor quantidade e menor volume dos fermentadores. O segundo ponto é investir no avanço com relação a pesquisas na área da biotecnologia, utilizando principalmente a tecnologia de DNA recombinante em novas leveduras, ou outros microrganismos, para que produzam o isobutanol com uma conversão de substrato em produto maior do que a aplicada no estudo. Outro avanço com relação aos microrganismos é a diminuição do tempo de fermentação, que influencia diretamente no número de fermentadores. Além dessas, há também a possibilidade de utilizar a imobilização de células, mantendo as suas atividades catalíticas em operação possibilitando a reutilização, e a fermentação extrativa, retirando continuamente do meio fermentativo à medida que o isobutanol for produzido.

5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS

5.1. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi construído um fluxograma de processo (PFD) no *software Microsoft Visio Professional 2016* para a produção de 10 quilotoneladas por ano (kta) de isobutanol, com pureza de 99,95% em fração mássica, por uma via fermentativa utilizando a glicose como substrato. Foi realizado um levantamento de dados em base científica e seleção por critérios de produtividade e concentração de produto.

No *software Aspen Plus® v11* foi realizada a simulação unindo os dados científicos com o conceito do processo desenvolvido. Com isso, obteve-se os principais índices técnicos, junto com o balanço de massa e energia, que foram exportados para o *Aspen Process Economic Analyzer® v11*. Foram ajustados no programa os volumes e as dimensões dos 10 fermentadores de modo que eles trabalhassem em sintonia e mantendo uma vazão contínua para a seção *downstream*.

Posteriormente foi feita a estimativa dos custos de CAPEX e OPEX. Sendo que, o valor para o custo de aquisição da planta industrial foi de USD 234,32 milhões e os custos operacionais foram de USD 86,14 milhões. O *return on investment* (ROI) obtido para este estudo foi de 2.322,44 USD.ton⁻¹.

Portanto, o *product value* (PV), que mede o valor mínimo pelo qual o produto pode ser vendido, encontrado para a produção de isobutanol por via fermentativa foi de 10.936,40 USD.ton⁻¹. O que comparado com o preço médio do produto nas principais plataformas de negócio, 1.200 USD.ton⁻¹, mostra que ainda é necessário muitos avanços na área de pesquisa.

Porém deve-se salientar que o processo de fermentação para obtenção desse produto ainda não é consolidado na indústria, o que mostra que a tecnologia ainda está em desenvolvimento no mundo. Os principais impactos analisados foram o número de fermentadores, causados pelo alto tempo de fermentação, e o volume deles, influenciado pela baixa concentração do produto resultando em uma alta vazão de descarregamento.

Conforme as análises realizadas no trabalho, como conclusão geral pode-se notar que a instalação de uma planta de isobutanol, por via fermentativa, é inviável para competir com o

produto produzido por suas rotas químicas. Porém com o progresso da ciência, principalmente na área da genética, é possível que futuramente a produtividade de algum microrganismo chegue a valores altos o suficiente para tornar o isobutanol por via fermentativa competitiva no mercado mundial.

5.2. SUGESTÕES FUTURAS

Ao longo do trabalho, foi visualizado inúmeras oportunidades de melhorias no processo, tanto em avanços científicos quanto em novos estudos de viabilidade. Sendo assim, é necessário que estudos de viabilidade técnico-econômica tragam estudos de sensibilidade para análise do impacto dos parâmetros no *product value*, curvas de custo para diferentes capacidades e utilizar alternativas de processos mais eficazes e/ou otimizados.

Outro lado que deve ser olhado é a do avanço na genética, no qual estudos que apresentem resultados com microrganismos com maior conversão na razão produto-substrato, que tragam um tempo de fermentação menor em comparação ao utilizado no estudo, trabalhos que mostrem microrganismos mais resistentes, tolerância maior, ao isobutanol e permitam uma maior concentração.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, H.V.; BASSO, L.C.; ALVES, D.M.G. **Processo de Produção de Álcool – controle e monitoramento**. FERMENTEC/FEALQ/ESALQ-USP. Piracicaba, 1996.
- AspenTech, Disponível em: <http://www.aspentech.com/products/aspentechplus.aspx>. Acesso em 23 de outubro de 2020.
- AN, H.; WILHELM, W.E.; SEARCY, S.W. **Biofuel and petroleum-based fuel supply chain research: A literature review**. Biomass and bioenergy, vol. 35, 2011.
- ATSUMI, S.; HANAI, T.; LIAO, J.C. **Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels**. Nature, 2008.
- ANDRE, A. *et al.* **Distillation contra pervaporation: comprehensive investigation of isobutanol-water separation**. Journal of Cleaner Production, 187, 804–818, 2018.
- BAEZ, A.; CHO K.-M.; LIAO, J.C. **High-flux isobutanol production using engineered Escherichia coli: a bioreactor study with in situ product removal**. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011.
- BIODIESELBR. **Europa propõe abandonar biocombustível de primeira geração**. O Estado de São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/ue/europa-propoe-abandonar-biocombustiveis-primeira-geracao-011216>> Acesso em 20 de novembro 2020.
- BROWNSTEIN, A.M. **Renewable Motor Fuels: The Past, the Present and the Uncertain Future**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- BRYNILDSEN, M.P.; LIAO, J.C. **An integrated network approach identifies the isobutanol response network of Escherichia coli**. Mol Syst Biol, 2009.
- CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Físico-Química**. São Paulo, ed. Livros Técnicos e Científicos, 1986.
- CHEN, C. T.; LIAO, J. C. **Frontiers in microbial 1-butanol and isobutanol production**. FEMS microbiology letters, 2016.

CONJIN, S. *et al.* **Evaluation of the Effect of Agricultural Management on Energy Yield and Greenhouse Gas Emission Reduction of Bioenergy Production Chains.** Nat. Resour, 2014.

DOS SANTOS, S.F; BORSCHIVER, S.; DE SOUZA, V. **Biocombustíveis: Mercado, desafio e perspectivas.** Revista Brasileira de Engenharia Química, Vol 29, 3ºquadrimestre, 2013. Disponível em:
https://www.abeq.org.br/comunicacao/rebeq/REBEQ_29_3_2013/Completo/REBEQ_v29n3.pdf. Acesso em 20 de junho, 2020.

DUNN, J.B. *et al.* **Life-cycle Analysis of Bioproducts and Their Conventional Counterparts in GREET.** 2015.

FÁVARO, L.C.L. **Melhoramento genético de microrganismos para produção de biocombustíveis e químicos renováveis: Integração de abordagens de biologia molecular, biologia sistêmica, biologia sintética e engenharia metabólica.** Agroenergia em Revista, ano 3, n. 5, 2012.

FELDMAN, R.M.R. **Yeast organism producing isobutanol at a high yield.** GEVO, Inc., 2018.

GEVO. **Butamax and Gevo Enter Into Global Patent Cross-License and Settlement Agreements to Accelerate Development of Markets for Bio-Based Isobutanol and End All Litigation.** 2015. Disponível em: <https://investors.gevo.com/news/butamax-and-gevo-enter-into-global-patent-cross-license-and-settlement-agreements-to-accelerate-development-of-markets-for-bio-based-isobutanol-and-end-all-litigation>. Acesso em 10 outubro, 2020.

GHOSH, I. N. *et al.* **OptSSeq explores enzyme expression and function landscapes to maximize isobutanol production rate.** Metabolic Engineering, 2018.

GIANNINI, T. C. *et al.* **Desafios atuais da modelagem preditiva de distribuição de espécies.** Rodriguésia, vol.63, n.3, 2012.

Globe Newswire. **Global isobutanol market poised to surge from USD 775.0 Million in 2014 to USD 1,085.00 Million by 2020.** 2016. Disponível em:
<https://www.globenewswire.com/news-release/2016/03/22/822060/0/en/Global-Isobutanol-Market-Poised-to-Surge-from-USD-775-0-Millionin-2014-to-USD-1-085-00-Million-by-2020-MarketResearchStore-Com.html>. Acesso em 22 de outubro de 2020.

GREEN, E. M. **Fermentative production of butanol—the industrial perspective.** *Current Opinion in Biotechnology*, 2011, 22(3), 337–343.

HOHMANN, S. **Osmotic adaptation in yeast-control of the yeast osmolyte system.** *Int Rev Cytol*, 2002.

IDELT- Instituto de Desenvolvimento, Logística, Transporte e Meio Ambiente. **Transporte, logística e meio ambiente: aliados estratégicos.** 2013. Disponível em: <http://idelt.org.br/transporte-logistica-e-meio-ambiente-aliados-estrategicos/>. Acesso em: 20 de outubro de 2020.

INTRATEC. **Bidiesel Production from Soybean Oil- Cost Analysis- Biodiesel E11A.** [S.l.]. 2017.

INTRATEC. **Plant Location Factors.** Intratec, 2019. Disponível em: <https://www.intratec.us/indexes-and-pricing-data/plant-location-decision> . Acesso em: 10 de novembro de 2020.

INTRATEC. **Utilities Cost Data.** Intratec. 2019. Disponível em: <https://www.intratec.us/indexes-and-pricing-data/utilities-cost-data-store>. Acesso em: 10 de novembro de 2020.

JIN, A. B. C. *et al.* **Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel.** *Renwable and Sustainable Energy Reviews*. 2011.

JUNG, H.M. *et al.* **Improved production of isobutanol in pervaporation-coupled bioreactor using sugarcane bagasse hydrolysate in engineered *Enterobacter aerogenes*.** *Bioresource Technology*, 2018.

JUNQUEIRA, T. L. **Análise de viabilidade técnico-econômica de alternativas de processo para a produção de etanol no Brasil.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2015.

LEE, W. H.; SEO, S. O.; BAE, Y. H.; NAN, H.; JIN, Y. S.; SEO J. H. **Isobutanol production in engineered *Saccharomyces cerevisiae* by overexpression of 2-ketoisovalerate decarboxylase and valine biosynthetic enzymes.** *Bioproc. Biosyst*, 2012.

LEVASSEUR, A. *et al.* **Assessing butanol from integrated forest biorefinery: A combined techno-economic and life cycle approach.** *Applied Energy*, vol. 198, 2017.

- LIN, P. P., *et al.* **Isobutanol production at elevated temperatures in thermophilic *Geobacillus thermoglucosidasius***. *Metabolic Engineering*, ed. 24, 1–8, 2014.
- LI, S. *et al.* **Engineering *Bacillus subtilis* for isobutanol production by heterologous Ehrlich pathway construction and the biosynthetic 2-ketoisovalerate precursor pathway overexpression**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(3), 577–589, 2011.
- MATSUDA, F. *et al.* **Increased isobutanol production in *Saccharomyces cerevisiae* by eliminating competing pathways and resolving cofactor imbalance**. *Microbial Cell Factories*, 2013.
- MEYER, H.-P. *et al.* **Industrial-scale fermentation, in *Industrial Biotechnology: Products and Process***. ed. By C.Wittmann and J.C. Liao; pág. 3-54, 2017.
- NAIK, S.N. *et al.* **Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, 2010.
- NETO, A.A. **Estrutura e análise de balanços: um enfoque econômico-financeiro**. São Paulo: Atlas, 9º ed., 2010.
- NEVOIGT, E. **Progress in metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae***. *Microbiol Mol Biol Rev*, 2008.
- PORRO, D. *et al.* **Production of recombinant proteins and metabolites in yeast: When are these systems better than bacterial production systems?**. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011.
- RAKOPOULOS, D.C *et al.* **Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed DI (direct injection) diesel engine: Vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether**. *Energy*, vol. 73, 2014.
- REJOWSKI JR., R. **As novas fronteiras e os desafios da simulação de processos químicos**. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 34, 2018.
- RODRIGUES, M.A.F. **ANÁLISE DE VIABILIDADE DE INJEÇÃO DE FLUIDOS ALTERNATIVOS AO VAPOR EM RESERVATÓRIOS DE ÓLEO PESADO**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia do Petróleo), Natal, 2012.
- ROELS, J.A. **Energetics and kinetics in biotechnology**. Amsterdam ; New York : Elsevier Biomedical Press, 1983;

ROSALES-CALDERON, O.; ARANTES, V. **A review on commercial-scale high value products that can be produced along side cellulosic ethanol**. *Biotechnology for Biofuels*, 2019.

SAMPAIO, R.M. **BIODIESEL NO BRASIL: CAPACIDADES ESTATAIS, P&D E INOVAÇÃO NA PETROBRAS COMBUSTÍVEL**. Tese (Doutorado em Política Científica e Tecnológica) – Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p.172, 2017.

SANTANA, G. C. D. S. **Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2008.

SCHMIDELL, W. *et al.* **Biotecnologia Industrial: Engenharia bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA. Ed 1º, vol 2, 2001.

SPIVEY, J. J.; HAN, Y.F.; DOOLEY, K.M. **Specialist Periodical Reports: Catalysis**. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 26 ed, 2014.

STANBURY, P.F. *et al.* **Principles of fermentation technology**. Butterworth Heinemann, ed: 2º, 1995,

STOCKAR, U.V.; LIU, J.-S. **Does microbial life always feed on negative entropy? Thermodynamic analysis of microbial growth**. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1999.

TAO, L. *et al.* **Techno-Economic Analysis and Life-Cycle Assessment of Cellulosic Isobutanol and Comparison with Cellulosic Ethanol and n-Butanol**. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 2014, 8, 30–48.

TURTON, R. *et al.* **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. New Jersey: Pearson Education, Inc., 2012

TOWLER, G.; SINNOT, R. **CHEMICAL ENGINEERING DESIGN: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. Burlington: Butterworth-Heinemann. 2008.

UNFCCC. **Conference of the Parties (COP). Adoption of the Paris Agreement- Conference of the Parties**. COP 21; UNFCCC: Paris, France, 2015.

UNFCCC. **ANNUAL REPORT 2017**. 2018.

VEIGA FILHO, A.A. **Novo Ciclo do Proálcool: Problemas Derivados do Aumento da Produção de Etanol**. Pesquisa & Tecnologia, vol. 4, 2007.

WEBER, C. *et al.* **Trends and challenges in the microbial production of lignocellulosic bioalcohol fuels**. Appl. Microbiol. Biotechnol, 2010.

WIESLANDER, A.P. *et al.* **Heat sterilization of glucose-containing fluids for peritoneal dialysis: bio-logical consequences of chemical alterations**. Perit Dial Int, vol. 15 (n°7), 1995.

WYANT, S. **Isobutanol comes to light as a new, corn-derived “drop-in” fuel**. Agri-Pulse Communications, Inc., 2012. Disponível em: <http://www.Agri-Pulse.com/>. Acesso em: 22 de abril, 2020.

APENDICE A – BALANÇO DE MASSA DAS PRINCIPAIS CORRENTES DA SIMULAÇÃO (ASPEN PLUS® V11).

CORRENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	25,000	25,060	112,241	121,000	35,000	30,000	25,000	220,429	30,000	30,000
Pressure (bar)	1,000	2,700	2,700	2,700	2,700	1,000	1,000	4,440	4,440	1,000
Fração mássica de vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,000
Fração mássica de líquido	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,994
Fração mássica de sólido	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
FLUXO MÁSSICO (ton/h)										
Fluxo mássico total	92,038	92,038	92,038	92,038	92,038	92,038	13,070	13,070	13,070	88,792
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,548
H2O	85,337	85,337	85,337	85,337	85,337	85,337	0,000	0,000	0,000	86,994
GLICOSE	6,701	6,701	6,701	6,701	6,701	6,701	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,715	2,715	2,715	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,250
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	10,356	10,356	10,356	0,000
Fração mássica										
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
H2O	0,927	0,927	0,927	0,927	0,927	0,927	0,000	0,000	0,000	0,980
GLICOSE	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,000	0,000	0,000	0,000

CORRENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,208	0,208	0,208	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,792	0,792	0,792	0,000
Concentração mássica (g/l)										
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,109
H2O	947,514	947,458	861,838	852,640	938,161	942,850	0,000	0,000	0,000	969,908
GLICOSE	74,399	74,394	67,671	66,949	73,664	74,032	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,241	0,646	1,052	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	13,936
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,919	2,465	4,014	0,000
Fluxo volumétrico (l/seg)	25,018	25,019	27,505	27,802	25,267	25,142	3129,678	1166,913	716,703	24,915

CORRENTE	11	11A	11B	11C	12	13	14	15	16	17
Temperatura (°C)	30,060	30,000	30,000	30,000	30,060	30,060	30,060	99,649	89,578	30,000
Pressure (bar)	2,700	1,000	1,000	1,000	2,700	2,700	2,700	1,000	1,000	1,000
Fração mássica de vapor	0,000	0,155	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fração mássica de líquido	0,994	0,839	0,000	0,994	0,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Fração mássica de sólido	0,006	0,005	0,000	0,006	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FLUXO MÁSSICO (ton/h)										
Fluxo mássico total	88,792	105,168	16,346	88,822	0,548	88,244	88,244	86,993	1,958	1,958
CELL	0,548	0,548	0,000	0,548	0,548	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	86,994	87,388	0,394	86,994	0,000	86,994	86,994	86,993	0,680	0,680
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	5,443	5,413	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	1,250	1,434	0,184	1,250	0,000	1,250	1,250	0,000	1,279	1,279
N2	0,000	10,356	10,354	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fração mássica										
CELL	0,006	0,005	0,000	0,006	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	0,980	0,831	0,024	0,979	0,000	0,986	0,986	1,000	0,347	0,347
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

CORRENTE	11	11A	11B	11C	12	13	14	15	16	17
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,052	0,331	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	0,014	0,014	0,011	0,014	0,000	0,014	0,014	0,000	0,653	0,653
N2	0,000	0,098	0,633	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Concentração mássica (g/l)										
CELL	6,109	0,042	0,000	6,108	2476,154	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	969,850	6,660	0,030	969,635	0,000	972,248	972,248	918,663	279,279	303,591
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,415	0,415	0,325	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IBA	13,935	0,109	0,014	13,932	0,000	13,970	13,970	0,000	525,560	571,312
N2	0,000	0,789	0,795	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluxo volumétrico (l/seg)	24,916	3644,588	3619,667	24,922	0,061	24,855	24,855	26,304	0,676	0,622

CORRENTE	18	19	20	21	22	23	NH3	OFFGAS	OFFNH3
Temperatura (°C)	30,070	25,000	25,000	30,000	107,142	25,000	30,000	30,000	30,000
Pressure (bar)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Fração mássica de vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000
Fração mássica de líquido	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Fração mássica de sólido	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FLUXO MÁSSICO (ton/h)									
Fluxo mássico total	5,914	0,708	5,206	3,955	1,251	1,251	0,060	16,346	0,030
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	1,594	0,679	0,915	0,915	0,001	0,001	0,000	0,394	0,000
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,060	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,413	0,029
IBA	4,320	0,029	4,291	3,041	1,250	1,250	0,000	0,184	0,000
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	10,354	0,001
Fração mássica									
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	0,270	0,959	0,176	0,231	0,001	0,001	0,000	0,024	0,000
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

CORRENTE	18	19	20	21	22	23	NH3	OFFGAS	OFFNH3
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,331	0,962
IBA	0,730	0,041	0,824	0,769	0,999	0,999	0,000	0,011	0,000
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,633	0,038
Concentração mássica (g/l)									
CELL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2O	232,338	945,664	149,452	197,756	0,358	0,402	0,000	0,030	0,000
GLICOSE	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,676	0,000	0,000
CO2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,415	1,644
IBA	629,526	40,233	700,592	657,402	715,163	803,848	0,000	0,014	0,000
N2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,795	0,065
Fluxo volumétrico (l/seg)	1,906	0,199	1,701	1,285	0,486	0,432	24,479	3619,666	4,935

Fonte: Elaboração própria (2020).



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 15/12/2020 às 10:57:29 (GMT -3:00)

TCC_Fábio (PÓS-REVISÃO DA BANCA).pdf

ID única do documento: #d56da62b-591b-4071-a962-f5a81e4f273d

Hash do documento original (SHA256): bead73be40ac9d4f446d45478e49b731a46b3bb46be032e85a3f344ce8ec08ec

Este Log é exclusivo ao documento número #d56da62b-591b-4071-a962-f5a81e4f273d e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (3)

- ✓ Felipe Ramalho Moura (Participante)
Assinou em 15/12/2020 às 10:59:51 (GMT -3:00)
- ✓ Tanise Mori Flores (Participante)
Assinou em 15/12/2020 às 11:09:18 (GMT -3:00)
- ✓ Marta Cristina Picardo (Participante)
Assinou em 15/12/2020 às 11:34:13 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora

15/12/2020 às 11:34:13
(GMT -3:00)

Evento

Marta Cristina Picardo (Autenticação: e-mail mcpicardo@cetiqt.senai.br; IP: 201.17.115.233) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em [\[\[LINK\]\]](#). Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10º, §2.

15/12/2020 às 10:57:29
(GMT -3:00)

Fábio Antonio Guedes Ferreira solicitou as assinaturas.



Data e hora

15/12/2020 às 10:59:51
(GMT -3:00)

Evento

Felipe Ramalho Moura (Autenticação: e-mail FRMoura@cetiqt.senai.br; IP: 191.162.170.169) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em [\[\[LINK\]\]](#). Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

15/12/2020 às 11:09:18
(GMT -3:00)

Tanise Mori Flores (Autenticação: e-mail TMFlores@cetiqt.senai.br; IP: 177.25.189.131) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em [\[\[LINK\]\]](#). Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 15/12/2020 às 12:03:57 (GMT -3:00)

TCC_Fábio (PÓS-REVISÃO DA BANCA).pdf

 ID única do documento: #1b062417-d91d-4e9d-95d6-7f058823ac4e

Hash do documento original (SHA256): ec3a585336e1bb615e12a00fb15cac68a91243fe0f96d2ad0ad99467b69a5bcd

Este Log é exclusivo ao documento número #1b062417-d91d-4e9d-95d6-7f058823ac4e e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (1)

✓ **Alex Vazzoler (Participante)**
Assinou em 15/12/2020 às 12:16:16 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora	Evento
15/12/2020 às 12:03:57 (GMT -3:00)	Fábio Antonio Guedes Ferreira solicitou as assinaturas.
15/12/2020 às 12:16:16 (GMT -3:00)	Alex Vazzoler (Autenticação: e-mail AVazzoler@cetiqt.senai.br; IP: 177.54.100.109) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em [[LINK]] . Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.