

GIL RAICHER

**Análise Econômica da Produção de
Polímeros Biodegradáveis no contexto de
uma Biorefinaria a partir de cana-de-açúcar**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação Interunidades em Biotecnologia
USP/ Instituto Butantan / IPT, para obtenção
do Título de Doutor em Biotecnologia.

São Paulo
2011

GIL RAICHER

**Análise Econômica da Produção de
Polímeros Biodegradáveis no contexto de
uma Biorefinaria a partir de cana-de-açúcar**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/ Instituto Butantan / IPT, para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Área de concentração: Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. José Gregório Cabrera Gomez

Versão corrigida. A versão original se encontra arquivada no Serviço de Comunicações do ICB

São Paulo
2011

DADOS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
Serviço de Biblioteca e Informação Biomédica do
Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo

© reprodução total

Raicher, Gil.

Análise econômica da produção de polímeros biodegradáveis no contexto de uma biorefinaria a partir de cana-de-açúcar / Gil Raicher. -- São Paulo, 2011.

Orientador: José Gregório Cabrera Gomez.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/IPT/Instituto Butantan. Área de concentração: Biotecnologia. Linha de pesquisa: Polímeros biodegradáveis.

Versão do título para o inglês: Economic assessment of biopolymer production in a sugarcane-based biorefinery context.

Descritores: 1. Biopolímeros 2. Biorefinaria 3. Poli (3-hidroxi-butirato) 4. PHAs 5. Polihidroxialcanoatos 6. Sustentabilidade I. Gomez, José Gregório Cabrera II. Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/IPT/Instituto Butantan III. Título.

ICB/SBIB078/2011

Ao Prof. Walter Borzani (*in memoriam*),
pelo seu exemplo de querer aprender sempre.

À minha filha Cynthia,
pela alegria de poder ensiná-la como aprender sempre.

AGRADECIMENTOS

À Ingrid, pela paciência e amor;

À Rosane Aparecida Moniz Piccoli, Marilda Keico Taciro, Luiziana Ferreira da Silva, ao Mateus Schreiner Garcez Lopes, pela imensa colaboração em todos os momentos;

Ao Demetri Petrides, pela concessão do software de simulação e pela participação nos seus cursos;

Aos amigos Tércio e Diogo Dalla Vecchia e Antônio Gomes de Mattos Neto, pelo apoio;

Ao Prof. Dr. José Gregório Cabrera Gomez, pela orientação e crença na prosperidade deste trabalho.

RESUMO

RAICHER, G. **Análise Econômica da Produção de Polímeros Biodegradáveis no contexto de uma Biorefinaria a partir de cana-de-açúcar**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Estabelecer uma economia mundial de base biotecnológica só se consegue a partir de uma análise integrada do que é tecnicamente possível, bem como economicamente viável e socialmente desejável. O avanço tecnológico determinante para esta *Biobased Economy* são as biorefinarias: complexos industriais, onde processos e equipamentos convertem biomassas em combustíveis, energia e produtos químicos. As Usinas de Açúcar e Álcool brasileiras representam um exemplo de um embrião de uma biorefinaria bem-sucedida: integram processos de produção de álcool, açúcar e energia elétrica e abrem novas possibilidades, tais como a produção de bioetanol de 2ª geração e de materiais com maior valor agregado. Um destes materiais com maior valor agregado são os polihidroxialcanoatos. São polímeros biodegradáveis, sintetizados por bactérias a partir de fontes de carbono renováveis como carboidratos (glicose, xilose, sacarose, entre outros). A xilose é a segunda fonte de açúcar mais abundante na natureza e é obtida como subproduto durante o pré-tratamento do bagaço por via ácida, enzimática e/ou através de *steam explosion* que é feito com a intenção de se obter glicose, posteriormente transformada em etanol de segunda geração. A hemicelulose, contendo alto teor de xilose, é descartada ou subutilizada. A viabilidade econômica da produção de etanol de segunda geração a partir de bagaço pré-tratado ainda é proibitiva devido ao alto custo de pré-tratamento do bagaço. A produção de PHAs a partir de xilose, hoje descartada neste processo, poderá viabilizar a geração de etanol de segunda geração. Este trabalho concentrou-se na produção de PHA a partir de xilose no contexto de uma usina padrão de álcool e açúcar, que produz energia através de cogeração utilizando resíduos agrícolas de cana-de-açúcar e etanol de segunda geração a partir do bagaço. As capacidades de produção foram definidas com base nos cenários de disponibilidade de xilose no excesso de bagaço (2.000 ton/ano), hidrolisando todo o bagaço de uma usina (15.000 ton/ano) ou então, com xilose ilimitadamente disponível (35 mil ton/ano). A

análise de mercado mostrou capacidade de absorção para 28 milhões de ton/ano de PHA. O cenário econômico analisou a receita de P(3HB) para cada capacidade produtiva com dois níveis de preço líquido: um preço prêmio de R\$ 9,00 /Kg no início do ciclo de vida do produto e um preço de mercado maduro de R\$ 4,50/Kg, baseado nos produtos equivalentes a base de petróleo. O custo de produto foi obtido com base no custo de produção e a depreciação do capital investido e variou de US\$ 1,31 – 7,08/Kg de P(3HB). Análises de sensibilidade baseadas no custo de equipamentos, na produtividade do processo e na escala de produção completaram as visões de custo. As visões de resultado oferecem a margem de contribuição, lucratividade líquida da operação, bem como o ponto de *breakeven*. A atratividade deste investimento foi comentada frente aos indicadores de resultado e desempenho utilizados pelo mercado, bem como frente à opção de cogeração de energia. Recomenda-se redirecionar parte dos esforços de pesquisa voltados a um aumento do teor de P(3HB) na célula para a melhoria da produtividade do processo, que é o fator-chave para que o processo se torne economicamente mais atrativo.

Palavras-chave: PHAs. Polihidroxialcanoatos. Biopolímeros. Biorefinaria. Poli (3-hidroxitirato). Sustentabilidade. Viabilidade econômica.

ABSTRACT

RAICHER, G. Economic Assessment of Biopolymer Production in a Sugarcane-based Biorefinery context. 2011. 178 p. Ph. D. Thesis (Biotechnology) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2011.

In order to establish a biobased economy, an integrated analysis of what is technically viable, economically feasible and socially desirable is mandatory. The drive to this economy will be the Biorefineries – industrial complexes, where processes and equipment convert biomass into biofuels, energy and chemicals. The Brazilian sugar and alcohol mills represent a successful example of a biorefinery embryo: they integrate production processes of sugar, alcohol and electrical energy and open new possibilities, such as 2nd generation bioethanol and other high added value materials. Some high added value materials are the polyhydroxyalkanoates. These are biodegradable polymers, synthesized by bacteria, using renewable carbon sources such as glucose, xylose and saccharose, among others. Xylose is the second most abundant renewable source of carbon in nature and is yielded as a byproduct during the pretreatment of bagasse, utilizing acid, enzymes and/or utilizing steam explosion. The intent of pressurizing bagasse followed by explosion causes the physical separation of cellulose, hemicellulose and lignin, releasing glucose, which is then converted into 2nd generation bioethanol. High content xylose hemicellulose is discarded or sub utilized. The economical feasibility of 2nd generation bioethanol from pretreated sugarcane bagasse is still prohibitive due to the high cost of bagasse pretreatment. PHA's production from xylose, nowadays discarded in the traditional process, could make 2nd generation bioethanol feasible. This thesis concentrates in the production of PHA's from C5 sugars (pentoses) in the context of a standard sugar and alcohol plant, which also cogenerates electrical energy and steam by burning surplus bagasse and agricultural residues (straw, leaves, etc) and might become an embryo for a 2nd generation bioethanol and a biorefinery. Production capacities were defined based on different scenarios for xylose availability after pretreating surplus sugarcane bagasse (2 thousand metric tons/y), or by hydrolysing all of the bagasse in the mill (15 thousand metric tons/y) or by considering unlimited availability of xylose (35 thousand metric tons/y). A

preliminary market analysis has demonstrated a demand of 28 million tons of PHA. The economic scenario analyses P(3HB) revenue for each production capacity with two price levels: a premium price of R\$ 9.00/Kg at the very beginning of the product life cycle and a market price for a mature product of R\$ 4.50/Kg, based in the equivalent substituted product, based on the petrochemical industry. Product cost is obtained based on the production cost and on the depreciation of the invested capital, and ranges from US\$ 1,31 - 7,08/Kg P(3HB). Sensitivity analyses are performed based on equipment cost, process productivity and production scale. Contribution Margin, Net Operational Profit and Breakeven scenarios are presented to comment upon the attractiveness of the investment compared to overall market performance and the alternative option for cogeneration. It is recommended to redirect part of the research efforts to the ones related to high content of P(3HB) in the cell, in order to improve process productivity, which is the key factor for obtaining an economically attractive process.

Keywords: PHA's. Polyhydroxyalkanoates. Biopolymers. Biorefinery. Poly(3-hydroxybutyrate). Sustainability. Economic feasibility.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	15
2	OBJETIVO DO TRABALHO	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Dos alquimistas às biorefinarias	19
3.2	Usina padrão	28
3.2.1	Usina padrão de açúcar e álcool	29
3.2.2	Usina padrão de álcool e açúcar com cogeração para a rede pública ..	31
3.2.3	Etanol de segunda geração	32
3.2.4	Biorefinaria: outros produtos com maior valor agregado	33
3.3	Biopolímeros	35
3.3.1	Polihidroxialcanoatos	35
3.3.1.1	<i>Características</i>	35
3.3.2	Poli-3-hidroxi-butiratos (P(3HB)s)	39
3.3.2.1	<i>Descrição</i>	40
3.3.2.2	<i>Características</i>	40
3.3.2.3	<i>Organismos produtores</i>	41
3.3.2.4	<i>Metabolismo de xilose</i>	42
3.3.3	Produção de P(3HB) em Biorefinarias	44
3.3.4	Produção de P(3HB) a partir de xilose	47
3.4	Análise setorial	50
3.4.1	Setor Sucroalcooleiro ou de Plásticos Industriais	50
3.4.2	Cenários de investimento	50
3.5	Viabilidade econômica	51
3.5.1	Teorias econômicas	52
3.5.1.1	<i>Economia neoclássica: crescimento ilimitado</i>	52
3.5.1.2	<i>Economia ecológica: crescimento e a degradação ambiental</i>	52

3.5.1.3	<i>Sustentabilidade corporativa e a capacidade de criar valor</i>	54
3.5.2	Indicadores de Resultado e Desempenho	54
3.5.2.1	<i>Lucratividade</i>	55
3.5.2.2	<i>Margem de contribuição</i>	56
3.5.2.3	<i>Ponto de equilíbrio operacional</i>	56
3.5.2.4	<i>Retorno sobre Investimentos (ROI), Valor Econômico Agregado (EVA) e Taxa de Retorno Interno do Investimento (IRR)</i>	57
3.5.2.5	<i>Discussão do Resultado: o conceito de BATNA</i>	59
3.5.3	Produto, Preço e Mercado	60
3.5.3.1	<i>Aplicações de P(3HB) e tamanho de mercado</i>	60
3.5.3.2	<i>Formação de preço</i>	64
3.5.3.3	<i>Ciclo de vida do produto</i>	66
3.5.3.4	<i>Precificar o “apelo verde”</i>	67
3.5.4	Aspectos de custo	69
3.5.4.1	<i>Componentes de custo</i>	70
3.5.4.2	<i>Custos diretos e indiretos</i>	73
3.5.4.3	<i>Custeio por absorção ou por atividade</i>	74
3.5.4.4	<i>Influência do Câmbio</i>	74
3.5.4.5	<i>Opções de financiamento e custos financeiros</i>	75
3.5.4.6	<i>Aspectos tributários</i>	76
3.6	A escolha dos softwares de apoio	78
3.6.1	Metatool	78
3.6.2	SuperPro Designer™	79
4	MATERIAS E MÉTODOS	84
4.1	Cenários metabólicos	84
4.1.1	Metatool	84
4.1.2	Método de Ensaio	85
4.2	Capacidade de produção	85

4.3	Modelagem e simulação do processo de produção	86
4.4	Análise setorial e benchmarking	88
4.5	Viabilidade econômica.....	90
4.5.1	Definição dos cenários de preço.....	90
4.5.2	Aspectos de custo	90
4.5.2.1	<i>Custeio do processo produtivo.....</i>	<i>90</i>
4.5.2.2	<i>Custeio da matéria-prima.....</i>	<i>92</i>
4.5.2.3	<i>Custeio de equipamentos.....</i>	<i>93</i>
4.5.2.4	<i>Custeio de mão de obra.....</i>	<i>94</i>
4.5.2.5	<i>Despesas com publicidade e propaganda</i>	<i>95</i>
4.5.2.6	<i>Impostos diretos.....</i>	<i>95</i>
4.5.2.7	<i>Impostos indiretos.....</i>	<i>96</i>
4.5.2.8	<i>Capital de giro.....</i>	<i>97</i>
4.5.2.9	<i>Taxas de câmbio utilizadas.....</i>	<i>97</i>
4.5.3	Investimento e depreciação.....	97
4.5.4	Cenários de resultado e desempenho	99
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
5.1	Estimativa da eficiência máxima teórica de produção de P(3HB) a partir de xilose	100
5.2	Produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar.....	113
5.3	Projeções para produção P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar	116
5.4	Capacidade de Produção	120
5.4.1	Definição da usina padrão	120
5.4.2	Quantidade e composição do bagaço	121
5.4.3	Excedente de bagaço.....	123
5.4.4	Disponibilidade de xilose e capacidade da planta	124

5.5	Modelagem e simulação do processo de produção	128
5.6	Análise setorial e benchmarking	129
5.6.1	Índices	129
5.6.2	Possíveis investidores	132
5.7	Preço e receita.....	133
5.7.1	Preço prêmio para o início de ciclo de vida	133
5.7.2	Preço no mercado maduro	134
5.7.3	Preço bruto	136
5.7.4	Volume produzido.....	137
5.7.5	Volume de mercado.....	137
5.7.6	Receita	137
5.8	Custo	139
5.8.1	Custo operacional anual e preço por Kg/P(3HB).....	139
5.8.2	Distribuição do custo dos equipamentos	140
5.8.3	Efeito do custo do fermentador.....	141
5.8.4	Efeito de escala de produção no custo final de produção de P(3HB)..	143
5.8.5	Estrutura organizacional	144
5.9	Desempenho e Resultado	146
5.9.1	Margem de Contribuição	146
5.9.2	Lucratividade	147
5.9.3	Equilíbrio Operacional	150
6	CONCLUSÕES E PRÓXIMOS PASSOS.....	152
	REFERÊNCIAS	154
	ANEXO A - Metatool.....	168

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção de etanol e sua inserção na matriz energética brasileira é um exemplo muito bem sucedido de estabelecimento de tecnologias sustentáveis. As usinas de açúcar e álcool disponíveis no Brasil representam provavelmente o melhor local para o desenvolvimento de biorefinarias. Uma das grandes vantagens associadas às usinas brasileiras é o fato de contarem com uma matéria-prima lignocelulósica disponível *in situ*: o bagaço de cana. Essa matéria-prima supre as necessidades energéticas de funcionamento da usina e seu excedente pode ser utilizado de diferentes maneiras. Atualmente, o excedente de bagaço é queimado em caldeiras e convertido em vapor de processo, energia elétrica para o acionamento da moenda e em energia elétrica exportada a partir da usina para a rede pública (cogeração). Grandes esforços e investimentos têm sido empreendidos para o desenvolvimento de tecnologias de produção de álcool de segunda geração utilizando o bagaço. A cogeração de energia passa a basear-se no aproveitamento de parte das folhas, pontas e resíduos agrícolas do cultivo no campo neste cenário. Ao tratar o bagaço de cana para obter glicose para produzir etanol de segunda geração, ainda sobram várias matérias primas que poderiam ser aproveitadas para a fabricação de outros produtos com maior valor agregado. As pentoses fazem parte desta categoria de materiais. São açúcares com cinco carbonos na sua cadeia, como, por exemplo, xilose, manose e arabinose. Diversas estratégias vêm sendo aplicadas para permitir o uso das pentoses, como por exemplo, capacitar a própria levedura, produtora de etanol a partir de glicose, a utilizar as pentoses, ou ainda, utilizar a glicose oriunda do bagaço para a produção de etanol pela levedura (que é o que se pode fazer de imediato), liberando as pentoses para a geração de outros materiais. Iniciativas têm sido feitas para o uso da xilose para a produção de plásticos biodegradáveis a partir de polímeros biodegradáveis da família dos polihidroxicarboxilatos (PHA).

Polihidroxicarboxilatos (PHA) são poliésteres acumulados por diversas bactérias que apresentam propriedades termoplásticas, podendo substituir polímeros de origem petroquímica em diferentes aplicações. Uma análise atual estima que 12,5% dos plásticos petroquímicos poderiam ser tecnicamente substituídos por PHA (SHEN, HAUFE, PATEL, 2010). No Brasil foram desenvolvidas tecnologias para a produção de poli-3-hidroxicarboxilato (P(3HB), o mais conhecido dos PHA) em processo

integrado a Usinas de açúcar e álcool utilizando sacarose como principal fonte de carbono.

Estudos buscando a produção de P(3HB) a partir de hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar foram realizados por Silva et al. (2004). Diversas linhagens produtoras de PHA foram avaliadas quanto à capacidade de uso de xilose. A utilização de xilose e glicose, principais açúcares presentes no hidrolisado, por linhagens de *Burkholderia* resultaram em altas concentrações de biomassa (60 g / L) e teor de polímero (60%) com valores de produtividade de 0,46 - 0,47 g / L.h. Entretanto, com o uso do hidrolisado, foi observada uma baixa produtividade (0.11 g/ L.h), além de ter sido evidenciada a necessidade de eliminar a influência de componentes, oriundos do processo de hidrólise, tóxicos para a bactéria. Outro trabalho realizado consistiu na clonagem e superexpressão de genes envolvidos no catabolismo de xilose em *B. sacchari*, entretanto, embora os genes fossem expressos, nenhum ganho no crescimento e produção de P(3HB) a partir de xilose foi obtido (LOPES et al., 2009). Posteriormente, trabalho de isolamento de novas linhagens produtoras de P(3HB) utilizando xilose como fonte de carbono foi realizado por Lopes e colaboradores (2009a). Entre mais de 3000 isolados analisados, destacou-se um isolado de *Bacillus* sp Ma 3.3 que utilizando glicose ou xilose como fontes de carbono produziu cerca de 65% da massa celular na forma de P(3HB), fatores de conversão em torno de 0,25 g/g porém com baixos valores de produtividades (0,10 g / L.h a partir de glicose e 0.06 g / L.h a partir de xilose). Tanto para células de *Burkholderia* como de *Bacillus*, em mistura de açúcares, este parâmetro decaía drasticamente devido ao fenômeno de repressão catabólica exercida por um dos açúcares sobre os genes catabólicos do outro açúcar presente no meio. Foram então desenvolvidos trabalhos no sentido de se abolir a repressão catabólica em *B. sacchari* (LOPES, 2010, LOPES et al., submitted) e também em *Bacillus* sp Ma 3.3. (Lopes et al., 2011). Foram obtidos recombinantes com a repressão catabólica parcialmente abolida, porém afetados no uso de compostos nitrogenados. Novos isolamentos, mais recentemente realizados, permitiram obter uma nova cepa de *Burkholderia* sp F24, capaz de utilizar diversos dos compostos normalmente tóxicos presentes no hidrolisado (LOPES, 2010, LOPES et al., submitted). O panorama de disponibilidade de grandes montantes de xilose decorrentes da viabilização do álcool de segunda geração no contexto de uma biorefinaria e os trabalhos já realizados utilizando essa fonte de carbono para

produzir P(3HB) serviram de base para propor o presente trabalho: Análise econômica da produção de P(3HB) integrada a uma usina de açúcar e álcool, utilizando a xilose do bagaço de cana como matéria-prima.

Neste trabalho, será realizada análise econômica da produção de P(3HB) integrada a uma usina de açúcar e álcool, utilizando a xilose do bagaço de cana como matéria-prima.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade econômica de produzir PHA a partir de xilose no contexto de uma biorefinaria que utiliza cogeração de energia e produz bioetanol de 2ª geração, verificando se pode trazer vantagens econômicas incrementais.

Buscando esse objetivo, três diferentes cenários referentes à disponibilidade de xilose como matéria-prima foram considerados: a xilose disponível no excedente de bagaço de uma usina padrão; a xilose de todo o bagaço produzido em uma usina padrão e a abundância de xilose na natureza onde o fator limitante passou a ser a utilização máxima das instalações de separação e purificação.

A produtividade do processo também foi avaliada em dois cenários metabólicos: um cenário real e um ambiente favorável para conhecer os limites do processo, ambos reproduzidos em escala laboratorial.

A avaliação *in silico* do processo produtivo para as várias capacidades produtivas também foi realizada, resultando no investimento requerido e no custo operacional para cada cenário.

Por último, foi feita uma análise financeira, baseada em uma análise setorial das indústrias de álcool, açúcar e plásticos para definição de parâmetros de resultado e preço.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dos alquimistas às biorefinarias



Figura 1 - Os alquimistas, Pieter Breughel de Oude (1525-1569)
(FONTE: AMORIM, 2005)

Desde muito cedo, o ser humano descobriu que podia aproveitar reações que ocorriam espontaneamente na natureza para tornar sua vida melhor e mais agradável. Os processos fermentativos, embora não compreendidos, já serviam para conservar alimentos e bebidas nas civilizações antigas como retrata a Figura 1.

Somente a partir do século XVII, na época da Renascença, clarearam-se os caminhos da investigação científica na Europa ocidental. Com a invenção do microscópio. Antonie van Leeuwenhoek começou a investigar (em 1668) os processos fermentativos e contribuiu com a ciência, revelando ao mundo as primeiras ilustrações de leveduras. Logo depois (no ano 1697), o Georg Ernst Stahl formularia a primeira teoria de fermentação, avançando, inclusive, no conceito de enzimas como catalisadores de reações.

Passado mais de um século, em 1815, Gay Lussac apresentaria a reação da fermentação alcoólica, que em 1908 culminou na elaboração da equação global da fermentação alcoólica por Harden e Young:



O primeiro artigo publicado a respeito do Bagaço como fonte de energia foi o de FREELAND, apresentado nos EUA na reunião anual da *American Society of Mechanical Engineers* em Dezembro de 1917 (Figura 2).

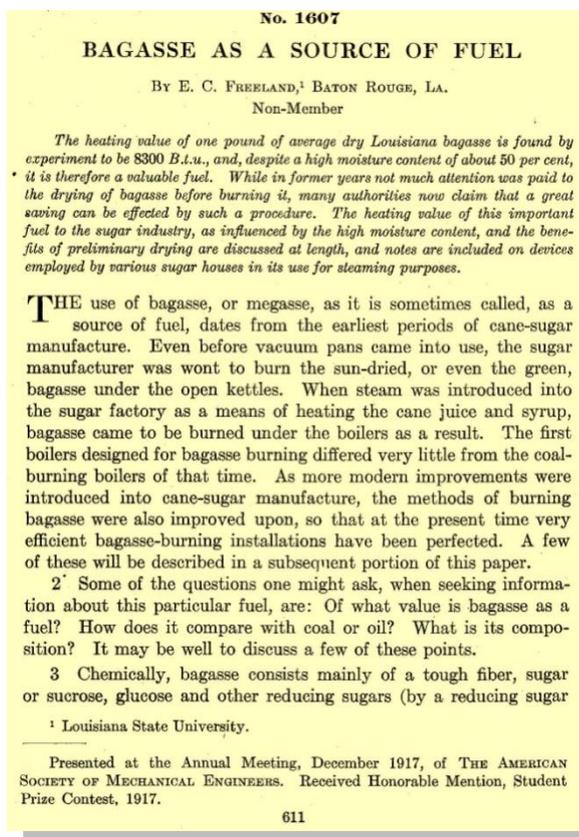


Figura 2 – Bagaço como fonte de combustível
(FONTE: FREELAND, 1917)

No Brasil, uma notícia publicada na Folha da Manhã em maio de 1955 (Figura 3) informa sobre o trabalho desenvolvido pelo Professor Walter Borzani de “um processo mais rápido e mais barato de fermentação alcoólica”.

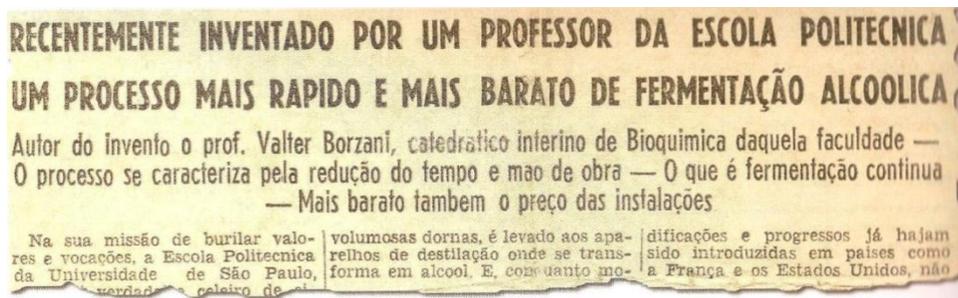


Figura 3 - Recorte do Jornal Folha da Manhã de 18/05/1955
(FONTE: AMORIM, 2005)

Borzani compreendia que o etanol naquela época não passava de um simples subproduto das usinas de açúcar, muito desvalorizado. Até o final dos anos '70, a

destilaria era apenas uma área de ‘despejo’ da usina, que era totalmente voltada à produção de açúcar.

No entanto, o cenário mundial começou a se interessar por uma matriz energética mais diversificada. Alguns ambientalistas já alertavam para um futuro esgotamento das reservas de petróleo, mas o maior problema era que as reservas estavam em mãos de poucas nações privilegiadas. Por consequência, os preços do petróleo e da gasolina eram controlados pelos participantes da OPEP, muito contra a vontade dos demais países. O aumento dos preços da matéria prima durante a crise do petróleo nos anos 70 criou pela primeira vez um interesse econômico no assunto de exploração de fontes alternativas para geração de energia, de preferência disponíveis em abundância e ao alcance de todos. As fontes de carbono biorenováveis ficaram em evidência.

No Brasil, o primeiro passo significativo no caminho de substituição do petróleo por uma fonte de carbonos biorenovável foi dado com a implantação do Proálcool (Programa Nacional do Álcool), na década de 70 (ROSILLO-CALLE, 2000). Quando o Proálcool começou, o governo criou diversas ações e incentivos para tornar o etanol um combustível alternativo mais aceitável do ponto de vista social, econômico e ambiental (OLIVEIRA, 2003). O Proálcool foi descrito como a resposta à primeira crise do petróleo, assim como a solução para o problema de flutuação dos preços do açúcar no mercado internacional (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999). Além dos baixos preços do açúcar, excedentes enormes da produção de cana-de-açúcar e da capacidade de produção levaram as indústrias de açúcar e proprietários dos canaviais a pressionarem o governo para tentar encontrar alternativas para estes problemas. O uso do etanol parecia ser muito promissor.

As usinas, antes produtoras essencialmente de açúcar, tornaram-se importantes empreendimentos agroindustriais por agregar às usinas de açúcar, destilarias para a produção de álcool combustível em grande escala (GOLDEMBERG et al., 2004). Existia uma meta clara: a substituição até 1985 de 45% do consumo de gasolina no País.

O Brasil enfrentava um desafio enorme, ou seja, aumentar a produção de álcool hidratado para veículos que utilizavam exclusivamente este combustível e de álcool anidro para se misturar à gasolina. Outro obstáculo a ser vencido era a carência tecnológica no setor sucroalcooleiro nestas duas linhas de produção.

Entre 1981 e 1986, o Proálcool viveu sua fase áurea, com grandes estímulos para os veículos movidos exclusivamente a álcool hidratado. Dessa forma, o Proálcool se tornou o maior programa energético do mundo com a utilização de um combustível líquido alternativo, renovável e não poluente implantado em larga escala, que possibilitou uma economia de mais de US\$ 141 bilhões de divisas para o País (incluindo a economia com o pagamento de juros) desde sua implantação (AMORIM, 2005).

A partir de 1986, apesar do seu desempenho excepcional e de ter alcançado os objetivos propostos, o Proálcool deixou de ser prioridade do governo e os estímulos concedidos aos produtores foram retirados. Dois motivos explicam esta queda abrupta: a crise econômica enfrentada pelo Brasil naquela época, exigindo o corte dos investimentos que levou à queda da produção nacional e a aceleração da inflação, que alcançou níveis muito elevados na década de 80.

Já no início da década de 80, motivado pelos efeitos desastrosos da primeira crise do petróleo, quando o mundo se deparou com os primeiros efeitos da falta do combustível, o processo de cogeração passou a ser utilizado com vantagens em relação aos processos tradicionais no Reino Unido e nos Estados Unidos (HORLOCK, 1987), principalmente nos processos petroquímicos.

A cogeração nada mais é do que a utilização do vapor nos processos, procurando regenerar calor sempre que possível, utilizando fontes de calor geradas no próprio processo e exportando energia para a rede pública. Isto ganhou destaque nas indústrias químicas e petroquímicas brasileiras na década de 80, quando se implantou um programa de economia de energia pelo CNP (Conselho Nacional do Petróleo). Hoje o grande impasse político nas decisões sobre exportação de energia elétrica excedente gerada nas usinas de açúcar e álcool diz respeito a quem cabem os custos da construção das linhas de transmissão. Na realidade, a exportação ou não da energia elétrica está interligada à utilização ou não do excedente de bagaço para a geração de bioprodutos.

Ao longo dos anos 90, o setor sucroalcooleiro passou por grandes dificuldades, devido aos baixos preços de combustíveis petroquímicos, o que lançou dúvidas sobre a viabilidade econômica de geração de energia a partir de uma fonte de carbono biorenovável.

Porém, como ilustram Goldemberg et al. (2004) na curva de aprendizagem do etanol brasileiro (Figura 4), a experiência no país, a economia de escala e os

avanços tecnológicos levaram a um aumento de competitividade desta alternativa tecnológica, reduzindo gradativamente a diferença econômica entre energia produzida a partir de fontes de carbono convencionais e biorenováveis. Como consequência, o etanol brasileiro já consegue competir com a gasolina quando o preço do petróleo está acima de US\$ 40,00/barril (MACEDO, 2007).

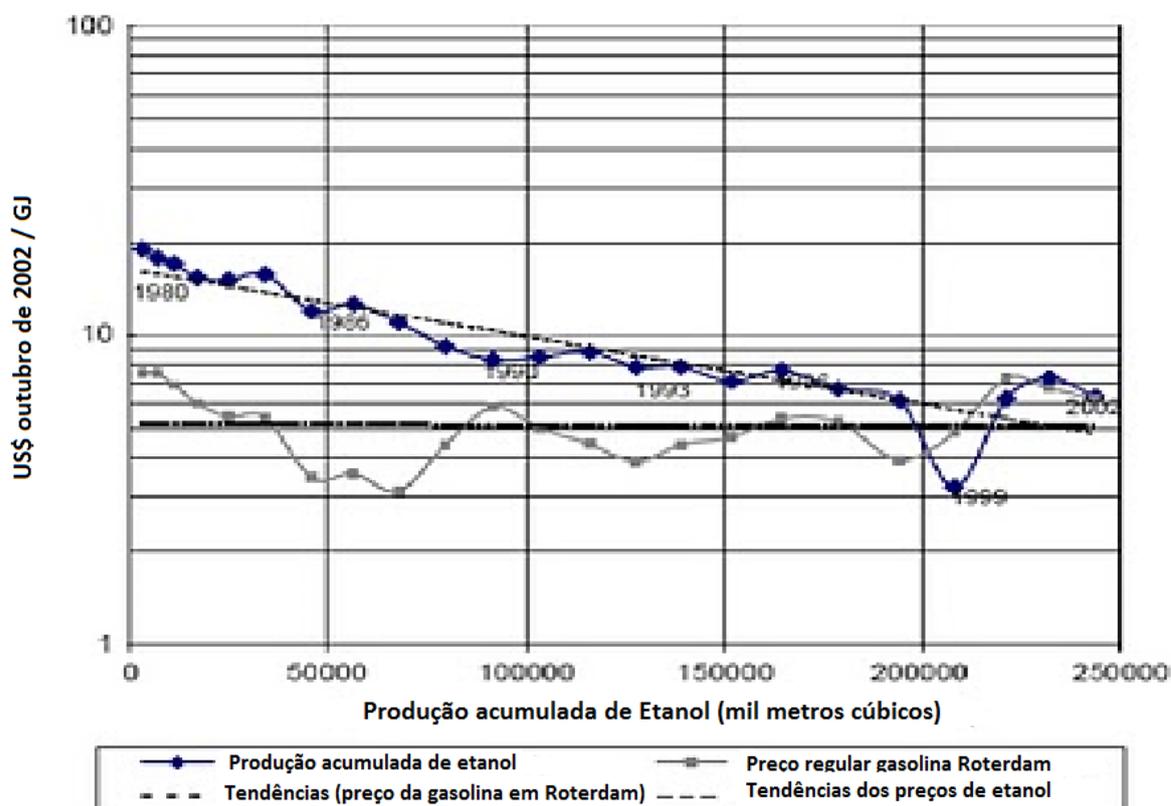


Figura 4 - Curva que representa a evolução tecnológica e a experiência acumulada na produção de etanol no Brasil
(FONTE: GOLDEMBERG, 2004)

Somente na virada do milênio, a agroindústria canvieira foi novamente estimulada a investir no plantio por preços globais atraentes do açúcar. As safras seguintes bateram recordes. Para evitar a repetição dos acontecimentos nos anos 90, o setor resolveu então diminuir a sua dependência do preço do açúcar, utilizando o álcool como instrumento regulador de preços, e assim tornando-se menos vulnerável às oscilações do comércio exterior. A partir de 2000, com o lançamento do álcool anidro na Bolsa de Mercadorias e Futuros de São Paulo, o produto começou a transformar-se em *commodity* internacional e comercializado na Bolsa de

Nova Iorque a partir de maio de 2004, por iniciativa da União da Indústria da Cana-de-açúcar (ÚNICA, 2004).

Após vencer esta barreira, e atingir uma estabilidade no setor, o interesse se voltou à produção de outros produtos com maior valor agregado. Assim, as usinas de açúcar e álcool se direcionaram cada vez mais para o caminho que parece ser sua grande vocação: estabelecer-se como biorefinaria.

Assim como uma refinaria tradicional produz vários tipos de combustíveis e derivados de petróleo, uma biorefinaria pode ser definida como um complexo industrial que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para a produção de combustíveis, energia e produtos químicos de alto valor agregado, oriundos da biomassa (DEMIRBAS, 2010; NREL, 2010). Kamm et al. (2006) compara os princípios básicos na figura 5.

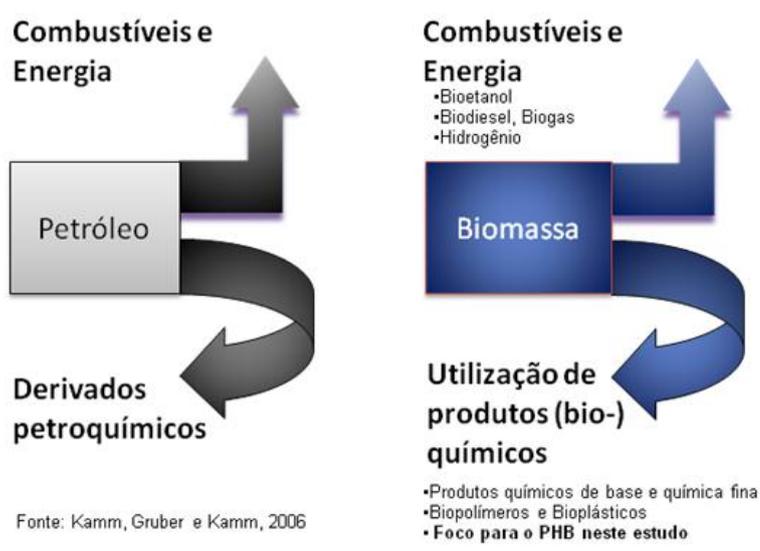


Figura 5 - Comparação dos princípios básicos da refinaria de petróleo e da biorefinaria (FONTE: KAMM et al., 2006)

Produzindo uma ampla variedade de produtos, uma biorefinaria poderá tirar vantagens das diferentes componentes e produtos intermediários da biomassa para maximizar o valor derivado desta matéria prima. Uma biorefinaria poderá, por exemplo, produzir um ou mais produtos de baixo volume com alto valor agregado e um combustível líquido em grande quantidade, enquanto gera eletricidade e vapor para o seu próprio uso e talvez ainda para o mercado (NREL, 2010). O conceito de uma biorefinaria carrega também consigo a idéia de se ter um complexo industrial

ambientalmente amigável, energeticamente auto-sustentável ou sustentado por matérias-primas renováveis e disponíveis *in situ*.

Plataformas baseadas na produção de etanol de 2ª geração em outros países incluem a utilização da espiga de milho, folhagens, resíduos celulósicos de grama *switchgrass*, e são citados na literatura especializada com profusão. Hidrólise de materiais amiláceos, o próprio milho, tubérculos, beterraba são opções quase exclusivas de países de clima temperado do hemisfério norte, mas que não alcançam o rendimento obtido com a cana-de-açúcar, mesmo para o bioetanol produzido ainda de forma ineficiente no Brasil. Pelo fato de contar com uma biomassa muito atrativa no local (o bagaço) e também pelo fato de não necessitar dispende combustíveis fósseis para transportar a biomassa por distâncias que inviabilizariam o processo, o bioetanol brasileiro ainda não encontrou um competidor a altura.

O conceito de biodegradabilidade dos polímeros é também bastante relevante, objetivando que todo o seu ciclo de vida seja ambientalmente amigável *from cradle to grave* (GERNGROSS, 1999; HEYDE 1998). Caso o processo de obtenção das matérias-primas envolva a produção de material biodegradável, coleta e finalmente descarte necessite de mais energia ou utilize mais recursos não renováveis do que materiais convencionais, as vantagens da biodegradabilidade não são compensadas.

Um dos materiais petroquímicos mais importantes na sociedade atual é o polímero que, sob diversas formas, tornou-se de uso indispensável para aplicação em bens duráveis e em embalagens (MARANGONI, 2000). Devido ao fato dos polímeros apresentarem grande dificuldade de degradação e terem um ciclo de utilização muito curto, a preocupação com a disposição final e reutilização dos mesmos vem crescendo. Como a maior parte do lixo é depositada em aterros sanitários, os polímeros derivados de petróleo representam um problema muito grave.

O plástico convencional apresenta velocidades de degradação extremamente baixas fato que, pode ocasionar sérios problemas relativos à manutenção do equilíbrio ambiental. A grande quantidade de lixo plástico que se acumula dia após dia, bem como o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, levou a realizar estudos de gerenciamento e diminuição do volume de lixo sólido, buscando ainda a produção de materiais plásticos biodegradáveis, a partir de fontes renováveis de

carbono. Portanto, estes novos materiais devem possuir as propriedades desejáveis dos plásticos convencionais, serem produzidos a partir de substratos renováveis e ainda serem completa e rapidamente biodegradados quando descartados no meio ambiente (PIEMOLINI, 2004).

Dentro das categorias de polímeros biodegradáveis, os poliésteres bacterianos têm sido alvo de muita atenção para aplicações comerciais. São poliésteres naturais, produzidos por microorganismos selvagens ou geneticamente modificadas, como materiais de reserva intracelular, e, como polímeros biodegradáveis, vantajosamente produzidos por fontes renováveis. Os mais conhecidos são os polihidroxialcanoatos, principalmente o poli (3-hidroxi butirato) (P(3HB)) e poli(3- hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (P (3HB-co-3HV)).

O primeiro relato de observação dos polihidroxialcanoatos deu-se no início do século XX. Em 1923 no instituto Pasteur, o microbiologista Maurice Lemoigne obteve pela primeira vez, com o *Bacillus megaterium* a caracterização e a determinação da composição dos PHAs, no qual o primeiro composto da família a ser caracterizado foi o ácido 3-hidroxi butírico (P(3HB)). Este biopolímero foi apresentado na época como uma curiosidade acadêmica e permaneceu sem aplicação industrial por décadas. Somente em 1962, foram registradas as primeiras patentes para a sua produção, a partir de bioprocessos empregando bactérias, quando se constatou o interesse pelas suas propriedades termoplásticas. A primeira empresa que produziu PHA foi a W. R. Grace Co. (HOLMES, 1985). Em 1976, a empresa inglesa Imperial Chemical Industries (ICI) deu início a pesquisas sobre a produção e aplicação do P(3HB), posteriormente produzindo PHAs comerciais com o nome Biopol[®] (Metabolix, Cambridge MA, EUA). No ano de 1996, a Monsanto adquiriu na Alemanha o processo de produção do copolímero poli-3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato (P(3HB-co-3HV)), comercializado com o nome Biopol (BYROM, 1990; GERNGROSS e SLATER, 2000).

Em 1990, foi lançado na Alemanha o primeiro produto obtido a partir do PHA: uma embalagem de “shampoo” de uma indústria de cosméticos (SUDESH; ABE; DOI, 2000) vendida com um apelo mercadológico, por ser ecologicamente correta. Em 1992, a Cooperativa de Produtores de cana-de-açúcar e álcool do estado de São Paulo (COPERSUCAR – SP), estabeleceu um projeto de cooperação técnica a fim de desenvolver pesquisas para a produção de P(3HB) com o Instituto de

Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A (IPT-SP) e o Instituto de Ciências Biomédicas (ICB) da USP. Em 1993, a COPERSUCAR começou a construir uma unidade piloto na Usina da Pedra, no município de Serrana (SP), para a produção de P(3HB) que entrou em funcionamento em 1995.

Como observa Silva et al. (2007), o avanço do preço internacional do barril de petróleo, a instabilidade da situação geopolítica das regiões detentoras das grandes reservas mundiais e o consenso mundial de necessidade de desenvolvimento de tecnologias de baixa emissão de gases de CO₂ tem apontado para a possibilidade real de exploração e matérias primas como fontes renováveis de insumo para biosíntese de intermediários e de produtos químicos finais.

Prova é a inauguração em setembro de 2010 de uma planta de polietileno verde pela Braskem (Figura 6), localizada no Pólo Petroquímico de Triunfo, a cerca de 100 km de Porto Alegre (RS). A empresa investiu cerca de R\$ 500 milhões nesta planta, que produz anualmente 200 mil toneladas de polietileno de etanol de cana-de-açúcar. Na balança sustentável, para cada tonelada de polietileno verde produzido são capturados e fixados até 2,5 toneladas de CO₂ da atmosfera. A planta será base para a produção de uma gama variada de grades de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear, para atender a crescente demanda por produtos cada vez mais sustentáveis.

Ao longo deste período, diversos acordos para o fornecimento de polietileno de fonte renovável foram negociados. Empresas dos mais variados segmentos da indústria e de diversas partes do mundo fecharam contrato para utilizar o PE Verde em seus produtos. O polietileno é o tipo de plástico mais utilizado no mundo, especialmente pelas indústrias automotivas, de cosméticos, de embalagens, brinquedos, higiene e limpeza, entre outras. Como o polietileno verde da Braskem possui características e propriedades idênticas às do PE de origem fóssil, ele possui a mesma versatilidade em suas aplicações (BRASKEM, 2011).

Vale observar que a matéria prima para a produção destes polímeros é o etanol, e que, portanto, o polietileno produzido vai consumir e concorrer com o etanol utilizado como combustível.



Figura 6 - Unidade de produção de polietileno verde da Braskem, inaugurado em setembro de 2010. (FONTE: BRASKEM, 2011)

3.2 Usina padrão

Não existe no Brasil uma usina idêntica à outra. Para se realizar qualquer estudo, é preciso que se estabeleça uma referência de usina que permita comparações e inferências em uma proposição de uma futura biorefinaria.

De acordo com Goldemberg (2008), atualmente há 448 unidades de produção de bioetanol instaladas no Brasil moendo 425 milhões de toneladas de cana de açúcar por ano, sendo metade para a produção de açúcar e a outra metade para a produção de etanol. Do total de unidades de produção, 354 estão localizadas no sul, sudeste e centro-oeste. Na região Amazônica, que ocupa quase 50% do território brasileiro, há apenas cinco unidades. A imensa maioria das usinas de açúcar e álcool está localizada no estado de São Paulo (cerca de 60% do total de usinas do país), norte do Paraná, Mato Grosso do Sul e sul de Goiás. Aproximadamente 624.991 mil toneladas de cana foram produzidas em 2010/11, utilizando 8.033,6 mil hectares de terra. A safra de 2010/2011 indica um incremento do volume de produção de 8,40%. Do volume total, 46,2% será destinado à produção de açúcar. Os 53,5% restante, destinado à produção de etanol, geram 27.669,55 milhões de litros (CONAB, 2011).

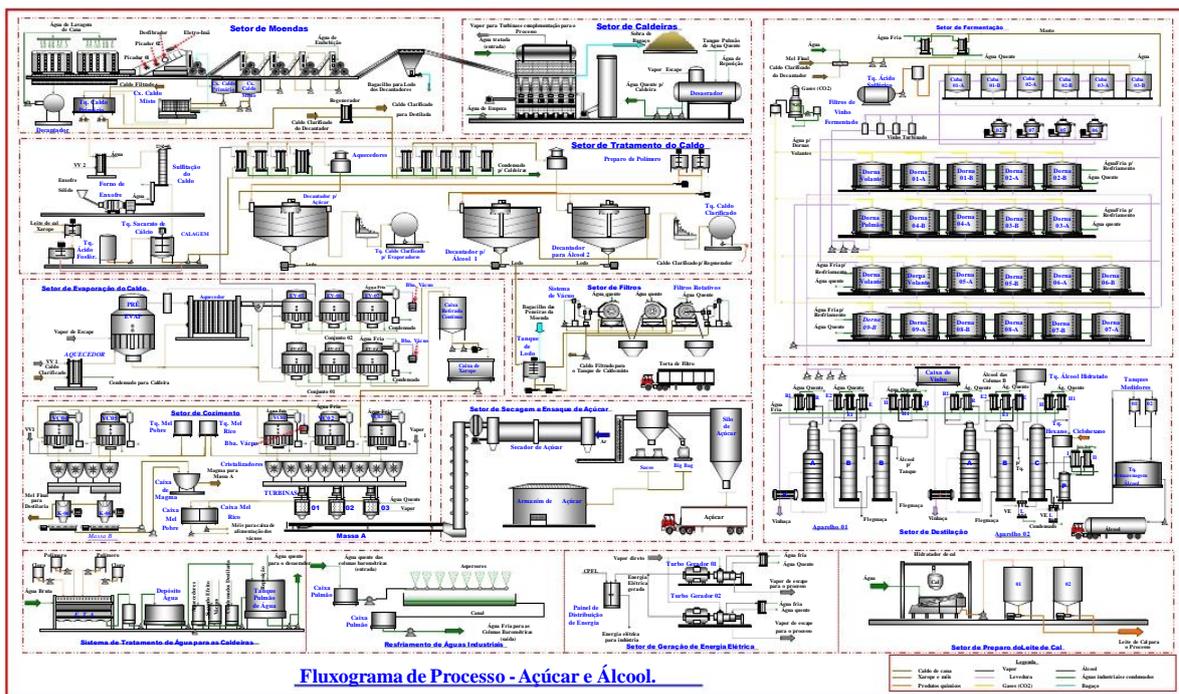


Figura 7 - Fluxograma da produção de uma usina típica de açúcar e álcool.
(FONTE: REUNION ENGENHARIA, 2011)

A estrutura de uma usina de açúcar e álcool compreende a moagem, tratamento do caldo, concentração do caldo, destilaria e as utilidades, constituída de caldeiras que queimam bagaço com 50% de umidade e suprem parte do vapor para os processos e outra parte para os turbo geradores.

Durante os anos 70, na expansão originada pelo Proálcool, muitos usineiros instalaram caldeiras de 20 bar de pressão nominal. Durante a década de 90, muitos destes equipamentos tornaram-se obsoletos. Alguns empresários identificaram uma oportunidade de negócio e investiram em caldeiras dotadas de rendimento mais elevado e que geram vapor de alta pressão (60 a 90 bar). Tais usinas apresentam um portfólio mais adequado à integração com unidades industriais que produzam outros produtos além do açúcar e álcool.

3.2.1 Usina padrão de açúcar e álcool

Com o objetivo de se estabelecer uma Usina brasileira “média”, Macedo, Seabra, Silva e Gomez (2008) utilizaram como base de dados, o banco de dados do CTC (Centro de Tecnologia Canavieira, Piracicaba, SP), que é atualizado sistematicamente e reúne dados de 44 usinas no centro-sul do país. Informa que

durante as safras de 2006/2007 e 2007/2008 estas usinas juntas, processaram 100 milhões ton/ano de cana moída. Desta forma, uma usina média deve moer cerca de 2,3 milhões ton/ano de cana, que permitiria a produção de um milhão de litros de etanol por dia, ao longo de 180 dias entre Abril e Novembro. A área plantada necessária para o suprimento de tal quantidade de cana-de-açúcar foi estimada em 30.000 hectares (GOLDEMBERG e GUARDABASSI, 2010).

Tabela 1 – Definição usina padrão de álcool e açúcar

Usina padrão de álcool e açúcar	
	MACEDO (2008)
qtde de usinas considerada	44
qtde da cana moída por hora	
qtde da cana moída por ano pelas usinas consideradas	100.000.000
qtde de horas de operação por dia	
qtde de dias de operação por ano	
usina padrão	1
qtde da cana moída por ano	2.272.727
% da cana para produzir açúcar	50%
% da cana para produzir álcool hidratado e anidro em destilaria anexa	50%
Acionamento da moenda	mecânico
Caldeiras	22 bar
Bagaço utilizado para cogeração de uso próprio	92%
Excedente de bagaço	8%
Cogeração	
Folhas e pontas é utilizada para cogeração de vapor e energia	n.a.
Excedente de bagaço utilizado para cogerar energia	n.a.
MWh produzidos além da necessidade da usina	n.a.
Excedente de bagaço adicional disponível por inclusão de folhas e pontas	n.a.
Etanol de segunda geração	
Pré-tratamento do bagaço visa obter celulose	n.a.
Hemilcellulose e lignina descartadas para etanol da segunda geração	n.a.
Há processo permitindo o fracionamento dos líquidos, separando a xilose	n.a.
Produção de PHB	
Produção de PHB a partir de xilose disponível, anteriormente descartada.	n.a.

(FONTE: MACEDO, SEABRA e SILVA, 2008)

3.2.2 Usina padrão de álcool e açúcar com cogeração para a rede pública

Uma Usina Padrão pode cogerar vapor de água utilizado no processo e exporta energia elétrica para a rede pública. O vapor proveniente das caldeiras (90% de eficiência térmica) é considerado com 67 kgf /cm² de pressão, absoluta. A moenda é acionada eletricamente.

Como matéria prima para cogeração, além do tradicional uso do bagaço, a usina tem a opção de utilizar folhas e pontos da cana.

De acordo com Hassuani, Leal e Macedo (2005), necessita-se em média 14 toneladas de palha por hectare para proteger o solo no canavial. De outra forma, torna-se inviável a entrada de tratores na época das chuvas. O restante poderá ser utilizado como fonte lignocelulósica tanto para alimentar as caldeiras, como para uma possível hidrólise.

Segundo um depoimento do Andrietta¹ (2010), ainda são necessárias melhorias tecnológicas para queima de bagaço, palha e resíduos agrícolas, pois as caldeiras atuais foram construídas para queimar apenas bagaço.

No estudo feito por Dias et al. (2010), 50% das folhas, pontas e resíduos agrícolas foram utilizados para alimentar as caldeiras. Foram feitas algumas modificações técnicas para aumentar a eficiência energética da própria usina, o que a possibilita vender a sobra de energia.

Com a finalidade de atingir os requisitos necessários para o suprimento de energia, algumas alterações precisam ser introduzidas na usina. Caldeiras com a capacidade de produzir vapor de media pressão precisam ser substituídas por outras maiores, mais eficientes, capazes de produzir vapor de alta pressão e superaquecido: pressão de 60 bar e temperatura de 450 °C. Turbo geradores de alta eficiência, com múltiplos estágios precisam ser instalados para aumentar a produção de energia elétrica. A demanda por vapor de baixa pressão para o aquecimento precisa ser reduzida até um valor de 350 Kg de vapor por tonelada de cana. Este valor pode ser alcançado se o consumo de açúcar na usina for otimizado através do uso de regeneração de calor, aumento do uso de vapor secundário nos aquecedores de caldo e nos cozedores a vácuo, além do aumento do número de estágios nos evaporadores de múltiplo efeito que evaporam o caldo. Da mesma forma, o aumento

¹ Comunicação pessoal em 05 abr. 2010, com Sílvio Andrietta, Diretor da BioContal, Campinas - SP.

da concentração alcoólica nos mostos fermentados e a otimização das colunas de destilação poderão também reduzir a demanda por vapor na destilaria.

Tabela 2 - Comparação da usina padrão Macedo, Seabra e Silva vs. Dias et al.

Usina padrão de álcool e açúcar		
	MACEDO (2008)	DIAS (2010)
qtde de usinas considerada (unidade)	44	
qtde da cana moída por hora (ton/hora)		500
qtde da cana moída por ano pelas usinas consideradas (ton/ano)	100.000.000	
qtde de horas de operação por dia		24
qtde de dias de operação por ano		180
usina padrão	1	1
qtde de toneladas de cana moída por ano	2.272.727	2.160.000
% da cana para produzir açúcar	50%	
% da cana para produzir álcool hidratado e anidro em destilaria anexa	50%	
Caldeiras	22 bar	90 bar
Bagaço utilizado para cogeração de uso próprio	92%	0,9386
Excedente de bagaço	8%	0,0614
Cogeração		
Folhas e pontas é utilizada para cogeração de vapor e energia	n.a.	50%
Excedente de bagaço utilizado para cogerar energia	n.a.	toda
MWh produzidos além da necessidade da usina	n.a.	comercializado
Excedente de bagaço adicional disponível por inclusão de folhas e pontas	n.a.	n.a.
Etanol de segunda geração		
Pré-tratamento do bagaço visa obter celulose	n.a.	n.a.
Hemilcellulose e lignina são descartadas quando produzir etanol da segunda geração	n.a.	n.a.
Existe processo permitindo o fracionamento dos líquidos, separando a xilose	n.a.	n.a.
Produção de PHB		
Produção de PHB a partir de xilose disponível, anteriormente descartada.	n.a.	n.a.

(FONTE: MACEDO, SEABRA e SILVA, 2008; DIAS et al., 2010)

3.2.3 Etanol de segunda geração

Um próximo passo para a usina padrão ou então, uma alternativa para uma usina sem interligação na rede elétrica comercial, seria a transformação do excedente de bagaço, ou até de todo o bagaço, em algum material diferente, agregando mais valor.

Para obter a celulose do bagaço, é necessário algum tipo de pré-tratamento, seja explosão a vapor, eventualmente seguida de hidrólise ácida ou enzimática, tratamento com ácido sulfúrico, surfactantes, microondas, tratamento alcalino, AFEX (expansão de fibra de amônia), entre outros. Existem vários métodos pesquisados (PESSOA JR.; MANCILHA; SATO JR, 1997; FINGUERUT, 2004; RAICHER, 2009) e o grande desafio ainda é aliar uma boa produtividade a um baixo custo. Foram feitos vários estudos técnico-econômicos a respeito e chegou-se a conclusão que o custo do pré-tratamento de bagaço para fazer álcool de segunda geração consumiria uma grande parcela da receita adicional que poderá ser obtido com o etanol. Yang e Wyman (2007) consideram que o pré-tratamento é a etapa do processo mais cara de todas, e pode atingir 20% do custo de todo o processo de separação da celulose, da hemicelulose e da lignina.

3.2.4 Biorefinaria: outros produtos com maior valor agregado

Para compor um panorama no qual o pré-tratamento de bagaço seja economicamente viável, seria importante achar uma aplicação rentável para as outras frações do bagaço dentro de uma biorefinaria. A produção de P(3HB) a partir de xilose é um exemplo disto.

Cherubine et al. (2009) propuseram uma classificação das biorefinarias, utilizando uma abordagem baseada em quatro características principais: plataformas, produtos, matéria-prima e processos (Tabela 3).

As plataformas representam o item mais importante na abordagem classificatória: elas são as intermediárias-chaves entre as matérias-primas e os produtos finais e podem ser utilizadas para fazer a ligação entre diferentes conceitos de biorefinaria. A combinação adequada destas quatro categorias representa cada sistema individual de biorefinaria.

Tabela 3 - Esquema de classificação de biorefinaria

Plataformas		Produtos		Matérias-primas		Processos (selecionados)	
		<i>I</i>	<i>Energia</i>	<i>a</i>	<i>Culturas</i>	<i>1</i>	<i>Termoquímicos</i>
A	Pentoses (C5)	I.I	Biodiesel	a1	Culturas oleaginosas	1.1	Combustão
		I.II	Bioetanol	a2	Culturas sacarinas	1.2	Gaseificação
B	Hexoses (C6)	I.III	Biometano	a3	Culturas amiláceas	1.3	Hidrotérmicos e derivados
		I.IV	Biocombustíveis sintéticos	a4	Cultivos lignocelulósicos	1.4	Pirólise
C	Óleos	I.V	Eletricidade e calor	a5	Gramma	1.5	Supercríticos
				a6	Biomassas marinhas		
D	Biogás	<i>II</i>	<i>Materiais</i>			<i>2</i>	<i>Bioquímicos</i>
		II.I	Alimentos			2.1	Fermentação
E	Gás de síntese	II.II	Rações para animais	<i>b</i>	<i>Resíduos</i>	2.2	Digestão anaeróbica
		II.III	Fertilizantes	b1	Resíduos lignocelulósicos	2.3	Conversão aeróbica
F	Hidrogênio	II.IV	Glicerina	b2	Resíduos oleogênicos	2.4	Processos enzimáticos
		II.V	Biomateriais	b3	Resíduos orgânicos e outros		
G	Sucos orgânicos	II.VI	Produtos químicos e intermediários			<i>3</i>	<i>Químicos</i>
		II.VII	Polímeros e resinas plásticas			3.1	Processos catalíticos
H	Líquidos da pirólise	II.VIII	Biohidrogênio			3.2	Polpação
J	Lignina					3.3	Esterificação
						3.4	Hidrogenação
K	Electricidade e calor					3.5	Hidrólise
						3.6	Metanificação
						3.7	Reforma a vapor
						3.8	Eletrólise da água
						3.9	Gás d'água
						<i>4</i>	<i>Mecânicos/Físicos</i>
						4.1	Extração
						4.2	Separação de fibras
						4.3	Fracionamento mecânico
						4.4	Pressurização/ Ruptura
						4.5	Pré-tratamento
						4.6	Separação

(FONTE: CHERUBINE et al., 2009).

Uma usina padrão tradicional pode ser classificada como uma plataforma C₆ (B), produzindo bioetanol (I-II) e açúcar (II-I), a partir de cana-de-açúcar (a2), aplicando processos mecânicos e bioquímicos variados. Quando se adiciona a cogeração, a usina passa a produzir eletricidade e vapor de processo (I-V) a partir de bagaço de cana (b1) e resíduos agrícolas, operando uma plataforma de eletricidade e calor (K).

A produção de álcool de segunda geração não adiciona uma nova plataforma nem nova matéria prima ou produto. Somente adiciona novas operações unitárias de pré-tratamento de explosão a vapor (4.5), seguido por um tratamento químico (hidrólise ácida) ou bioquímico (hidrólise enzimática) e técnicas novas de separação.

A implantação de uma unidade de P(3HB) a partir de xilose integrará uma nova plataforma de açúcares C₅ (A) para a produção de uma categoria de materiais de polímeros biodegradáveis (II-VII) feito de bagaço e resíduos agrícolas (b1), incluindo outras operações unitárias e destilação. O embrião de uma biorefinaria já estará se materializando.

Uma questão a ser resolvida é a disponibilidade de energia elétrica durante o ano inteiro, já que a usina não funciona durante o período da entressafra. Seabra (2008) propõe um cenário de geração de energia durante o ano inteiro baseada na queima do excedente de bagaço.

Caso se decida pré-tratar todo o bagaço disponível na usina, uma alternativa para disponibilidade de energia limpa precisa ser implantada. Poderia se optar pela queima de lixo, inclusive de lixo doméstico, já amplamente utilizado em outros países. Segundo Gordijn et al. (2003) em um relatório encomendado pelo ministério do meio ambiente dos Países Baixos, 74% da energia limpa do país é oriunda da biomassa, e a maior parte deste percentual da incineração do lixo.

3.3 Biopolímeros

3.3.1 Polihidroxialcanoatos

Polihidroxialcanoatos (PHAs) é uma família de poliésteres acumulados por bactérias na forma de grânulos intracelulares de reserva de carbono e energia que podem corresponder até cerca de 80% da massa seca celular (ANDERSON e DAWES, 1990).

3.3.1.1 Características

Os PHAs compartilham diferentes propriedades, de acordo com sua composição monomérica. Eles são substâncias lipofílicas, e dentro da célula encontram-se como inclusões insolúveis. São polímeros termoplásticos ou elastoméricos, exibindo um grau de polimerização de até 30.000, confirmado pelas

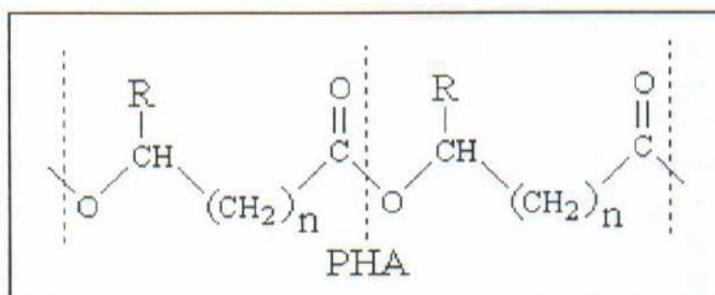
altas massas molares. Com o aumento no comprimento da cadeia, ou aumento no número de comonômeros em um copolímero, sua elasticidade aumenta.

Duas características físicas são frequentemente apontadas nos trabalhos relacionados com a produção de PHAs: massa molecular e propriedades térmicas. A massa molecular e a distribuição de massas moleculares de um polímero constituem-se características importantes para a sua adequação comercial (SIM et al., 1997). No caso do P(3HB), polímeros com peso molecular inferior a 4×10^5 apresentam suas propriedades mecânicas deterioradas (TAIDI; MANSFIELD; ANDERSON, 1995). As propriedades térmicas de um polímero (T_m - Temperatura de fusão, T_g - temperatura de transição vítrea), além de propriedades como cristalinidade e tempo de cristalização, definem algumas propriedades mecânicas do material à temperatura ambiente, sendo também parâmetros úteis para o processamento térmico do material (GOMEZ, 2000).



Figura 8 - Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxicanoatos (PHA) no seu interior (fotomicrografia eletrônica).
(FONTE: SILVA et al., 2007)

A estrutura geral dos PHAs é mostrada na figura abaixo:



- R = hidrogênio Poli (3-hidroxiopropionato)
- R = metil Poli (3-hidroxiobutirato)
- R = etil Poli (3-hidroxi valerato)
- R = propil Poli (3-hidroxi hexanoato)
- R = pentil Poli (3-hidroxi octanoato)
- R = nonil Poli (3-hidroxi dodecanoato)

Figura 9 - Estrutura Geral dos PHAs.
(FONTE: GOMEZ, 2000)

De acordo com o comprimento das cadeias carbônicas de suas unidades monoméricas, os PHAs foram classificados em dois grupos: PHAs constituídos por unidades de ácidos hidroxialcanóicos de cadeia curta (PHA_{SCL}), ou seja, aqueles que possuem cadeia carbônica constituída de 3 a 5 monómeros, e os PHAs constituídos por unidades de cadeia média (PHA_{MCL}), apresentando de 6 a 14 monómeros na cadeia e os de cadeia longa com mais de 15 monómeros (PHA_{LCL}) (STEINBÜCHEL, 1992; STEINBÜCHEL e VALENTIN, 1995; JENDROSSEK; SCHIRMER; SCHLEGEL, 1996) (Figura 9).

Estes biopolímeros apresentam características muito interessantes como propriedades termoplásticas e físico-químicas muito similares aos vários plásticos de origem petroquímica, são completamente biodegradáveis e biocompatíveis, produzidos a partir de matérias-primas renováveis, podendo ser reciclados e incinerados sem a geração de produtos tóxicos, o que os torna de grande aplicabilidade em relação aos plásticos petroquímicos e possíveis candidatos à sua substituição (BYROM, 1987; HÄNGGI, 1995; STEINBÜCHEL e FÜCHTENBUSCH, 1998).

Os polihidroxialcanoatos são sintetizados por um grande número de bactérias Gram negativas e Gram positivas pertencentes pelo menos a 75 gêneros diferentes. Alguns exemplos destas culturas usadas industrialmente para produzir PHAs incluem a *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii* e diversas espécies de *Pseudomonas* (KIM et al., 1994), conforme ilustrado na figura 8.

Desde que o P(3HB) foi descoberto, em 1926, já foram identificados cerca de 130 monômeros diferentes constituintes de PHAs produzidos por mais de 300 tipos de bactérias a partir de diferentes fontes de carbono (REHM e STEINBÜCHEL, 1999; LEE 1996a; SUDESH; ABE; DOI, 2000).

Uma característica relevante dos polihidroxialcanoatos é que são polímeros biodegradáveis. A Figura 10 ilustra a biodegradação de uma régua fabricada com polihidroxialcanoatos.



Figura 10 - Duas réguas utilizadas em um teste caseiro de biodegradabilidade durante 6 meses. (FONTE: PICCOLI, 1991)

A família de PHAs possui grande variedade de propriedades mecânicas, do fortemente cristalino ao elástico, dependendo da composição das unidades monoméricas. A tabela abaixo apresenta uma comparação das propriedades físicas entre diferentes PHAs e o polipropileno.

Tabela 4 - Comparação entre as propriedades físicas e térmicas dos vários PHAs e do polipropileno

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

* P(HB-HV) é um copolímero contendo monômeros segundo a composição: 20 mol% de C_5 , 80 mol% de C_4 .

** PHO é um copolímero contendo monômeros segundo a composição: 4 mol% de C_{10} , 86 mol% de C_8 e 10 mol% de C_6

(FONTE: POIRIER; NAWRATH; SOMMERVILLE, 1995, dados adaptados de HOLMES, 1988; GAGNON et al., 1992; KING, 1982)

Os PHAs mais comuns são polímeros semicristalinos. O grau de cristalinidade depende da composição do polímero: sendo 60-80% para o P(3HB) e decrescendo para 30-40% para o copolímero cujo conteúdo em unidades 3HV é de 30% (mol/mol) (SERAFIM; LEMOS; REIS, 2002). As propriedades mecânicas do P(3HB), incluindo módulo de Young e tensão de cisalhamento, são similares às do polipropileno (PP). O P(3HB) possui resistência aos raios UV superior ao polipropileno e excelente impermeabilidade ao oxigênio (HOLMES, 1985).

Os polímeros PHA_{MCL} têm menor nível de cristalinidade e são mais elásticos, tendo aplicações potencialmente diferentes dos PHA_{SCL} (MADISON e HUISMAN, 1999).

Assim, PHAs poderão se constituir, no futuro, em polímeros feitos sob medida para diferentes aplicações. As propriedades de PHAs permitem a obtenção desde materiais rígidos, como o P(3HB), a materiais flexíveis, como os PHA_{MCL}.

3.3.2 Poli-3-hidroxi-butiratos (P(3HB)s)

O mais conhecido dentre os polímeros dessa família é o poli-3-hidroxi-butirato (P(3HB)), que é acumulado por bactérias pertencentes aos mais diferentes gêneros (STEINBÜCHEL, 1991). O P(3HB) despertou interesse industrial já na década de 60, quando foram descobertas suas propriedades termoplásticas semelhantes às do polipropileno (BAPTIST, 1962). Na final da década de 70 e início dos anos 80, com a crise do petróleo, um novo empreendimento foi realizado buscando desenvolver tecnologia para a produção desses polímeros como substitutos de plásticos de origem petroquímica (HOLMES, 1985; BYROM, 1990). No Brasil, processo para produção de P(3HB) e P(3HB)-co-3HV utilizando sacarose como principal fonte de carbono e integrado em usina de açúcar e álcool foi desenvolvido (NONATO; MANTELATTO; ROSSELL, 2001).

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

O acúmulo de PHAs nas células, quando cultivadas sob condições controladas, é variável, podendo representar de 30 a 80% de sua massa seca. Porém, em condições otimizadas de cultivo, ou com uso de engenharia genética, pode-se atingir acúmulos acima de 90% da massa bacteriana (KIM; LEE; CHANG, 1992; MADISON e HUISMAN, 1999).

3.3.2.1 Descrição

O poli (3-hidroxi-butirato) constituído por monômeros de 3-hidroxi-butirato, é o PHA melhor caracterizado e acumulado com maior frequência por bactérias (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2000). O P(3HB) é produzido através de culturas bacterianas, com freqüente utilização da bactéria *Ralstonia eutropha*. A biosíntese deste polímero permite um processo cíclico sustentável através de fontes renováveis. O P(3HB) e seus copolímeros são poliésteres biodegradáveis sendo totalmente degradado a CO₂ e água por uma enorme quantidade de fungos e bactérias.

3.3.2.2 Características

O P(3HB) é um termoplástico altamente cristalino, duro e quebradiço, lembrando o poliestireno (PS) ou o poli (cloreto de vinila) (PVC) não-plastificado. Suas propriedades físicas são freqüentemente comparadas às do polipropileno, por possuir ponto de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea similares. Entretanto, a baixa processabilidade, o elevado grau de cristalinidade e fragilidade do P(3HB) limitam suas aplicações (ZHANG et al., 2000). A utilização do P(3HB) como um polímero de engenharia também é dificultada pelo fato de apresentar uma forte tendência ao envelhecimento, manifestado pelo aparecimento de trincas no interior de seus cristais, e possuir uma grande suscetibilidade à degradação térmica, o que limita consideravelmente as suas aplicações (IMA, 2010).

Vários estudos importantes têm sido realizados na tentativa de reduzir a fragilidade desse material. Alguns desses estudos baseiam-se na obtenção de copolímeros com unidades de hidroxivalerato, que apresentam menor cristalinidade e melhores propriedades mecânicas que o P(3HB). Outros estudos baseiam-se na mistura física com diversos outros polímeros biodegradáveis e sintéticos. Como visto anteriormente o P(3HB) não é o único plástico biodegradável disponível no mercado. Hoje, existem quatro classes diferentes deles, nenhum, no entanto, tão bom no quesito biodegradabilidade quanto o P(3HB). Outros exemplos são os polilactatos (PLAs) e os polímeros de amido (PA) (IMA, 2010).

3.3.2.3 Organismos produtores

A seleção do microrganismo e do substrato tem grande influência nos custos de produção dos PHAs (ANDERSON e DAWES, 1990). Mesmo existindo mais de 300 microrganismos diferentes produtores de PHAs, apenas alguns podem ser utilizados para a produção em escala industrial. É necessário que as cepas produtoras tenham uma velocidade específica de crescimento e produção de PHA elevados e que possam utilizar substratos de baixo custo, além de apresentarem uma porcentagem elevada de PHA em relação à massa total seca e um fator de conversão de substrato em PHA (RAMSAY et al., 1994). Para que o processo seja economicamente viável é necessário que a cepa produtora seja capaz de acumular ao menos 60% de sua massa celular seca em polímero. Este critério elimina da seleção todas as bactérias Gram positivas e aquelas que não são capazes de acumular porcentagens elevadas de polímero (RAMSAY et al., 1990).

Bactérias produtoras de PHAs possuem dois comportamentos distintos. O primeiro é em relação ao comprimento da cadeia carbônica do monômero inserido. Assim, *R. eutropha* e *Rhodococcus sp.* são capazes de inserir em seus polímeros monômeros de cadeia curta (3 a 5 e raramente 6 carbonos). Por outro lado, *Pseudomonas aeruginosa* e *Pseudomonas oleovorans* são capazes de inserir monômeros de cadeia média (6 a 12 carbonos). O outro comportamento diz respeito à capacidade ou não de sintetizar polímeros contendo monômeros diferentes de 3HB, sem a necessidade de serem supridas com um precursor. Deste modo, *Rhodococcus sp.* e *P. aeruginosa* são capazes de sintetizar monômeros diferentes de 3-HB e inserí-los em seus polímeros, a partir de substratos que não estão relacionados estruturalmente ao monômero inserido (GOMEZ e BUENO NETTO, 1997).

As bactérias que apresentam as características mais favoráveis para uma produção em escala industrial são *Azotobacter vinelandii*, *Alcaligenes latus*, algumas espécies de metilotróficos e alguns microrganismos recombinantes como *R. eutropha* recombinante, *Escherichia coli* recombinante e *Klebsiella aerogenes*

recombinante (LEE, 1996b), essencialmente pela grande variedade de substratos que eles podem utilizar.

Recentemente, a bactéria Gram negativa designada de *Burkholderia sacchari* IPT 101 foi isolada do solo de plantação de cana de açúcar. IPT 101 é capaz de acumular até 68% da biomassa seca em poli (3-hidroxiacetato) utilizando como a fonte de carbono exclusivamente a sacarose e até 65±9 % de biomassa seca poli (3-hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) utilizando como fonte de carbono glicose e ácido de propiônico como substrato de precursor (GOMEZ et al., 1996, 1997; SILVA et al., 2000).

Lopes et al. (2009a) realizaram trabalho de isolamento de novas linhagens produtoras de P(3HB) utilizando xilose como fonte de carbono. Foram analisados mais de 3000 isolados, destacando-se um isolado de *Bacillus* SP Ma 3.3 que utilizando glicose ou xilose como fontes de carbono produziu cerca de 65% da massa celular na forma de P(3HB), fatores de conversão em torno de 0,25 g/g porém com baixos valores de produtividades (0,10 g/L.h a partir de glicose e 0.06 g/L.h a partir de xilose). Em mistura de açúcares, este parâmetro decaía drasticamente devido ao fenômeno de repressão catabólica exercida por um dos açúcares sobre os genes catabólicos do outro açúcar presente no meio. Foram então desenvolvidos trabalhos no sentido de se abolir a repressão catabólica em *B. sacchari* (LOPES, 2010; LOPES et al., submitted) e também em *Bacillus* sp Ma 3.3. (LOPES et al., 2011).

3.3.2.4 Metabolismo de xilose

D-xilose é um polissacarídeo com estrutura composta de cinco carbonos, sendo o segundo carboidrato mais abundante na natureza (ERLANDSON et al., 2000; ARISTIDOU e PENTTILÄ, 2000). O metabolismo de D-xilose foi descrito em diversos microrganismos (LOKMAN et al., 1991; SHAMANNA e SANDERSON, 1979; TAKEDA et al., 1998; LOVINY-ANDERTON et al., 1998; ERBEZNIK et al., 2004; SIZEMORE et al., 1991).

Bactérias que degradam xilose apresentam dois mecanismos para o transporte da xilose. A xilose livre pode ser transportada por um sistema quimiosmótico de simporte de prótons, de baixa afinidade (Xyl E ou Xyl T) (JEFFRIES, 1985). O outro sistema de transporte é o XylFGH, de alta afinidade (SONG e PARK, 1998), no qual temos que XylIF representa uma proteína periplasmática que se liga com a xilose com alta afinidade, XylIH uma proteína de transporte do tipo permease e xylG uma ATPase que fornece energia para o processo de translocação da xilose. Em leveduras, já foram descritos de transporte de xilose por difusão facilitada em *Saccharomyces cerevisiae* (KILIAN e van UDEN, 1988)

Depois que a xilose é transportada para dentro da célula, ocorre sua conversão a xilulose pela ação da xilose isomerase (Xyl A), que é então fosforilada pela ação da xiluloquinase (Xyl B) formando uma xilulose-5-fosfato. Em leveduras e fungos, o catabolismo de xilose consiste numa oxido redução de duas etapas, que envolve a enzima xilose redutase (XR) responsável pela conversão de xilose a xilitol, que pode ser excretado ou oxidado pela xilitol desidrogenase (XDH), formando também uma xilose-5-fosfato. Então, em ambos os casos, a xilose-5-fosfato é convertida a D-gliceraldeído-3-fosfato pela via das pentoses (ERLANDSON et al., 2000). Estas reações estão esquematizadas na figura a seguir.

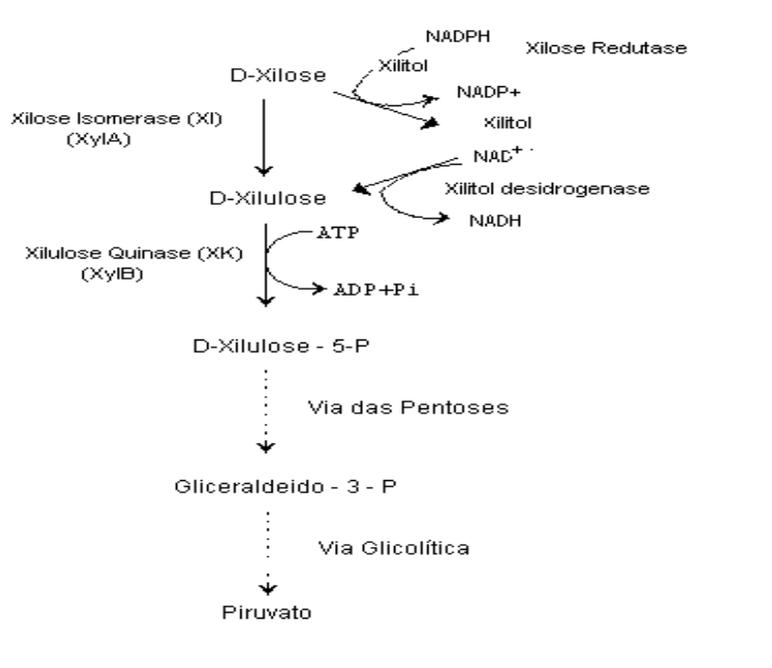


Figura 11 - Metabolismo de xilose em bactérias e leveduras

3.3.3 Produção de P(3HB) em Biorefinarias

A Copersucar montou em 1995, uma planta piloto de produção de P(3HB) em uma das suas Usinas cooperadas. Esta planta constitui o sistema de produção de P(3HB) da empresa PHB Industrial S/A. Alguns dados da produção de PHA encontram-se representados na Tabela 5. (NONATO; MANTELATTO; ROSSELL, 2001).

Tabela 5 - Dados coletados a partir da planta piloto nas dependências de uma usina de açúcar e álcool com uma produção planejada para 5 tons/mês de P(3HB).

Fermentação	
Concentração da biomassa	120–150 Kg/m ³ (em base seca)
Conteúdo de P(3HB) na biomassa	65–70%
Produtividade	1.44 Kg P(3HB)/m ³ por h
Rendimento do P(3HB)	3.1 Kg sacarose/Kg P(3HB)
Extração	
Rendimento	95%
Pureza do P(3HB)	>98%
Massa molecular do P(3HB)	250.000–400.000
Energia	
Consumo de Vapor	39.5 Kg vapor/Kg P(3HB)
Energia elétrica	3.24 KWh/Kg P(3HB)
Composição do custo de produção de P(3HB) (estimado em 10.000 tons/ano)	
Matéria prima (açúcar)	29%
Outros produtos químicos	20%
Depreciação dos equipamentos	27%
Energia	11%
Outros	13%

(FONTE: NONATO; MANTELATTO; ROSSELL, 2001)

A produção de P(3HB) integrada a uma usina de açúcar e álcool baseia-se principalmente na capacidade do sistema suprir a energia para os processos, a disponibilidade de matérias primas e a capacidade de processar e utilizar os efluentes, sem impacto adverso ao meio ambiente.

A figura 12 apresenta um fluxograma geral de uma usina de açúcar e álcool. Nesse fluxograma são apresentadas algumas alternativas para integração da

produção de P(3HB). A alternativa analisada neste trabalho é a utilização da xilose proveniente do pré-tratamento do bagaço. Essa alternativa permite incorporar a produção de etanol de segunda geração (etanol produzido a partir da glicose obtida através da hidrólise enzimática da celulose).

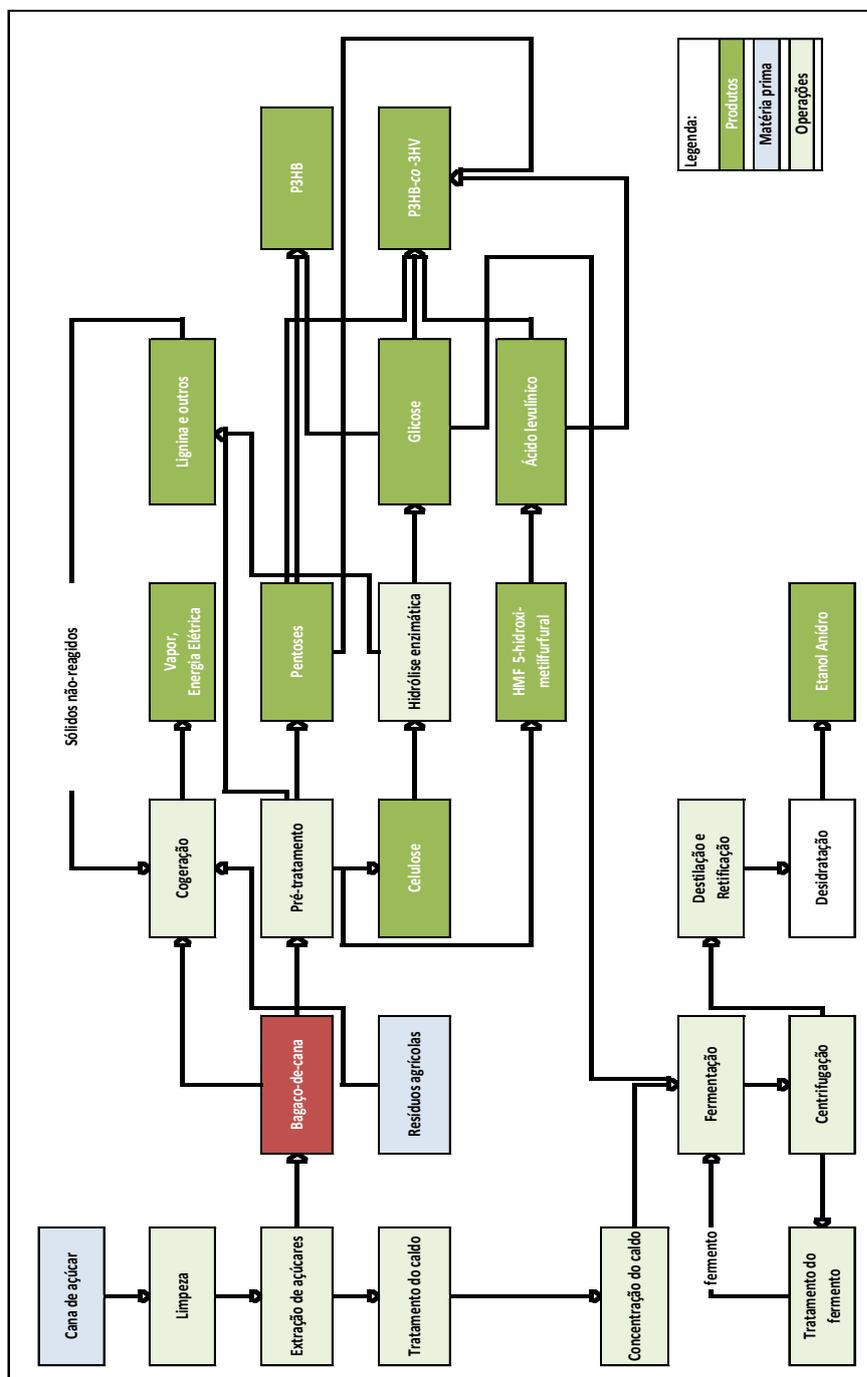


Figura 12 - Fluxograma apresentando possibilidades de produção de P(3HB) integrado a uma usina de açúcar e álcool.

Ácido poli 3-hidroxibutírico (P(3HB)) e copolímeros afins podem ser produzidos de forma vantajosa quando integrados a uma usina de açúcar e álcool. Nestes cenários favoráveis, a energia necessária para o processo de produção é obtida a partir da biomassa. As emissões de CO₂ ao ambiente são assimiladas fotosinteticamente pela cultura de cana-de-açúcar e os resíduos agrícolas são reciclados para o canavial. O polímero pode ser produzido a baixo custo, considerando a disponibilidade de uma fonte de carbono e de energia a preços baixos (NONATO, 2001).

Em resposta a intensa demanda por energia térmica e elétrica, para a produção de P(3HB), a usina de açúcar fornece uma fonte de energia primária, enquanto simultaneamente permite o gerenciamento dos efluentes de acordo com as normas ambientais de descarte. Os efluentes remanescentes da produção de P(3HB), principalmente o meio de cultura utilizado após a remoção da biomassa e as águas residuais provenientes do processamento, podem ser lançados sobre os canaviais da mesma forma que se faz com os efluentes da destilaria. A biomassa remanescente após a recuperação do P(3HB), que é rica em fosfato, nitrogênio, cálcio e micronutrientes, pode ser compostada e aplicada sobre a cultura da cana-de-açúcar (NONATO, 2001). Outro aspecto interessante da integração da planta de PHB com uma Usina de açúcar e álcool é a disponibilidade de solventes naturais para a purificação do P(3HB), que é um passo crítico no processo de produção. Estes solventes, subprodutos da fermentação alcoólica, ajudam a resolver um problema de produção difícil: a pureza vs. Impacto ambiental. Uma vez que a idéia inteira do projeto é produzir uma resina plástica ambientalmente saudável, o uso de compostos clorados na etapa de purificação, o que resultará em um P(3HB) de alta qualidade (HAHN, 1994), deve ser evitado. Um processo menos agressivo, que utiliza enzimas (HOLMES e LIM, 1984 e 1990), demonstraram ser um tanto custoso ou foram levados a produzir um P(3HB) de baixa qualidade. A utilização de solventes biodegradáveis produzidos naturalmente poderia superar este problema: permitiria a produção de um P(3HB) de alta pureza, e ao mesmo tempo proteger o aspecto ambiental do projeto (NONATO, 2001).

Um desenho simplificado do processo foi obtido do site corporativo da PHB Industrial S.A. (PHB, 2011), que produz o P(3HB) a partir de sacarose.

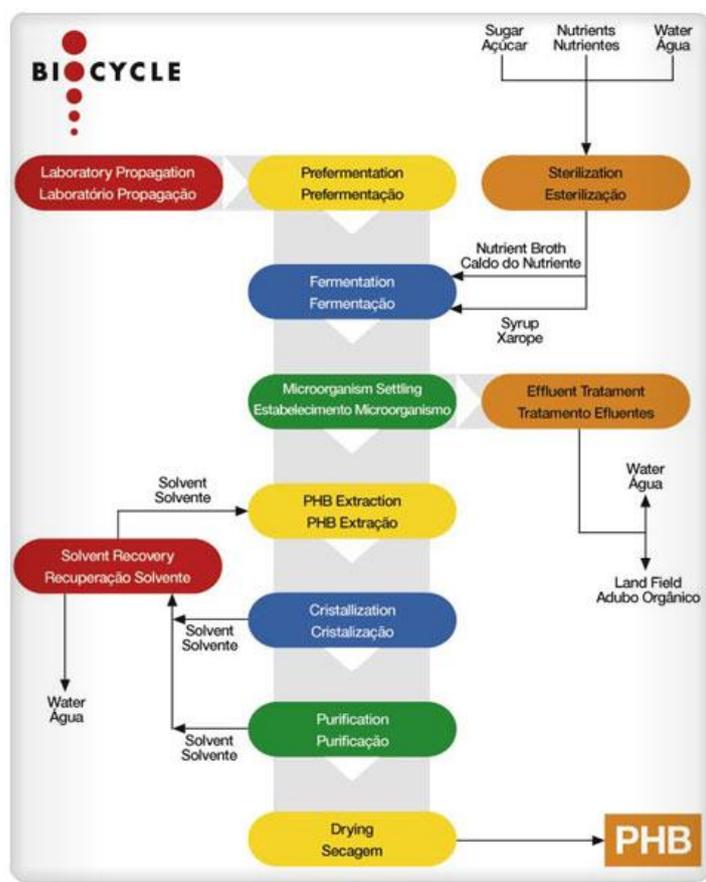


Figura 13 - Fluxograma de P(3HB)
(FONTE: PHB, 2011)

3.3.4 Produção de P(3HB) a partir de xilose

Como dito anteriormente, a xilose é o segundo carboidrato mais abundante na natureza, sendo superado em quantidade apenas pela glicose presente na celulose. A principal fonte natural de xilose é o material lignocelulósico dos tecidos vegetais. A xilose é o principal componente da hemicelulose que representa de 20 a 35% da massa seca do material lignocelulósico, dependendo da espécie de planta, das condições e região de cultivo (BOTHAST; NICHOLS; DIEN, 1999).

Dada sua representatividade no material lignocelulósico e considerando ainda que esta possa ser liberada mais facilmente no processo de pré-tratamento da

biomassa, xilose desperta grande interesse como matéria-prima para processos biotecnológicos microbianos.

A utilização de xilose para produção de P(3HB) foi avaliada pela primeira vez por Bertrand et al. (1990). Esses autores verificaram que *Pseudomonas pseudoflava* ATCC33668 foi capaz de crescer em um hidrolisado hemicelulósico, mas o crescimento foi inibido completamente em concentrações do hidrolisado superiores a 30%. O acúmulo de P(3HB) foi observado quando foram supridos os principais carboidratos presentes no hidrolisado (glicose, xilose e arabinose). O teor de P(3HB) acumulado a partir de xilose atingiu 22% da massa seca celular, com um fator de conversão da xilose em P(3HB) de 0,17 g/g. A produtividade volumétrica atingiu 0,03 g/L.h utilizando xilose como única fonte de carbono, enquanto em glicose a produtividade volumétrica foi de 0,08 g/L.h.

Young, Kastner e May (1994) avaliaram a produção de P(3HB) a partir de xilose por *Pseudomonas cepacia* ATCC17759. A partir de xilose foi reportado o acúmulo de P(3HB) correspondendo a 48,8% da massa seca celular, com um fator de conversão de xilose em P(3HB) de 0,11 g/g e uma produtividade volumétrica de 0,04 g/L.h.

Ramsay (1995) também avaliaram a produção de P(3HB) a partir de xilose por *P. cepacia* ATCC17759. O teor de P(3HB) acumulado a partir de xilose atingiu 45% da massa seca celular, com um fator de conversão de xilose em P(3HB) de 0,11 g/g e uma produtividade volumétrica de 0,08 g/L.h.

Lee (1998) avaliou a produção de P(3HB) a partir de xilose por linhagem recombinante de *Escherichia coli* abrigando os genes de biossíntese de P(3HB) de *Ralstonia eutropha* e suplementadas com pequenas quantidades de diferentes hidrolisados ricos em nitrogênio. O teor de P(3HB) acumulado a partir de xilose em cultivo suplementado com hidrolisado de soja atingiu 73,9% da massa seca celular, com um fator de conversão de xilose em P(3HB) de 0,23 g/g e uma produtividade volumétrica de 0,07 g/L.h.

Silva et al. (2004) selecionaram bactérias para a produção de P(3HB) a partir de hidrolisados hemicelulósicos de bagaço de cana-de-açúcar. Em misturas de glicose e xilose foram atingidas concentrações celulares elevadas (~60 g/L) e teores elevados de acúmulo de P(3HB) (~60% da massa seca celular) tanto com *Burkholderia cepacia* IPT048 como com *Burkholderia sacchari* IPT101. Fatores de conversão de carboidratos em P(3HB) de 0,19 e 0,22 g/g foram atingidos,

respectivamente, para *B. cepacia* IPT048 e *B. sacchari* IPT101 e, as produtividades volumétricas atingiram 0,46 e 0,47 g/L.h para *B. cepacia* IPT048 e *B. sacchari* IPT101, respectivamente. Com o uso de hidrolisados de bagaço de cana-de-açúcar, os fatores de conversão dos carboidratos em P(3HB) foram significativamente maiores, atingindo valores de 0,29 e 0,39 g/g para *B. cepacia* IPT048 e *B. sacchari* IPT101, respectivamente. Entretanto, não foi possível atingir densidades celulares ou produtividades volumétricas elevadas com o uso do hidrolisado, pois este apresentava baixas concentrações de carboidratos.

Lopes et al. (2009) realizaram isolamento de bactérias de diferentes ambientes e avaliaram seu potencial de produção de P(3HB) a partir de xilose. O isolado que apresentou melhor desempenho foi uma linhagem de *Bacillus* sp. MA3.3 que atingiu cerca de 65% de P(3HB), com um fator de conversão de 0,25 g/g e uma produtividade volumétrica de 0,06 g/L.h. Esses valores foram muito semelhantes aos observados para *B. sacchari* IPT101 que produziu a partir de xilose P(3HB) correspondendo a 58% da massa seca celular com um fator de conversão de 0,26 g/g e uma produtividade volumétrica de 0,07 g/L.h.

Recentemente, Lopes (2010) utilizou hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para produzir P(3HB) por *Burkholderia* sp. F24. Em hidrolisados progressivamente mais concentrados, foi possível atingir concentrações de biomassa de 25 g/L, contendo cerca de 50% de P(3HB) e com produtividade volumétrica de 0,28 g/L.h. Utilizando ácido levulínico como co-substrato foi possível produzir o co-polímero P(3HB)-co-3HV com a fração de unidades 3HV atingindo até 43 mol%.

Os resultados apresentados na literatura indicam assim que os maiores valores de fator de conversão de xilose em P(3HB) são de aproximadamente 0,25 g/g e as maiores produtividades volumétricas de 0,28 g/L.h.

Consegue-se obter 135 kg de hemicelulose por tonelada de bagaço com 50% de umidade, pré-tratado através de hidrólise enzimática. Cada tonelada de xilose necessita de 1,136 kg de hemicelulose para ser produzida, quando pré-tratada com hidrólise enzimática (FINGUERUT, 2007).

Quando o bagaço é pré-tratado através de explosão a vapor sob alta pressão, 17,3% do bagaço, base seca é formado por xilose (RAICHER, 2009).

3.4 Análise setorial

3.4.1 Setor Sucroalcooleiro ou de Plásticos Industriais

Na medida em que a usina de açúcar e álcool passa a ser vista como um embrião de uma biorefinaria, é preciso se categorizar adequadamente o novo complexo industrial formado. Ao se considerar a produção de polímeros como uma extensão da usina integrada ao setor sucroalcooleiro, os hábitos comerciais do setor se aplicarão, bem como as suas expectativas de lucro e resultado.

Outra opção para o enquadramento das atividades de maior valor agregado será avaliar estes empreendimentos baseado no setor equivalente na indústria petroquímica. No caso de P(3HB), significará adotar os parâmetros do setor de plásticos industriais.

3.4.2 Cenários de investimento

Em uma entrevista publicada no website da UDOP (UDOP, 2011), Dalla Vecchia, diretor da Reunion Engenharia, mencionou que a entrada de novos *players* no setor da bioenergia tem gerado diferentes interpretações. Os novos partícipes se dividem em pelo menos cinco categorias, conforme a Tabela 6. Especial atenção deve ser dada ao potencial de investimento das empresas químicas e petroquímicas na fabricação de produtos com alto valor agregado com base em fontes de carbono renováveis.

Tabela 6 - Investidores potenciais em uma produção de P(3HB)

Investidor	Descrição
Usinas tradicionais	As usinas tradicionais, que já estão no setor há muitos anos e que decidem fazer um investimento novo, um “ <i>greenfield</i> ”, por exemplo. Tais usineiros conhecem muito bem os riscos, e quais os resultados de seus investimentos, conhecem o custo dos produtos e das vendas, e estão acostumados às ondas do mercado. Estes players incrementam o mercado de açúcar e álcool e somente sofrem perdas normalmente se acontecer um revés econômico muito grande, ou algo deste gênero.
Neófitos	O segundo tipo de player são os neófitos. Estes algumas vezes vão bem, quando é um grupo bem estruturado, porém frequentemente tem uma série de dúvidas. Geralmente entram neste negócio como uma alternativa ao negócio já existente. São os investidores que por exemplo tem uma empresa de ônibus, ou uma grande construtora, e estão fazendo um negócio a mais.
Fundos de Investimento	O terceiro tipo são os fundos de investimento que vieram com muita sede ao pote, e trouxeram um grande desbalanceamento no setor econômico, porque eles vieram muito capitalizados, captado de fundos externos, prometendo uma rentabilidade que todos do setor já sabiam que era irreal. Esse pessoal prejudicou bastante o setor e pode ser considerado bastante culpado de várias crises já vividas pelo setor.
Tradings	O quarto tipo são as tradings: as grandes tradings que estão no mercado, verdade buscam produtos para comercializar: tratam-se dos vendedores de açúcar / álcool e eventualmente energia. Na falta de um determinado produto, qual seria o melhor mecanismo? Qual seria a melhor estratégia? Resposta: seria você comprar parte da cadeia, e neste caso tais tradings adquirem a cadeia completa. Adquirem, portanto, a parte agrícola, a industrial, e a venda de todo o leque de produtos onde visam apenas a comissão da venda.
Empresas Químicas e Petroquímicas	O último grupo é muito importante e muito capitalizado: são as grandes companhias petroquímicas e químicas, que estão entrando no setor de açúcar e álcool para ficar. Normalmente tais grupos já trazem uma nova visão de projeto. Isso, na verdade vai acabar dando valor aos nossos produtos, porque tais grupos têm muito mais peso e que tem muito mais condições de colocar preço no produto do que o produtor brasileiro independente.

(FONTE: UDOP (União dos Produtores de Bioenergia), 2011)

3.5 Viabilidade econômica

A análise de viabilidade econômica deve ser capaz de responder se a produção de P(3HB) a partir de xilose é uma alternativa interessante de investimento para o usineiro ou para outro investidor. A literatura de administração de empresas oferece várias metodologias para responder a esta pergunta, com enfoques diferentes e um tratamento ainda experimental da contabilização dos benefícios ecológicos.

3.5.1 Teorias econômicas

3.5.1.1 *Economia neoclássica: crescimento ilimitado*

O crescimento econômico é um conceito fundamental da economia industrializada. Os pensamentos neoclássicos têm dominado a literatura sobre desenvolvimento econômico. Este modelo foi desenvolvido há mais de um século, em um tempo com recursos abundantes, onde os fatores limitantes para o crescimento econômico eram capital (financeiro) e mão de obra. Nos modelos baseados nesta escola, é feita uma expressão monetária de cada um dos fatores de produção, saindo do pressuposto que qualquer tipo de recurso pode ser substituído por outro, de maior ou menor valor monetário – sejam estes de natureza humana (saúde, educação), produzida (fábricas, máquinas), social (instituições, redes) e natural (recursos, meio-ambiente) (ØSTERGÅRD; MARKUSSEN; JENSEN, 2010).

3.5.1.2 *Economia ecológica: crescimento e a degradação ambiental*

Os limites de crescimento econômico apareceram pela primeira vez na literatura de economia em meados dos anos 70 (MEADOWS et al., 1972; ØSTERGÅRD, 2010). Segundo o estudo, o crescimento da população, da poluição e da escassez de recursos ia limitar o crescimento de produção industrial por capita.

Em 1987, a comissão Brundtland (BRUNDTLAND, 1987) da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (UNCED) introduziu o termo “Desenvolvimento sustentável”, definido como “desenvolvimento que atende às necessidades atuais, sem comprometer a capacidade das futuras gerações de atenderem às suas necessidades”. Sustentabilidade não significa um foco na preservação do *status quo*, mas um desenvolvimento de forma responsável (HEINZLE; BIWER; COONEY, 2006).

Contrastando com a teoria econômica neoclássica, surgiu então a linha de pensamento de Economia Ecológica. Esta teoria enfatiza a tensão entre o crescimento econômico e a degradação ambiental. Apóia-se na noção de “sustentabilidade forte”, em contraste com a “sustentabilidade fraca” neoclássica.

Proponentes da “sustentabilidade forte” argumentam que o capital natural não é substituível, pelo menos em grande parte. Este tipo de capital (natural) exerce quatro tipos de funções: fornece matéria-prima para produção, assimila os resíduos de produção e consumo; oferece utilidades como o benefício da beleza de uma paisagem e, por último e mais importante, supre um sistema para sustentar as funções básicas vitais para que a vida humana possa existir (DIETZ e NEUMAYER, 2007). Capital natural exercendo uma função nesta última categoria é dificilmente substituível. Pertence a esta categoria, o sistema ecológico global que supre alimentos, água potável, ar limpo e um clima estável.

Para estes aspectos deveriam, portanto, ser estabelecidas regras internacionais para proibir a degradação.

Abordagens de *Life Cycle Assessment*, “Pegada Ecológica” e “Pegada do Carbono” foram desenvolvidas nesta escola de pensamento (WWF, 2004). Em um ambiente corporativo, esses conceitos referem-se aos recursos naturais usados por uma organização para realizar seu processo produtivo de bens, serviços ou informações. A partir da conscientização sobre a pegada ecológica de um indivíduo, de uma organização, nação ou de uma atividade podem ser desenvolvidas uma série de ações para diminuí-la. Como um artifício retórico, o conceito de pegada ecológica parece transmitir uma noção de “viver além dos nossos meios” de uma forma intuitiva. A *Worldwide Fund for Nature* calcula que excedemos a capacidade ecológica do mundo por cerca de 20% (WWF, 2004).

Dada a complexidade de avaliar todos os aspectos da pegada ecológica, em especial, com relação às redes relacionadas aos ciclos de vida de insumos e produtos, a pegada ecológica passou a ser dimensionada considerando os seus aspectos separadamente. Dessa forma surgiu, dentre outras, a *Carbon Footprint* (Pegada do Carbono) que tem foco no total de emissões de carbono associadas a uma organização, país ou outra unidade de análise. O impacto econômico deste conceito já pode ser observado no mercado de créditos de carbono e nos sites das companhias aéreas, oferecendo ao passageiro voar “CO₂ neutro” através de um acréscimo financeiro ao valor da sua passagem destinado ao meio-ambiente para “apagar a sua pegada de carbono”.

Iniciativas interessantes como a abordagem de *backcasting* da organização “*The Natural Step*” (THE NATURAL STEP, 2011) definem metodologias para aplicação prática em empresas. A partir de uma definição de cenário do seu futuro desejável, ações são planejadas para que a prosperidade econômica - financeira da empresa e da sociedade aconteça em harmonia com os princípios de desenvolvimento sustentável.

3.5.1.3 *Sustentabilidade corporativa e a capacidade de criar valor*

A adoção dos Índices de Sustentabilidade *Dow Jones* em 1999 demonstra que uma análise econômica moderna não se limita mais a uma avaliação financeira da receita, custo e investimento.

A Sustentabilidade Corporativa tornou-se a abordagem preferida para medir a capacidade de criação de valor para o acionista em longo prazo, por aproveitar as oportunidades e gerenciar os riscos econômicos, ambientais e sociais inerentes a desenvolvimento (HEINZLE; BIWER; COONEY, 2006).

A discussão sobre a validade das metodologias ainda é ampla e os métodos de cálculo variados e complexos. Para efeito deste estudo, nos concentramos em primeiro lugar no método econômico neoclássico para uma avaliação financeira a moda antiga. Em uma tentativa de dar uma expressão monetária ao “benefício verde” de biopolímeros, acrescentamos ao seu preço um pequeno valor por não degradar o meio-ambiente em uma analogia invertida baseada nas práticas das companhias aéreas. O software SuperPro oferece um módulo ambiental para melhorar esta abordagem futuramente.

3.5.2 Indicadores de Resultado e Desempenho

Os indicadores de desempenho baseiam-se em conceitos de custo, preço e investimento, todos tratados em seguida. Para o trabalho em questão, serão utilizados conceitos de lucratividade, margem de contribuição e equilíbrio operacional. Conceitos de Retorno sobre Investimento, Valor econômico Agregado e

Taxa de Retorno Interno do Investimento serão brevemente ilustrados nesta revisão bibliográfica, por serem relevantes em um estágio posterior a este trabalho.

3.5.2.1 Lucratividade

Como mostra o demonstrativo de resultados simplificado abaixo, existem vários conceitos de lucratividade que servem de base para os indicadores de desempenho.

Na modelagem das escolhas de um usineiro, assumimos que a maximização do lucro é o seu principal objetivo. Mais precisamente: o retorno líquido cumulativo maximizado, no período da atividade da usina. O objetivo do usineiro é representado na última linha de um demonstrativo de resultados: o lucro líquido da operação.

Tabela 7 - Demonstrativo de resultados (simplificado)

Demonstrativo de Resultados
Receita Bruta
(-) Impostos diretos
Receita Líquida
(-) Custo do produto
Lucro bruto
<i>Despesas operacionais:</i>
(-) Despesas de vendas
(-) Despesas administrativas
(-) Depreciação
<i>Despesas financeiras:</i>
(-) Juros bancários
Lucro antes do IR / CSSL
<i>Impostos de renda e lucro:</i>
(-) Provisão de IR
(-) Provisão CSSL
Lucro líquido

Vale observar que “lucratividade” é um indicador da Empresa – nunca de um produto ou outro. A avaliação econômica em termos da lucratividade de integração de uma plataforma de açúcares C₅ para a produção de polímeros biodegradáveis de bagaço excedente e resíduos lignocelulósicos, deve, portanto, ocorrer no contexto

econômico de uma biorefinaria a partir de cana-de-açúcar. É este contexto que gera as expectativas do usineiro e que determina a sua vontade de entrar no negócio de P(3HB) ou não. Pelo escopo deste trabalho, o valor do lucro líquido calculado poderá ser interpretado como uma contribuição positiva ou negativa para a lucratividade final do empreendimento. Um cálculo de percentual de lucratividade para uma atividade parcial não será pertinente.

Se um determinado lucro pode ser considerado bom ou ruim, depende da atividade econômica, do capital empregado, a lucratividade histórica do setor etc. (ASSEF, 2000). Historicamente, a lucratividade do setor de álcool e açúcar é volátil (AMORIM, 2005).

3.5.2.2 Margem de contribuição

No caso de uma pequena unidade de P(3HB) acoplada a uma usina de açúcar e álcool, uma análise de lucratividade da unidade em isolamento não procede. Existem outros indicadores mais indicados para avaliar a contribuição desta atividade para uma usina como um todo: a margem de contribuição por exemplo.

A margem de contribuição subtrai da receita (preço de venda multiplicado pelo volume vendido), os custos e despesas variáveis. Custos e despesas variáveis oscilam de acordo com a produção e/ou faturamento: é o custo do produto, acrescido de comissões de vendas, impostos e outras despesas diretamente relacionadas à operação de compra e venda deste produto (ASSEF, 2000).

É um primeiro indicador que identificará se uma unidade de P(3HB) seria capaz de contribuir para o pagamento ou diluição dos custos fixos e resultados finais da Empresa e assim, melhorar o lucro operacional.

3.5.2.3 Ponto de equilíbrio operacional

Define o valor da receita bruta necessária para amortizar os custos fixos e variáveis da empresa ou de uma atividade.

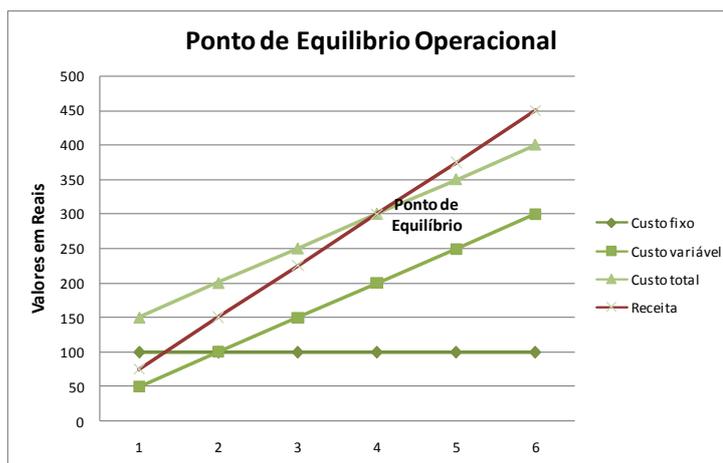


Figura 14 - Equilíbrio operacional é atingido no ponto de interseção da curva de receita com a curva do custo total

Pode ser calculado de várias formas. Neste trabalho, simularemos o preço requerido para que o lucro líquido da operação atinja o patamar zero, para cada cenário de produtividade do processo produtivo versus o nível dos custos do investimento versus a capacidade produtiva da planta.

3.5.2.4 Retorno sobre Investimentos (ROI), Valor Econômico Agregado (EVA) e Taxa de Retorno Interno do Investimento (IRR)

A produção de matérias-primas para a geração de bioenergia que atualmente segue o modelo agrícola comercial pode vir a empregar o capital de forma ineficiente, assim como a baixa densidade espacial atribuída aos combustíveis, e a densidade gravimétrica relativa da matéria prima e a baixa densidade volumétrica de combustíveis. O exemplo da produção de etanol no estado do Mato Grosso demonstra porque os conceitos-chave de densidade e de intensidade do capital investido são tão críticos para o uso eficiente do capital (GOLDSCHMIDT et al., 2010).

O uso eficiente do capital é um dos pontos centrais na análise contábil-administrativa. Retornos de investimento podem ser gerados tanto pelo aumento das margens como pelos ativos. Em outras palavras, o desempenho global da empresa pode ser melhorado (reduzido) pelo aumento (diminuição) da quantidade de margem de cada uma das vendas ou através do aumento (diminuição) do fluxo de vendas

por ativo. Tal conceituação é também chamada de ROE (*Return on Equity*) ou Retorno sobre Ativos (ROA) e é calculada dividindo-se o Lucro líquido pelo Ativo Total. Indica o quanto a Empresa foi efetiva em gerar lucro com o capital investido no negócio (ATKINSON et al., 1997).

A maior crítica deste indicador é que ele não distingue entre capital próprio e capital de terceiros, nem reconhece a idade dos ativos. Ou seja: uma usina com um parque industrial totalmente depreciado oferece resultados melhores que o seu concorrente mais moderno. Ainda, uma usina com uma grande parcela de capital próprio, não paga despesas financeiras e também parece ser mais eficiente que um concorrente com os mesmos ativos financiados. O indicador que está gradualmente substituindo o ROI no mercado é o EVA – Valor Econômico Agregado (*Economic Value Added*).

O EVA mede a diferença entre o lucro operacional e o custo do capital investido. O acionista tem, em tese, duas opções para o seu dinheiro. Uma é colocá-lo na empresa. A outra, investir no mercado financeiro ou qualquer outro ativo. Se ele escolher a primeira alternativa, seu dinheiro deve render, no mínimo, o mesmo que as aplicações financeiras. Para que isto ocorra, a Empresa deve tornar-se cada vez mais valiosa. O custo de oportunidade do capital próprio do acionista deve ser levado em consideração.

Se a Empresa agregou valor, o EVA será positivo. É calculado subtraindo do lucro operacional líquido, o custo do capital investido. O custo do capital investido é igual à soma do capital de giro, ativo permanente e outros ativos operacionais, multiplicado pelo seu custo médio ponderado de capital (custo de capital de terceiros e próprio). O custo de capital de terceiros é facilmente determinado, por meio dos contratos firmados.

Para determinar o custo de capital próprio, há necessidade de uma avaliação mais profunda e caso - a - caso.

Para projetos novos, muitas organizações utilizam o *Internal Rate of Return* (IRR). É a taxa de retorno esperado de um investimento, resultando da soma de todas receitas geradas por este investimento durante a operação, valorizadas no tempo (*Net Present Value* – cálculo do Valor Presente), comparada com o custo do capital investido na operação neste período. Em outras palavras: o que o usineiro

deve ganhar em média por aplicar os seus recursos em uma produção de P(3HB), deve ser melhor que o valor ganho nas alternativas que o mercado oferece.

Para que os cálculos de ROI, EVA e IRR sejam confiáveis e tragam valor para a discussão, são requeridos cenários bem-definidos de evolução de processo, de custo e de receita no tempo, bem como o contexto da sua operação (ATKINSON et al., 1997). No estágio atual da discussão deste projeto de fabricação de P(3HB) a partir de xilose no contexto de uma biorefinaria, um cálculo neste nível de detalhe ainda é prematuro.

3.5.2.5 *Discussão do Resultado: o conceito de BATNA*

Como mencionado no parágrafo 3.2.2, no estudo de Dias et al. (2010), o rendimento obtido com cogeração, utilizando o excedente de bagaço e 50% dos resíduos agrícolas, foi convertido em uma econômica na produção por litro de etanol de US\$ 0,048, totalizando uma economia de 8.6 milhões de USD/ano conforme demonstra o cálculo na Tabela 8.

Na terminologia da Harvard Business School, (FISHER, 1991) para negociação de acordos, este é o BATNA (*Best Alternative To Non-negotiated Agreement*, algo como a “Melhor Alternativa Para Acordo Não Negociado”) do usineiro: é a sua melhor alternativa se não entrar no próximo passo do conceito de biorefinaria: se não fizer álcool da segunda geração e/ou P(3HB) de xilose ou qualquer outro produto e queimar o excedente do bagaço e os resíduos agrícolas da cana, pode incrementar a sua renda líquida em 8,6 milhões de dólares. Como consequência, qualquer empreitada sugerindo outra utilização para o bagaço, deveria trazer um retorno acima disto para ser considerado interessante.

Tabela 8 - Rendimento de cogeração a partir do bagaço excedente e resíduos agrícolas, com utilização de 50% das folhas e pontas para queima.

Dados iniciais			
	154,9	kWh/tonelada de cana	Qtde de eletricidade colocada na rede pública (1)
	83,3	Litros de etanol por tonelada de cana	Qtde de etanol produzido por tonelada de cana (2)
	500	toneladas de cana moída por hora	(3)
	180	Dias de operação por ano	Dias de operação da usina por ano (4)
	\$ 67,05	por 1 MWh	Preço de venda da eletricidade colocada na rede (5)
	\$ 0,313	Custo por litro de etanol antes	Custo por litro antes da cogeração (6)
	\$ 0,265	Custo por litro de etanol depois	Custo por litro depois da cogeração (7)
	\$ 61.000.000,00	Investimento para adequação da usina	Depreciação em 10 anos (8)
Cálculos			
Eletricidade (MWh) produzida:			
= (3)*(4)*24 h/dia	2.160.000	toneladas de cana	Total de cana processado anualmente (9)
=(9)*(1)	334.584	MWh total produzido	Total de eletricidade colocada na rede pública (10)
Faturamento / rendimento obtido:			
= (10)*(5)	\$ 22.433.857,20	faturamento anual de eletricidade	(11)
= (6)-(5)	\$ 0,048	ganho em custo de produção por Litro de Etanol, comparando cenário I com IV	(12)
= (2)*(9)	179.928.000	litros de etanol	(13)
= (12)*(13)	\$ 8.636.544,000	de redução de custo	Economia obtida por cogeração (14)
= (14)/(11)	38,50%		Margem de contribuição

(FONTE: baseado no DIAS et al., 2010)

3.5.3 Produto, Preço e Mercado

A receita que o produtor possa obter da venda de P(3HB) é o resultado da quantidade do produto vendido no mercado, multiplicado pelo seu preço unitário. A quantidade do produto que pode ser vendido depende em primeiro lugar do tamanho do mercado existente para a utilização do P(3HB).

3.5.3.1 Aplicações de P(3HB) e tamanho de mercado

Uma vez que a biodegradabilidade tenha sido demonstrada para o caso em questão, sua aplicação terá de ser cuidadosamente escolhida. É preciso manter o foco de que uma das propriedades mais interessantes de algumas resinas plásticas é precisamente a sua resistência às intempéries. Caso se espere que o produto final resista às intempéries (partes externas do veículo, isolamento elétrico de fios, tintas para proteção, peças para construção civil, citando algumas), a

biodegradabilidade deve ser evitada. A biodegradabilidade em si é claramente vantajosa apenas quando implicitamente exigida. Portanto, as resinas convencionais são ainda insubstituíveis e diferentes procedimentos para o seu respectivo descarte são necessários (NONATO, 2001).

Para aplicações em que os polímeros biodegradáveis apresentem vantagens certas, eles ainda não substituíram os polímeros convencionais de forma significativa. O principal motivo para isto é econômico: plásticos produzidos a partir de derivados de petróleo ainda podem ser fabricados de forma muito mais economicamente viável (BRAUNEGG; LEFEBVRE; GENSER, 1998).

O fato de P(3HB) ser biodegradável faz dele um polímero preferido para as aplicações em itens descartáveis. Um exemplo deste tipo de materiais confeccionados de resina termoplástica como embalagens, filmes, utensílios, talheres etc. foi elaborado por Wool e Sun (2005).

Há muitas outras aplicações de uso único ou de curta duração tais como fraldas descartáveis, produtos de higiene feminina, máscaras, luvas cirúrgicas e até computadores e monitores que representam um bom potencial de mercado para materiais biotecnológicos.

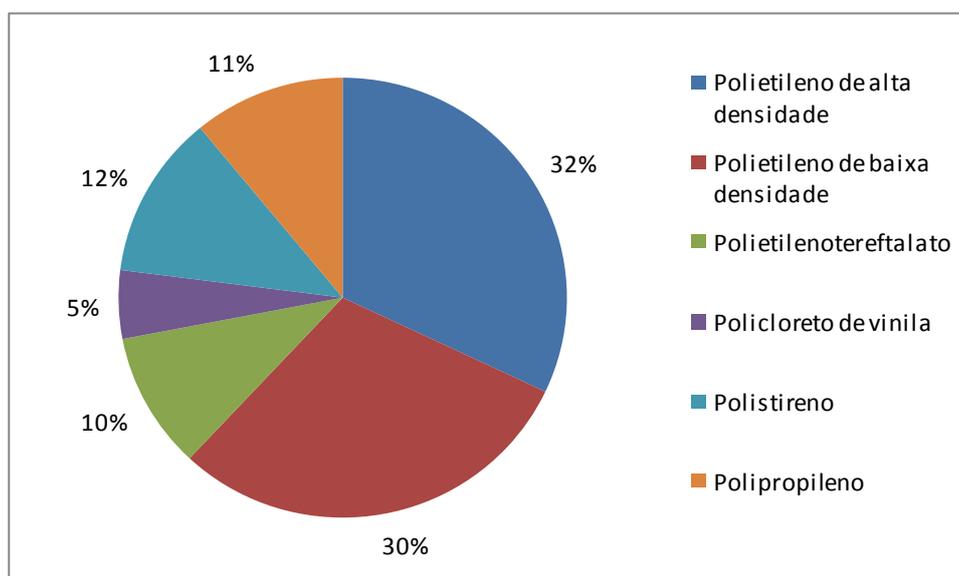


Figura 15 - Uso de plásticos em itens descartáveis no total de 13.655 milhões de libras em 1993.
(FONTE: WOOL e SUN, 2005).

Como também analisa Shen, Haufe e Patel (2010), o mercado emergente para plásticos de origem biotecnológica ainda é pequeno em comparação com o de polímeros e biomateriais tradicionais.

Pelas características materiais do P(3HB), por ser uma estrutura de três monômeros apenas, suas aplicações são mais restritas. Foram mencionadas aplicações em garrafas plásticas e papéis especiais (ENERGY CENTER OF WISCONSIN, 2010), bem como a sua utilização como componente junto com outros PHAs.

Segundo o site da Biocycle (PHB, 2011), a principal aplicação do P(3HB) produzido no Brasil está na produção de plásticos de uso rápido, como os descartáveis. Além disto, ele também pode ser utilizado para a criação de artefatos médicos de uso humano e veterinário. As suas possibilidades de aplicação são em tecnologia de injeção, extrusão, termoformagem e fibras.

A capacidade global dos biopolímeros emergentes era somente de 0.36 milhões de toneladas em 2007. Porém, notou-se um forte crescimento entre 2003 e 2007 (cerca de 40% por ano). O potencial técnico de substituição de polímeros petroquímicos por polímeros com base biotecnológica é de 90%, demonstrando o potencial enorme deste tipo de material. Em 2020, a capacidade global de biopolímeros é estimada alcançar 3,45 milhões de toneladas métricas. É esperado que os PHAs figurem entre os maiores tipos de biopolímeros no futuro.

Para se compreender o tamanho do mercado de plásticos oriundos de fontes biológicas tomamos por base o mercado de plásticos tradicionais. Não há diferenças em termos de propriedades físicas entre os polímeros de origem biológica e de origem petroquímica, pois podem apresentar estruturas químicas idênticas (SHEN; WORRELL; PATEL, 2009).

Para se entender até que ponto polímeros de origem biológica podem substituir os de origem petroquímica, estimou-se o “potencial máximo de substituição técnica”. Dependendo do tipo de polímero, entre 20% e 100% do volume atual poderá ser substituída por polímeros de origem biológica. Deve-se observar que este percentual é obtido levando em consideração somente as especificações técnicas

dos polímeros de origem biológica. Não se levou em consideração os aspectos de disponibilidade de recursos ou viabilidade econômica. Além disto, é bom lembrar que ainda não há comprovação que de a produção em larga escala de todos os polímeros seria tecnicamente viável.

Na tabela abaixo é possível visualizar o potencial de substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis.

Tabela 9 - Potencial de substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis

Materiais	PVC	PE-HD	PE-LD	PP	PS	PMMA	PA	PET		PC
Polímeros de amido	-	+	+	+	+	-	-	-		-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+		-
PTT	-	-	-	+	-	-	++	++		+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++		+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-		-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+		-

++ substituição completa;
 + substituição parcial;
 - não substituição.
 PVC: cloro de polivinila
 PE-HD: polietileno de alta densidade
 PE-LD: polietileno de baixa densidade
 PBT: polibutileno tereftalato
 PP: polipropileno
 PS: poliestireno
 PMMA: polimetil metacrilato
 PA: poliamida
 PET: polietileno tereftalato
 PC: policarbonato

(FONTE: CRANK et al., 2004. Adaptado por PRADELLA, 2006)

O PHA pode substituir certas aplicações e assim contar por 14% do mercado relevante ou 12,5% do mercado global de plásticos, com uma produção anual de mais de 28 milhões de toneladas.

Tabela 10 - Potencial máximo de substituição técnica de plásticos por PHA.

(em 1.000 t.)	PEBD	PEAD	PP	PVC	PS	PET	PUR	ABS	PMMA	Total
PHA - % de substituição	20%	20%	10%	10%	20%	10%	10%	10%	10%	5%
Volume mercado tradicional	37.100	30.700	44.900	35.280	16.105	15.498	12.285	7.455	1.400	200.723
Potencial máximo de substituição técnica por PHA	7.420	6.140	4.490	3.528	3.221	1.550	1.229	746	70	28.392,80

14,15%

(FONTE: baseado em: SHEN; HAUFÉ; PATEL, 2010)

Tabela 11 - Potencial máximo de substituição técnica de fibras por PHA.*(Em 1.000 t de potencial máximo de substituição técnica por PHA)*

	PEBD	PEAD	PE	PET	Total
R\$/Kg	4,72	4,00		6,00	
Volume de substituição	7.420	6.140		3.090	16.650
% Volume	44,56%	36,88%			
Volume de substituição			81,44%	18,56%	

(FONTE: baseado no SHEN; HAUFE; PATEL, 2010)

Os maiores mercados em termos de volume são polietileno de baixa densidade e de alta densidade, tipicamente usado para filmes e polímeros extrudados (PEBD), e filme e componentes injetados, soprados ou moldados (PEAD).

Segundo a pesquisa de Shen; Haufe; Patel (2010) com executivos da indústria, o mercado deve crescer 19% por ano entre 2007 – 2020, segundo a estimativa da indústria de polímeros de origem biológica, em linha com a sua projeção de capacidades produtivas. Relata que não há uma uniformidade nestas projeções, comparando várias categorias de polímeros de origem biológica. Para PHA, um crescimento médio é esperado – menor que para os biopolímeros a base de amido e maior que PLA.

A capacidade estimada em 2013 e 2020 de produção de PHA é de 0,44 milhões de toneladas, baseada nas projeções das companhias.

Para PHA, as expectativas das companhias são altas e uma primeira planta em escala industrial está sendo construída (50 mil toneladas / ano). O tempo de esforço requerido para superar os desafios técnicos, preço de mercado e propriedades de materiais deverá determinar fortemente o crescimento do mercado para PHA. Por ser uma primeira planta comercial, há ainda muitas incertezas.

Baseado nos dados apresentados pode-se afirmar que haverá mercado potencial para absorver uma grande quantidade adicional de P(3HB).

3.5.3.2 Formação de preço

Há várias possibilidades estratégicas para fixar os preços de mercado, cada um com um objetivo distinto. Pode-se almejar chegar à liderança de mercado rapidamente, o que significa tentar obter vantagens através do volume de venda a preços mais modestos.

Pode-se também objetivar maximização dos lucros, buscando maximizar as margens de contribuição em curto prazo. Esta estratégia costuma ser adotada por setores como farmacêutica e química fina, que investem milhões em novos produtos e necessitam de garantias que, após as descobertas, terão um prazo delimitado para recuperar os enormes investimentos. Assim, estes mercados são sujeitos a patentes, que, de algum modo, perpetuam durante longo tempo suas margens em patamares elevados, típicos da maximização de lucros.

A estratégia de liderança pela qualidade aposta na compra do produto pelo consumidor por motivos outros que o seu preço. O termo qualidade é utilizado neste contexto para uma variedade ampla de características de produto.

Tabela 12 - Resumo das estratégias para posicionamento de preço

Posicionamento	Margem de Contribuição unitária	Caraterísticas básicas	Objetivo principal	Vantanges	Desvantagens
Sobrevivência	Baixíssimas ou negativas	Preços baixos para manter a operação da empresa	Fazer caixa	Permitir a continuidade dos negócios, no curto prazo	Criar preços de referência muito baixos e assim inviabilizar o negócio no médio prazo
Maximização dos lucros	Elevadíssimos	Estratégio de curto prazo ou para produtos de curto ciclo de vida	Oportunidade para altos lucros	Elevadas margens	Pode criar uma imagem de preços exorbitantes, em produtos de ciclo de vida mais duradouro
Liderança de participação de mercado	Baixas	Preços baixos para conquista de mercado no médio e longo prazos	Ganhar mercado e lucros no longo prazo	Boa estratégia em mercados muito suscetíveis a preços	Não fideliza clientela e pode "sumir", caso sofra concorrência de produtos mais baratos. Pode gerar "guerra de preços"
Liderança na qualidade	Elevadas	Preços mais altos para realçar a qualidade premium	Margens elevadas	Fidelização muito maior que nas estratégias anteriores	O risco de não ter valor percebido na proporção do preço praticado

(FONTE: ASSEF, 2002)

Kotler (1999) descreve vários métodos para fixação de preço:

- a partir da concorrência: basta acompanhar os preços praticados pelos seus concorrentes diretos.

- a partir do custo: o custo variável e uma proporção dos custos fixos atribuídos ao produto formam a base do preço.
- a partir do valor percebido pelo consumidor: na decisão de compra de um produto, diversos atributos são considerados pelo consumidor.

3.5.3.3 *Ciclo de vida do produto*

Uma abordagem alternativa dentro do posicionamento estratégico “maximização dos lucros” pelas organizações é baseada nas características de ciclo de vida do produto e a maximização das receitas em cada fase. Levitt (1990) considera que a história de vida dos produtos mais bem sucedidos, tem certos estágios que são reconhecíveis. Eles ocorrem na seguinte ordem, como mostra a figura 20:

- *Estágio 1: Desenvolvimento do mercado.* É quando um novo produto é trazido ao mercado pela primeira vez, e ainda não há demanda. O produto não foi testado tecnicamente. As vendas são baixas e se arrastam lentamente;
- *Estágio 2: Crescimento do mercado.* Há um crescimento da demanda e o mercado se expande;
- *Estágio 3: A maturidade do mercado.* A demanda nivela-se e cresce devido à reposição e formação de novas famílias;
- *Estágio 4: Declínio do mercado.* O produto começa a perder o apelo e as vendas caem.

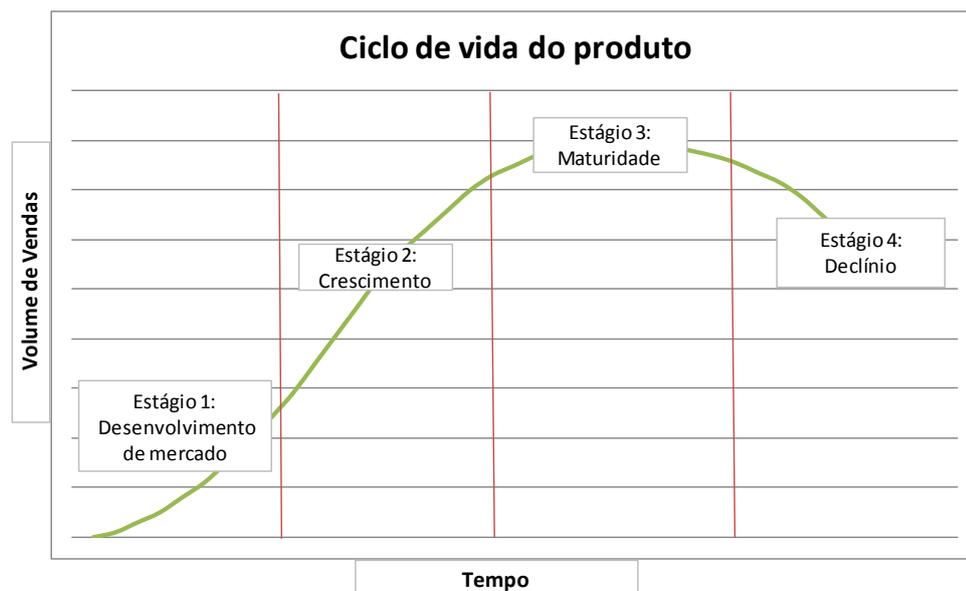


Figura 16 - Ciclo de vida do produto
(FONTE: LEVITT, 1990)

Porter (1991) utiliza uma terminologia similar para este conceito e reconhece os estágios de Introdução, Crescimento, Maturidade e Declínio. Recomenda ainda que a empresa opte por definir somente uma linha estratégica competitiva: liderar por eficiência operacional e baixo custo; concorrer por diferenciação levando o consumidor a desejar o produto por este *plus* ou então focar em um determinado segmento de clientes, linha de produtos ou mercado geográfico.

Segundo Kotler (1994), o produto tem ciclo de vida quando os produtos têm vida limitada, as vendas do produto passam por estágios distintos e cada um coloca desafios diferentes, os lucros do produto crescem e diminuem ao longo dos diferentes estágios do ciclo de vida do produto e os produtos requerem estratégias diferentes de marketing, finanças, produção, compras e de pessoal nos diferentes estágios de seu ciclo de vida.

3.5.3.4 Precificar o “apelo verde”

A pergunta-chave para precificação a partir do valor percebido pelo consumidor ou então em maximizar os lucros nos estágios iniciais do ciclo de vida do produto estará em quantificar os benefícios do “apelo verde”.

A história da introdução de produtos de origem biológica no mercado mostra que somente poucos clientes estão dispostos a pagar um alto “prêmio verde”. Para adoção em larga escala, os produtos novos devem se competitivos com os seus alternativos existentes (BACHMANN e RIESE, 2006).

As companhias aéreas têm adotado uma abordagem para quantificar o custo para neutralizar o efeito estufa causado por uma viagem de avião (KONINKLIJKE LUCHTVAART MAATSCHAPPIJ (KLM), 2011), cujo raciocínio foi emprestado para atribuir um preço aos benefícios de substituição de plásticos de origem petroquímica por P(3HB).

Com base na alocação de uma quantidade de combustível gasta por um “passageiro padrão” em determinada “rota padrão” até o seu destino de viagem, calcula-se a quantidade emitida de CO₂. Determinou-se o preço de neutralizar um quilograma de CO₂ com base na quantidade de árvores que se precisa plantar para absorver esta emissão.

Gerngross e Slater (2000) compararam a emissão de CO₂ de duas formas de produção de PHA a partir de matéria biodegradável (a planta produz PHA por intermédio de uma bactéria a partir de açúcares), com a produção de alguns plásticos de origem petroquímica.

Estes autores observaram que um plástico produzido por uma planta é “verde” de duas maneiras: é fabricado a partir de um recurso renovável e após o descarte, será biodegradável. A validade destes argumentos é considerada discutível, principalmente por que a biodegradabilidade possui custos ocultos: libera dióxido de carbono e metano, contribuindo assim para o efeito estufa e, ainda, porque há necessidade de grandes quantidades de combustíveis fósseis para extrair e purificar o polímero das plantas, atingindo valores superiores à demanda de combustível fóssil para suprir necessidades energéticas e de materiais para a produção de quantidades equivalentes de polietileno (Figura 17).

E conclui: “A conclusão do nosso trabalho é inevitável: o benefício para o meio-ambiente de crescer plásticos em plantas é ocultado por um aumento injustificável de demanda de energia e emissões de gases. A resposta é energia renovável – onde qualquer esquema para produzir plásticos deveria ir um passo

além da questão de efeito estufa: deveria ser uma maneira de reverter a emissão de gases para a atmosfera”.

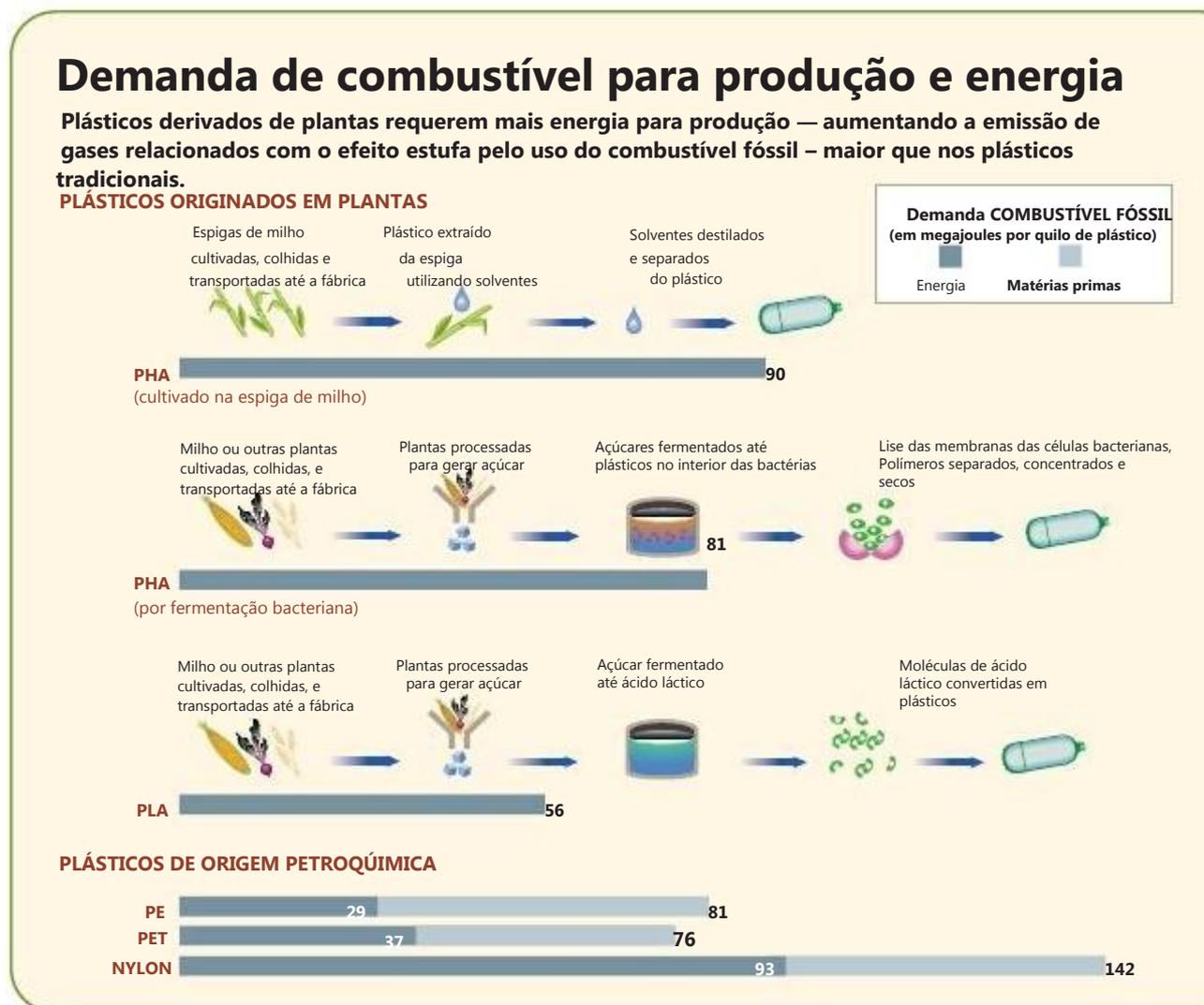


Figura 17 - Demanda de combustível para produção de energia de processo.
(FONTE: Adaptado de GERNGROSS e SLATER, 2000).

3.5.4 Aspectos de custo

Grande parte dos custos de um produto é definida antes mesmo da sua elaboração física, pois foram determinados pelo processo produtivo adotado, além das futuras estratégias de comercialização e distribuição. É de suma importância que este sistema de custo tem capacidade de fazer o produto sobreviver em vários estágios do ciclo de vida de um produto (ASSEF, 2002).

3.5.4.1 Componentes de custo

O custo de produção do P(3HB) a partir de glicose é fortemente dependente do preço do açúcar, que corresponde a quase 29% do custo final (sem se considerar os impostos). Os custos de depreciação seguem de perto em termos do custo da formulação, com a energia térmica e elétrica representando outros 11%. O custo total de produção do P(3HB) foi estimado em US\$2,65/Kg P(3HB) (LEE e CHOI, 1998) e uma planta de 100.000-tons por ano, utilizando-se a sacarose como substrato e combustíveis fósseis.

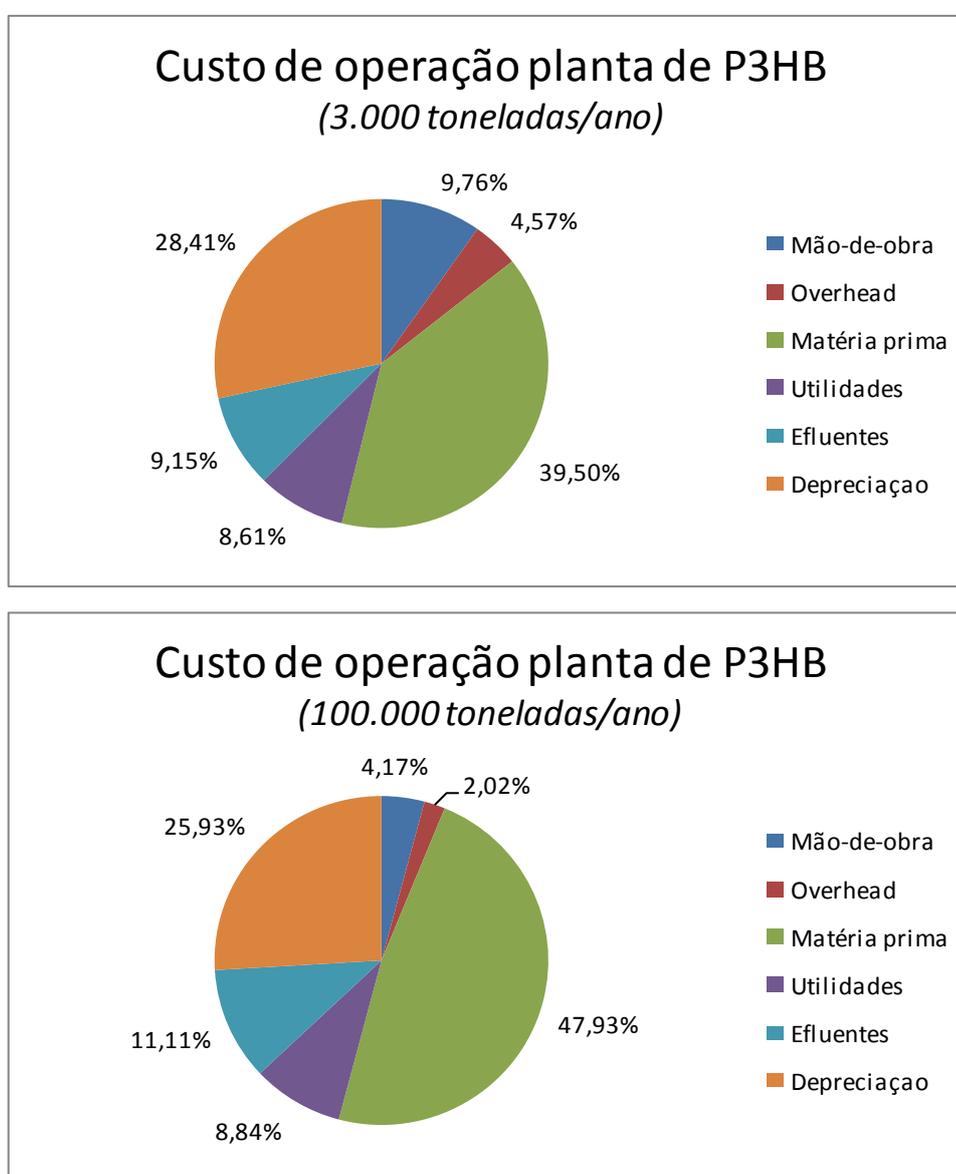


Figura 18 - Segmentação do custo de operação de uma planta de P(3HB) (FONTE: CHOI e LEE, 1997)

Outras estimativas preliminares (BERTRAND, 1992) para uma unidade autônoma que utiliza glicose como substrato e combustível fóssil, apresentaram um custo de US\$ 5,85 por Kg P(3HB) para uma planta com a capacidade de 30.000 toneladas/ano.

Kim e Lenz (2000) também observaram que o custo com substrato contribui significativamente para o custo total do processo, podendo atingir até 40% do custo total. Para reduzir os custos com substrato, várias cepas recombinantes, capazes de utilizar fontes de carbono baratas, e o emprego de estratégias de cultivo eficientes vêm sendo utilizadas (LEE et al., 1999). Como fontes de nutrientes de baixo custo já utilizadas tem-se melaços de cana e beterraba, soro de leite, óleos vegetais, hidrolisados de amido e caseína (LIU; LI; RIDGWAY, 1998), xarope de tâmaras (OMAR; RAYES; EQAAB, 2001), xilose (RAMSAY, 1995), entre vários outros.

Para superar estes problemas econômicos, é necessário reduzir os custos de produção do polímero ou aumentar o seu valor intrínseco. A produção de especialidades com alto valor agregado para o mercado, por exemplo, polímeros biodegradáveis e biocompatíveis para uso médico, podem apresentar uma possível solução para empreendimentos pequenos. Além disso, uma legislação ambiental que tornasse obrigatório o uso de certa quantidade de polímeros biodegradáveis contribuiria para o sucesso do produto. O mesmo se aplica aos impostos extras que recaem sobre embalagens que utilizam materiais convencionais não biodegradáveis. Entretanto, o desenvolvimento de um plástico biodegradável para o mercado de commodities poderia ser viável apenas se houvesse uma redução drástica dos custos de produção (NONATO, 2001). Diversas abordagens foram tentadas ou sugeridas com este objetivo em mente, tais como misturar o polímero com materiais de custo mais baixo (inorgânicos tais como cloreto ou carbonato de cálcio, fibras naturais e derivados de celulose, amido e algumas resinas convencionais), otimização da síntese, incluindo aspectos da engenharia de fermentação (ACKERMANN e BABEL, 1998; GROTHE; MOO-YOUNG; CHISTI, 1999; LEE e CHOI, 1998; NAYLOR e WOOD, 1999), uso de matérias primas mais baratas (KIM, 2000), seleção e melhoramento genético de cepas bacterianas (SILVA e GOMEZ, 1998; RENNER; SCHELLAUF; BRAUNEGG, 1998; INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS 1998a, b), produção de plantas transgênicas (JOHN e KELLER, 1996; POIRIER; NAWRATH; SOMMERVILLE, 1995), e etapas de otimização da

recuperação e purificação (BUENO NETTO et al., 1993; DERENZO et al., 1993; HAHN et al., 1994; HOLMES e LIM, 1984 e 1990). Com estas considerações em mente, o modelo proposto aqui poderá levar os polímeros biodegradáveis da condição de uma mera curiosidade, a um autêntico mercado de commodities.

Em estudo recente, foi apontado o potencial técnico de PHA substituírem 12,5% dos plásticos petroquímicos, representando um volume mundial da ordem de 28 milhões de toneladas com base no consumo global de plásticos em 2007 (SHEN; HAUFE; PATEL, 2010). Entretanto, um dos fatores limitantes para que PHA atinjam essa condição é o elevado custo de produção (CHOI e LEE, 1999). Análises econômicas do processo de produção são fundamentais para avaliar a viabilidade atual da produção, bem como o desempenho de processo que necessita ser atingido para viabilizar a produção comercial. Por outro lado, a análise de vias metabólicas (TRINH; WLASCHIN; SRIENC, 2009) representa uma importante ferramenta para avaliar o potencial de melhoramento genético das linhagens bacterianas ou ainda dos bioprocessos.

Diversas avaliações econômicas foram realizadas em relação à produção de P(3HB) em bactéria recombinantes ou não (LEE e CHOI, 1998; LEE, 1997; CHOI e LEE, 1997; CHOI e LEE, 1999). Aspectos econômicos da produção de P(3HB)-co-3HV (CHOI e LEE, 2000) e de PHA_{SMCL} (HAZENBERG e WITHOLT, 1997; KONING et al., 1997) também têm sido avaliados.

Três fatores foram identificados como os mais importantes componentes do custo de produção de PHA: (i) retorno do capital investido na planta de produção; (ii) substratos utilizados para produção, em especial a fonte de carbono e (iii) separação e purificação do produto. A produtividade do processo terá forte influência sobre o item (i), o fator de conversão do substrato em produto sobre o item (ii) e as operações unitárias escolhidas, ou seja, a estratégia de separação e purificação, sobre o item (iii) (KONING et al., 1997).

A fonte de carbono é responsável por 30 a 50% dos custos de produção de P(3HB) (CHOI e LEE, 2000). Assim, o processo de produção desses polímeros deve ser baseado em linhagens bacterianas altamente eficientes na conversão da fonte de carbono no produto. Além disso, o custo dessa fonte de carbono deve ser o menor possível. Por esse motivo, diferentes trabalhos têm avaliado o uso de

diferentes tipos de resíduos agroindustriais como estratégia para a redução dos custos de produção desses polímeros (HASSUANI; LEAL; MACEDO, 2005).

Apesar de ser feito com base em outra matéria prima, há evidências que tamanho é importante (CHOI, 2007) para amortizar o investimento. A figura 19 demonstra o efeito da escala de produção no preço final do P(3HB), utilizando na primeira figura a *A. eutrophus* e na segunda *E. coli* recombinante com o método de recuperação a base de surfactante hipoclorito.

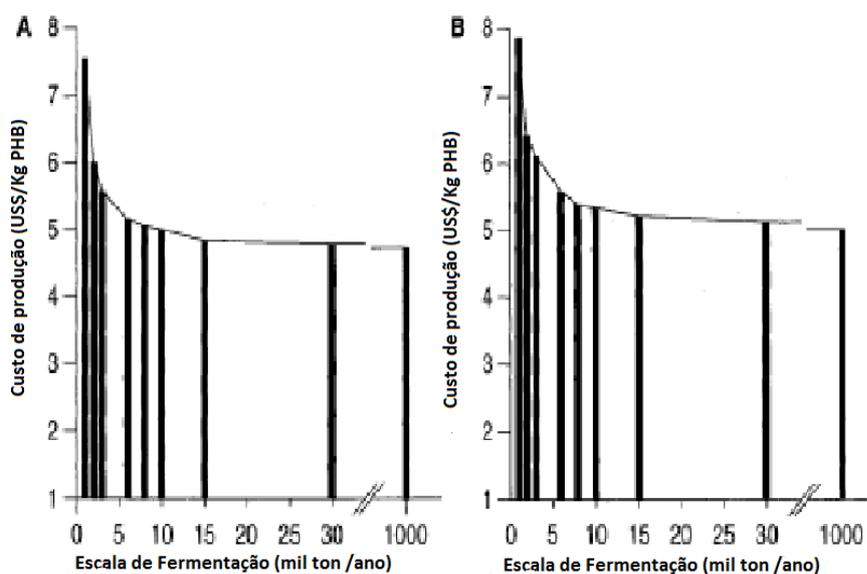


Figura 19 - Efeito de escala de produção no custo final de produção de P(3HB), do lado esquerdo com

A. eutrophus e do lado direito com *E.coli* recombinante
(FONTE: CHOI, 1997)

3.5.4.2 Custos diretos e indiretos

É útil distinguir entre custos diretos e custos indiretos. Custos diretos são custos correlacionados diretamente ao produto, não necessitando rateios. Compreendem gastos com matérias-primas e com o salário do pessoal de produção, por exemplo.

Custos indiretos são custos não plenamente identificados com o produto. Exemplos são o aluguel da fábrica, o salário do porteiro e a conta de água do complexo industrial. Estes custos indiretos precisam de alguma forma ser computados no custo final do produto e há vários métodos para fazer isto.

3.5.4.3 *Custeio por absorção ou por atividade*

O método de custeio do custo determina como os custos devem ser levados ao objeto final, no nosso caso o produto de P(3HB).

O método tradicional é o custeio por absorção: algum critério (como percentual do faturamento) determina a alocação dos custos indiretos aos produtos finais. Para determinar a lucratividade de cada produto, este critério distorce a realidade e pode levar a decisões erradas em termos de volumes a serem produzidos.

Como os custos indiretos com o passar dos anos se tornaram muito significativos no total geral das indústrias, havia necessidade de melhor controlá-los.

Na década de 90, Cooper e Kaplan (1988) publicaram um novo modelo de custeio, baseado em atividades. Trata-se do método ABC (*Activity Based Costing*). Diferente do método de absorção, neste método a lógica é voltada para o custeio das atividades que geraram os custos e despesas e para os motivos principais de suas gerações (os chamados direcionadores de custos de atividades). Segundo os autores, a obtenção de dados mais precisos deve se concentrar nos itens mais custosos, aqueles cujo consumo varia muito por produto ou classe de produtos e são alocados através de uma chave única, pois a complexidade do sistema ABC quando comparado com o sistema tradicional de absorção, justifica a sua utilização detalhada com parcimônia.

3.5.4.4 *Influência do Câmbio*

No âmbito internacional, a taxa de câmbio impacta consideravelmente na competitividade. Como mostra a figura a seguir, o câmbio para 1 USD tem flutuado no último ano de R\$ 1,82 em maio de 2010 até o ponto mais baixo de R\$ 1,57 no mês de março de 2011 – uma diferença de 13,7%, com uma tendência de declínio constante. O comportamento do US\$ versus EURO mostra a mesma tendência, porém com uma flutuação de 17,8% no período. O Real versus EURO apresenta uma tendência mais estável, com flutuação de 9,6% no mesmo período.



Figura 20 - Flutuação do câmbio de Real versus Euro e USD no último ano. (FONTE: VEXTRA, 2011.)

3.5.4.5 Opções de financiamento e custos financeiros

Para investimentos em ativo imobilizado, o Banco Nacional de Desenvolvimento Social (BNDES, 2011) oferece uma Taxa de Juros de Longo Prazo - TJLP. Esta taxa foi instituída pela Medida Provisória nº 684, de 31.10.94, publicada no Diário Oficial da União em 03.11.94, sendo definida como o custo básico dos financiamentos concedidos pelo BNDES. Posteriores alterações ocorreram através da Medida Provisória nº 1.790, de 29.12.98 e da Medida Provisória nº 1.921, de 30.09.99, convertida na Lei nº 10.183, de 12.02.2001.

A Taxa de Juros de Longo Prazo - TJLP tem período de vigência de um trimestre-calendário e é calculada a partir dos seguintes parâmetros:

I - meta de inflação calculada pro rata para os doze meses seguintes ao primeiro mês de vigência da taxa, inclusive, baseada nas metas anuais fixadas pelo Conselho Monetário Nacional; e II - prêmio de risco.

A TJLP é fixada pelo Conselho Monetário Nacional e divulgada até o último dia útil do trimestre imediatamente anterior ao de sua vigência. Atualmente, está em 6% ao ano + 0,38% de IOF (Imposto sobre Operações Financeiras). Para efeito de cálculo, ficamos com 6% ao ano.

Para financiar fluxo de caixa, um empréstimo bancário possa ser requerido. Encontramos juros de 1,5% ao mês + 0,38% de IOF, conforme a taxa média dos bancos em vigor para empresas de grande porte. Significa uma taxa de 20% a base anual. (BANCO CENTRAL, 2011)

3.5.4.6 Aspectos tributários

Há impostos diretos e indiretos, cobrados por município, estado ou Federação. O sistema brasileiro está entre os mais complexos do mundo e a sua tributação entre as mais elevadas. Conforme estudo divulgado, denominado "Paying Taxes 2011", elaborado pela Pricewaterhouse Coopers, o Brasil ocupa a 152ª posição entre 183 países pesquisados quanto à complexidade do sistema tributário.

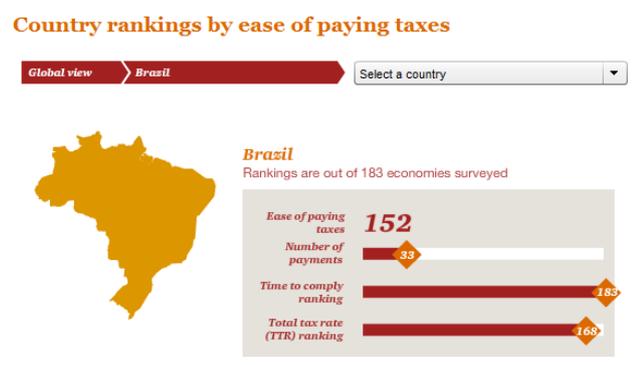


Figura 21 - Posição brasileira no estudo *Paying Taxes 2011*
(FONTE: PWC, 2011)

Na análise dessa complexidade foram considerados a carga fiscal, a quantidade de exceções e o tempo gasto na execução de obrigações acessórias. Segundo esse estudo, o Brasil continua sendo o campeão mundial no dispêndio de tempo para cumprimento das obrigações tributárias.

Os impostos diretos incidem diretamente sobre o preço de venda. Podem ser calculados “por dentro” ou “por fora”. Os impostos indiretos incidem sobre o lucro da empresa são calculados por fora.

Os impostos diretos relevantes para uma produção de P(3HB) são:

- **ICMS** (Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços de Transporte, Telecomunicações e Energia Elétrica) é o principal tributo estadual. É um imposto não-cumulativo, o que significa a possibilidade de aproveitamento dos créditos gerados em cada etapa da comercialização. Há vários fatos geradores. A sua alíquota depende do local de produção e de comercialização e o cálculo deve ser feito “por dentro”. É fundamental observar que a legislação é complexa e está constantemente em atualização. A isenção de ICMS dos produtos resultantes da industrialização de cana-de-açúcar em São Paulo foi revogada em dezembro de 2009. (SÃO PAULO, 2011).
- **IPI** (Imposto sobre Produtos Industrializados) é um imposto federal. As alíquotas são diferentes por produto e aplicadas sobre o preço total de venda (imposto externo). É importante se atentar para a relação de produtos isentos do imposto, nas relações emitidas pela Receita Federal. Calculamos com IPI de 5%, por analogia com os plásticos de origem petroquímica. (BRASIL, Ministério da Fazenda, 2011).
- **COFINS** (Contribuição para o financiamento da Seguridade Social), com base na receita bruta, exceto sobre as parcelas de IPI, calculado “por dentro” com alíquota de 7,6% no caso de enquadramento no regime de Lucro Real (veja a definição a seguir no IRPJ).
- **PIS** (Programa de Integração Social). No caso de opção pelo Lucro Real, a alíquota do PIS é de 1,65%.

No caso de alguns impostos, podem ser feitas deduções da base de cálculo da Receita sobre alguns pagamentos feitos a outras pessoas jurídicas e diretamente ligados à produção dos serviços produtos, de tal forma que a alíquota efetiva passa a ser inferior. Essas deduções ou recuperações do chamado PIS não cumulativo e COFINS não cumulativa acabam representando um percentual igual ou menor a 1,65% ou 7,6%, dependendo dos custos de cada empresa. Após apurado o valor a recolher do PIS/PASEP e COFINS no LUCRO REAL, os percentuais de 1,65% e 7,6% aplicados sobre as Notas Fiscais de ENTRADA de insumos e materiais para

revenda (e de despesas de energia elétrica para indústrias), podem ser descontados dos valores a pagar.

Além de tributação sobre venda, há também tributação de lucro, através dos chamados impostos indiretos federais. Destacamos:

- **IRPJ** (Imposto de Renda Pessoa Jurídica). Há três regimes possíveis. Pelo tamanho da operação, a usina se enquadra no regime de Lucro Real (por ter um faturamento acima de R\$ 48 milhões por ano). O cálculo de IRPJ é de 15% sobre os primeiros R\$ 20.000,00 de lucro por mês e de 25% sobre o restante.
- **CSSL** (Contribuição Social sobre o Lucro). É de 9% sobre o lucro líquido para empresas no regime de Lucro Real.

Lucro é um índice de resultado, cujas variações são elucidadas no caput seguinte.

3.6 A escolha dos softwares de apoio

3.6.1 Metatool

Para simular o modelo metabólico, foi utilizado o programa Metatool (PFEIFFER et al., 1999), que pode ser encontrado e baixado sem custo da internet (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA, 2011). Utilizaremos a versão 5.0, que foi remodelado por Von Kamp e Schuster (2006), incorporando à versão original as mais recentes abordagens de cálculo de modos elementares em redes de reações bioquímicas.

Com o objetivo de se identificar a estrutura de uma rede metabólica que liga o fenótipo celular a seu respectivo genótipo, tornou-se útil realizar a análise dos fluxos metabólicos. Esta análise permite decompor uma rede complicada composta de reações interligadas em uma estrutura de caminhos metabólicos organizados de forma singular.

Desde o estabelecimento do conceito de análise de modos elementares em 1994 (SCHUSTER e HILGETAG, 1994), houve um esforço para se tornar os algoritmos mais eficientes. Uma das estratégias utilizadas foi a redução do tamanho

da matriz estequiométrica utilizada no cálculo dos modos elementares. Ao se detectar espaços nulos na matriz estequiométrica, que corresponde à produção ou o consumo de metabólitos não balanceados que não proviam de fontes ou destinos identificados, estas foram automaticamente removidas da rede uma vez que seus fluxos combinados era sempre nulo. (REDER, 1988; SCHUYSTER e SCHUSTER, 1991).

A tabela 13 mostra os diferentes softwares utilizados na análise de modos elementares e suas plataformas, quando aplicável.

Tabela 13 - Menção de diferentes softwares utilizados na análise de modos elementares.

Software	Autor	Ano	Obs.
METATOOL	Pfeiffer et al.	1999	
COPASI		2000	
GEPASI		2001	
FluxAnalyser	Klamt	2003	ambiente Matlab
ExpAs	Bell e Palsson	2005	ambiente Matlab
SNA	Wagner	2004	
SNA	Urbanczik e Wagner	2005	Mathematica
METATOOL	Von Kamp e Schuster	2006	C e Matlab
CellAnalyzer	Klmat et al.	2007	

3.6.2 SuperPro Designer™

Seguindo o exemplo do Heinzle, os autores Biver e Cooney (2006), Choi e Lee (1997), Martinez, Gossweiler e Varela (2009), Klein-Marcuschamer et al. (2010) e Dias et al. (2010) utilizaram o software SuperPro Designer™ para o desenho de processo, os balanços de massa e energia e a avaliação econômica. O software foi desenvolvido por Demetri Petrides como objeto de tese de Doutorado e está sendo comercializado através da sua companhia, Intelligen Inc., Scotch Plains, Nova Jersey, EUA.

Um software de simulação de processo é composto de uma série de algoritmos, capazes de modelar matematicamente o desempenho das operações unitárias de um processo produtivo. Pode descrever vários fenômenos biológicos, químicos e físicos e obter informações de bancos de dados com propriedades de materiais e equipamentos (EVANS e FIELD, 1988).

Gorczynski (1978) define um software de simulação como “um programa que possibilita ao usuário a simulação de comportamento de uma planta química”, deixando claro qual o berço deste tipo de programa. Para poder aplicar este tipo de software de simulação de processo em ambientes biotecnológicos, houve necessidades de superar diversos desafios (SHANKLIN e colaboradores, 2001):

- Em primeiro lugar, operações unitárias únicas precisam ser adicionadas ao software, tais como fermentadores, homogeneizadores, centrífugas, filtros e colunas de cromatografia. Estas operações nem sempre são bem caracterizadas e trabalham mais com fenômenos físicos e biológicos do que com princípios de equilíbrio de fases.
- Processos biológicos envolvem matérias primas e produtos finais menos conhecidos e padronizados como células e proteínas para quais as propriedades físicas ou até as estruturas ainda não são conhecidas. Ainda, há substratos de composição variada como farinha de soja ou fermento que são adicionados ao processo.
- Em terceiro lugar, a indústria farmacêutica utiliza de forma integrada processos em batelada e processos semicontínuos. A intercalação destes dois tipos é difícil de simular corretamente.
- Por último, a limpeza e esterilização de equipamentos e produtos finais são pré-requisitos para homologar os produtos finais. O software de simulação precisa integrar os materiais e equipamentos e a escala para operações “clean-in-place” (CIP) and sterilize-in-place (SIP).

Como comenta o Shanklin e colaboradores (2001) no mesmo artigo, há informação limitada disponível a respeito da comparação entre os softwares disponíveis. Quem publicou mais sobre o assunto foram na sua grande maioria, as empresas de softwares comercializados no mercado ou então, acadêmicos que desenvolveram seu próprio software, aberto ao público (“*Open Source*”).

O mercado comercializa vários programas de simulação de processo, mas somente alguns destes são apropriados para processos biotecnológicos. Um número ainda menor combina a capacidade de simulação com seqüenciamento de processos paralelos dentro do mesmo processo. Gosling (2005) compara alguns

softwares comerciais capazes de simular de fluxos de processo em bateladas para eventos discretos.

Tabela 14 - Softwares comerciais para simulação de processo e as suas aplicações.

	Excel	Extend	SuperPRO	Aspen	gProms
Balanço de Massa	✓		✓		
Balanço de Massa e Energia	✓		✓	✓	
Batelada - evento discreto		✓	✓	✓	
Processo contínuo			✓	✓	✓
Processo dinâmico				✓	✓

(FONTE: GOSLING, 2005)

O ExtendSim é comercializado pela Imagine That Inc. (EXTENDSIM, 2011). O software oferece um ambiente de simulação para processos em batelada. Dos três, é a versão mais básica em termos de possibilidades, por um custo compatível. É muito usado em ambientes acadêmicos e em menor proporção por empresas.

A Aspen Technology (*Advanced System for Process Engineering*) oferece simuladores de processo desde 1981, com um sistema acoplado de avaliação econômica, desenvolvido inicialmente no MIT (Massachusetts Institute of Technology) por L. Evan (*Aspentech, 2011*). O pacote ASPEN Plus para processos químicos criou um simulador dedicado para bioprocessos, que foi depois substituído pelo Batch Plus, um ambiente de simulação baseado em processos em batelada. O último lançamento da Aspen Technology, AspenONE[®], inclui as ferramentas para gerenciamento da cadeia de suprimentos e para seqüenciamento avançado. A Aspen comprou um simulador concorrente, a HYSYS, ferramenta líder de mercado para projeção, otimização e gestão de instalações de produção de petróleo e gás e refinarias de petróleo – também integrada no AspenONE[®].

A utilização deste software requer um alto investimento financeiro, além de um conhecimento de programas de simulação mais apurado. A combinação dos dois elementos cria uma barreira considerável para uma ampla adoção em usinas de álcool e açúcar.

A Biopharm Services oferece um software denominado BioSolve (BIOPHARM, 2011) uma ferramenta baseada em Microsoft Office Excel, que pode ser utilizada para simulação de custos e de processo. O programa foi projetado para processos

biofarmacêuticos. O banco de dados, portanto, tem uma limitação de uso para processos da indústria de álcool e açúcar e necessitaria de uma customização ampla.

Aspen Plus e outras ferramentas semelhantes foram projetadas visando os processos do tipo petroquímico. Como resultado, tais programas exigem uma quantidade enorme de dados antes mesmo de iniciar os cálculos. Trata-se de um desafio para as indústrias que processam materiais complexos, tais como a conversão de biomassa, uma vez que não existem propriedades físicas confiáveis ou tais propriedades não podem ser calculadas e/ou mensuradas para tais materiais.

O SuperPro tem sua origem nos Bioprocessos, o que elimina o problema mencionado acima, no Aspen Plus. O uso de modelos empíricos ou de modelos construídos através de atalhos (“*short-cuts*”) para a maioria das operações unitárias permite aos usuários modelarem rapidamente e avaliarem tais processos.

O SuperPro Designer™ da Intelligen combina a definição de processo, capacidade de cálculo e seqüenciamento em um programa a um preço acessível para pequenas e médias indústrias. Oferece, ainda, um banco de dados padrão ou a opção de customização de um banco de dados para registrar equipamentos e utilidades nas quantidades disponíveis. O software foi projetado para atender as demandas específicas de simulação de operações unitárias e processos biotecnológicos. É fácil de operar por pessoas não-especializadas e traz uma variedade ampla de relatórios econômicos o que elimina a necessidade de exportar dados para outra ferramenta com o objetivo de realizarem-se os cálculos de análise de custos.

A Intelligen combina SuperPro com um programa de seqüenciamento SchedulePro, que foi projetado para atender as unidades com processos múltiplos, multipropósitos ou em batelada.

O programa possibilita a construção de um fluxograma que contenha operações unitárias e reatores bioquímicos comuns na indústria do açúcar e álcool, na fabricação de biopolímeros e também operações muito comuns na indústria de especialidades químicas e farmacêuticas. Permite definir componentes puros e misturas (“*stock mixtures*”), que se aproximam suficientemente bem de sólidos e

líquidos de composição complexa (bagaço, hemicelulose, celulose e lignina, entre outros), assim como condições de vapor a ser utilizado. A base de dados já incorpora índices econômicos freqüentemente utilizados para cálculos de ampliação de escala, análise econômica, possibilita a eliminação de gargalos na produção, além de produzir seqüenciamento de operações, o que em si, já representa uma otimização inicial do processo de produção.

4 MATERIAS E MÉTODOS

O capítulo de materiais e métodos foi organizado seguindo um raciocínio modular e sequencial para a obtenção dos dados. Em primeiro lugar, foi definida a usina padrão para obter dados de bagaço e excesso de bagaço disponível. Depois, através da utilização do Metatool e os experimentos práticos, dados foram obtidos para definição da rota metabólica, do teor de P(3HB) por unidade de xilose e da produtividade do processo.

Através da obtenção dos dados do teor de P(3HB) e da disponibilidade de bagaço na usina padrão foi possível a elaboração dos cenários para simulação. Os cenários e os dados de produtividade do processo foram colocados no SuperPro Designer™ para o projeto do processo da unidade produtiva e o dimensionamento dos equipamentos. O SuperPro Designer™ forneceu uma base de dados para a parte dos custos da análise econômica, calculados nos diversos cenários em planilhas. Pesquisou-se qual a possível receita e quais os indicadores financeiros para responder à pergunta se a produção de P(3HB) a partir de xilose poderia agregar valor no contexto de uma biorefinaria.

4.1 Cenários metabólicos

4.1.1 Metatool

Para se estimar o valor da eficiência máxima teórica de conversão da xilose em P(3HB), um modelo metabólico foi proposto no qual foram consideradas vias do metabolismo central de carboidratos, biossíntese de biomassa celular e de formação de P(3HB). Para simular o modelo, o programa Metatool foi utilizado. O programa analisa e constrói vias metabólicas a partir de dados bioquímicos e/ou seqüências genômicas. A metodologia adotada para o desenvolvimento desse programa é baseada no conceito de modos elementares de fluxos. A obtenção desses modos elementares de fluxos permite testar se conjuntos de enzimas formam uma via metabólica consistente, principalmente compreendendo o direcionamento das reações, a irreversibilidade. A partir da análise de um conjunto de vias metabólicas, o programa gera regiões admissíveis de distribuição de fluxo em estado

estacionário, fornecendo as possíveis vias metabólicas juntamente com os respectivos fluxos das enzimas responsáveis pelas reações.

4.1.2 Método de Ensaio

A condução de um ensaio com alto teor inicial de células foi realizado através de um método modificado a partir do ensaio descrito por Takahashi (1998): 100 g de bagaço foi tratado com uma solução de ácido sulfúrico a 1% (massa), a uma temperatura de pelo menos 120 °C a 1 atm por 40 min. O pH foi ajustado a 10 com Ca(OH)_2 na temperatura ambiente, e em seguida neutralizado com H_2SO_4 . O precipitado de gesso foi removido através de filtração com papel filtro Whatman n°1. O meio foi filtrado através de um filtro de membrana pré-esterilizado de 0,2 μm antes da inoculação. O hidrolisado foi concentrado reduzindo-se o seu volume inicial cinco vezes antes da calcificação através de evaporação no balão rotativo a 70 °C. O cultivo foi realizado em biorreator B. Braum BIOSTAT B com volume útil de 4,5 litros. Foi realizado cultivo em batelada alimentada. Inicialmente, as células foram cultivadas em hidrolisado não concentrado, suplementado com diferentes sais minerais de forma a constituir um meio de cultura balanceado para a multiplicação celular. Nas etapas seguintes foi alimentado o hidrolisado concentrado 5 vezes. As condições de cultivo foram controladas a 30 °C, pH 7,0 e oxigênio dissolvido acima de 30% da saturação.

4.2 Capacidade de produção

Foi definida uma usina padrão para este estudo. Nesta usina padrão, foi definida a quantidade de xilose disponível utilizando-se três métodos de pré-tratamento. Assim, três cenários de capacidade de produção foram determinados, conforme exemplificado na metodologia de cálculo abaixo para um teor de xilose de 17,3% e a utilização do excesso de bagaço de uma única usina padrão.

Tabela 15 - Metodologia de cálculo da capacidade produtiva da planta de P(3HB), com bagaço pré-tratado com explosão a vapor sob alta pressão, utilização das folhas e pontas para queima e produção de álcool segunda geração.

Dados			Linha
	usina padrão	1	1
	toneladas de cana por hora	500	2
	horas por ano	4320	3
	teor de umidade do bagaço	50%	4
	teor de sólidos no bagaço	50%	5
	teor de xilose (base seca com explosão a vapor de alta pressão)	17,3%	6
	kg bagaço excedente / tonelada de cana utilizando queima de resíduos agrícolas	45	7
	de folha e pontas é utilizada para co-geração de vapor e energia	50%	8
	do bagaço é pré-tratado com explosão a vapor para obter glicose	100%	9
	xilose seria descartada e foi separada do caldo	100%	10
	Taxa de conversão: 4kg xilose para produzir 1 kg de PHB	26%	11
	Taxa de recuperação no processo downstream	90%	12
Cálculos	Cenário 1: bagaço excedente de uma usina padrão, explodido a vapor		
= (2)*(3)	toneladas de cana por ano	2.160.000	13
= (7)*(13)	toneladas de excedente de bagaço na usina padrão	97.200	14
= (5)*(6)*(14)	toneladas de xilose por ano, base seca	8.408	15
= (11)*(15)	toneladas de PHB produzido na fermentação	2.186	16
= (12)*(16)	toneladas de PHB é a capacidade da planta	1.967	

4.3 Modelagem e simulação do processo de produção

O software SuperPro Designer™, versão 8.0 licença completa, foi utilizado para construção do fluxograma do processo biotecnológico de transformação de xilose e outras matérias primas em P(3HB) como produto final para construção dos balanços de massa e energia para cada um dos cenários.

O software é baseado no conceito de operações unitárias. Uma operação unitária é definida como um conjunto de ações que acontecem dentro de um equipamento. Esta diferenciação entre operações unitárias e ações é importante para processos em batelada ou semi-contínuos. Para processos contínuos, a operação unitária se resume a uma única ação. No processo em batelada, uma operação unitária é composta de ações como carregar, aquecer, reagir, resfriar, descarregar. A linha de corte entre as operações unitárias, indicando o término de uma operação unitária e o início da próxima, foi definida pelo usuário. Determinou-se levando dois fatores em consideração: o término de um estágio de processo (por exemplo: fermentação) ou então, a transferência integral do conteúdo de um equipamento para outro.

Após a definição das operações unitárias do processo e as ações pertinentes para cada equipamento, os fluxos operacionais foram adicionados. O programa

distingue três tipos de fluxos, que conectam as operações unitárias, formando um processo produtivo: fluxos de entrada (matéria prima), de saída (produto) e fluxos intermediários.

Tabela 16 - Dados de simulação de processo

Reação metabólica (Metatool)				
1,0 xilose = 0,26 biomassa + 0,48 CO ₂ + 0,26 PHB				
Xilose requerida para PHB e dados de processo para SuperPRO				
		<i>min</i>		<i>max</i>
Xt	Total de biomassa	35	37,5	40 g/L
	% PHB contido no biomassa		50%	
t	Tempo de permanência no reator para fermentar		72	horas
P _{DS}	Recuperação do downstream		90%	
Y _{p/S real}	Teor de PHB / xilose		0,26	g/g
	Dias de trabalho por ano		330	
	Densidade do mosto no reator de fermentação		1,18	
Xilose disponível: montagem dos cenários				
	Capacidade de produção - cenário 1		2.000	toneladas/ano
	Capacidade de produção - cenário 2		15.000	toneladas/ano
	Capacidade de produção - cenário 3		35.000	toneladas/ano
Cálculos para montar SuperPro - cenário 1				
	Produtividade		0,36	g/L/h
	Quantidade de xilose requerida para produção de 2.000		8.547,01	toneladas/ano
	Número de bateladas		110	bateladas
	Quantidade de xilose requerida para produção de 1 batelada		77,70	toneladas/batelada
	Volume do xilose		65,98	m ³ /batelada
	Volume de PHB no final do processo de fermentação	17,5	18,75	20 g/L
	Substrato	67,31	72,12	76,92 g/L de xilose
	Água	932,69	927,88	923,08 g/L de água
		0,07	0,07	0,08 tonelada/m ³ de xilose
	Volume por batelada	1.154,40	1.077,44	1.010,10 m ³ / batelada
	Volume por 110 bateladas	126.984,13	118.518,52	111.111,11 m ³ / 110 bateladas

O processo de fabricação do P(3HB) foi baseado em Nonato et al. (2001), adaptado para xilose como matéria prima. O número de fermentadores em cada cenário é determinado pela quantidade de xilose a ser processada neste cenário e a taxa de conversão. O tamanho máximo de cada fermentador é de 450 m³, determinado pela aeração da mistura. Os fermentadores são fechados, aerados, de aço inox SS316 e operam em batelada pelo tempo determinado pela produtividade do processo.

A seção de Fermentação termina com a transferência do líquido para o tanque.

O processo de extração e purificação do biopolímero foi baseado em Choi e Lee (1997), pelo método de digestão por surfactante hipoclorado. As células presentes no caldo fermentado foram separadas por um processo de centrifugação. Uma solução surfactante (1%, p/v) foi adicionada à biomassa e misturada por 1 hora a 25 °C no tanque de residência. Posteriormente, a digestão hipoclorada ocorreu da maneira *flow-through*. Os grânulos de P(3HB) foram separados da biomassa por

centrifugação, lavados com água e secados no *spray dryer*. O número de reatores foi calculado baseado nos parâmetros de processo.

As simulações no SuperPro Design foram realizadas a partir de dois diferentes cenários. O primeiro foi baseado nos resultados de Lopes, 2010 e o segundo a partir das projeções realizadas nesse trabalho para velocidades específicas de formação de biomassa maiores. A Tabela 17 mostra os valores empregados para os cálculos das vazões das correntes.

Tabela 17 - Cenários de produtividade

Cenários	P	Tempo	Xr	P3HB	P3HB	$Y_{P/S}$
	(g/Lh)	(h)	(g/L)	(g/L)	(%)	(g/g)
1 - Real (baseado em LOPES, 2010)	0,28	72	20	20	50	0,26
2 - Otimizado	1,11	63	30	70	70	0,3

Diante desses valores, foram considerados 330 dias no ano, totalizando 7920 horas anuais. Para o primeiro cenário obteve-se 110 bateladas anuais, enquanto que para o segundo cenário, 125. As reações estequiométricas consideradas no reator foram:

$$\text{Xilose} = 0,26 \text{ Biomassa} + 0,26 \text{ P(3HB)} + 0,48 \text{ CO}_2$$

Equação 1 – Primeiro cenário

$$\text{Xilose} = 0,11 \text{ Biomassa} + 0,30 \text{ P(3HB)} + 0,59 \text{ CO}_2$$

Equação 2 – Segundo cenário

4.4 Análise setorial e benchmarking

A Fiesp e a Serasa disponibilizam em parceria indicadores econômico-financeiros, que permitem aos industriais avaliarem a gestão econômico-financeira de suas empresas quanto à rentabilidade, nível de atividade, estrutura de capitais, capacidade de pagamento de dívidas e gestão do capital de giro –

comparativamente às empresas do mesmo setor e porte, em São Paulo e no Brasil (FIESP, 2011).

A classificação se baseia em enquadramento no CNAE. A sigla CNAE significa Classificação Nacional de Atividades Econômicas, tabela desenvolvida sob a coordenação do IBGE, de forma compatível com a *International Standard Industrial Classification* – ISIC, terceira revisão aprovada pela Comissão de Estatística das Nações Unidas em 1989 e recomendada como instrumento de harmonização das informações econômicas em âmbito internacional. É um instrumento padrão de classificação para identificação das unidades produtivas do Brasil, sob o enfoque das atividades econômicas existentes (MATO GROSSO (SEFAZ), 2011).

Foram observados os seguintes enquadramentos:

- A fabricação de álcool etílico, anidro e hidratado por processamento da cana-de-açúcar na seção C (Indústrias de transformação), subclasse 1931-4/00 (Fabricação de Álcool) no Grupo de Fabricação de biocombustíveis.
- A produção de bagaço de cana-de-açúcar e outros desperdícios da indústria de açúcar bem como a fabricação de derivados e subprodutos da fabricação de açúcar entra na subclasse 1071-6/00 no Grupo de Fabricação e Refino de Açúcar.
- A fabricação de polietilenos, polipropilenos, copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), policloreto de vinila (PVC), poliamidas, poliestireno, resinas celulósicas, resinas vinílicas, resinas de petróleo, etc. é classificado como fabricação de resinas termoplásticas no 2031-2 dentro do grupo de Fabricação de Resinas e Elastômeros.
- A geração de energia elétrica de origem hidráulica, térmica (carvão, gás, diesel, combustíveis renováveis, etc.), nuclear, eólica, solar, etc. se enquadra no item 3511-5/01 de Geração de Energia elétrica.
- Por fim, a subclasse 3530-1/00 representa as atividades de produção, armazenagem e distribuição de vapor e água quente para aquecimento, energia motriz e outros fins; a produção e a distribuição de ar condicionado e a produção e distribuição de água gelada para fins de resfriamento (CNAE, 2011).

4.5 Viabilidade econômica

4.5.1 Definição dos cenários de preço

Por observar que o produto se encontra em um estágio inicial de ciclo de vida, foi elaborado um primeiro cenário de preço, chamado “preço prêmio”. É uma média de preços hoje cobrados pelos produtores de biopolímeros.

Por não ser possível saber por quanto tempo o produto estará no ciclo de vida inicial, foi elaborado um segundo cenário para o estágio de maturidade de produto, novamente baseado no método de precificação a partir da concorrência. Este cenário chamou-se de “Preço Mercado Maduro”. O valor de cada produto-substituto, a base de petróleo, foi obtido da revista *Plástico Moderno* (2011). Para obter o preço médio ponderado de P(3HB), baseado nestes valores, calculou-se a participação do mercado de cada produto-substituto no mercado de P(3HB), utilizando o tamanho do mercado para cada produto, multiplicado pela taxa de substituição do P(3HB). Ainda, foi calculado um acréscimo neste preço por ser um produto com crédito de carbono.

4.5.2 Aspectos de custo

O custo total do produto foi obtido considerando-se o investimento em capital, depreciado uniformemente em dez anos e o custo de produção.

Para chegar ao custo total anual de comercialização de P(3HB), foram adicionados os custos com a estrutura organizacional comercial, administrativa e financeira, custos de publicidade e propaganda, bem como os juros e impostos.

4.5.2.1 Custeio do processo produtivo

O custo de produção foi composto dos custos de matérias-primas, mão de obra operacional e supervisão, utilidades, manutenção, suprimentos e operação e de laboratório. As estimativas desses valores foram baseadas nos parâmetros: concentração do produto, produtividade e rendimento. A concentração do produto é

definida como massa de produto por volume de mosto fermentado, a produtividade como massa de produto dividida por volume de mosto fermentado por unidade de tempo necessário para essa produção e o rendimento ($Y_{PHB/FC}$) como sendo a massa de produto pela massa da fonte de carbono.

Essa metodologia possibilita a estimativa do custo total de produção e permite a comparação deste parâmetro para diferentes cenários. Sua escolha foi devido à possibilidade de sua utilização, mesmo com pouca disponibilidade de dados de processo.

O custo total de cada produto foi obtido considerando-se o investimento em capital, depreciado uniformemente em dez anos, e o custo de produção. Os parâmetros utilizados no cálculo de cada um dos componentes do custo de produção foram baseados em Peters, Timmerhaus e West (2003).

Foram realizadas simulações de custo de produção utilizando parâmetros de processo atuais e experimentais e outros obtidos pelo emprego do software Metatool. Os dados experimentais foram obtidos por Lopes (2010).

A precisão da estimativa depende da extensão da definição do processo. É comum em processos biotecnológicos uma aproximação do custo de produção através da estimativa do capital final e dos custos de manufatura.

Tabela 18 - Metodologia usada para estimar o custo de produto, por Kg de P(3HB)

Custo do produto					
Dados					
Dias de operação	dias/ano	330	Definição usina padrão		
Rendimento Downstream	% PHB na saída do fermentador	90%	Definição usina padrão		
Investimento na planta (FCI)	USD	44.897.275,50	(FONTE: SuperPRO)		
Etapas do Processo:	operações unitárias	8	(FONTE: SuperPRO)		
Custo mão-de-obra operacional	USD/hora	27	(Calculado)		
Depreciação instalações	anos	10	Exigência legal		
Homens-hora por qtde etapas	por dia	26	(FONTE: PETERS, 2003 p. 265)		
Custo Xilose	USD/kg	0,029	Custo da cana		
Custo Água	USD/litro	0,001			
Custo Surfactante	USD/kg	1,5			
Custo Hipoclorito	USD/kg	0,1			
Xilose - Fermentação	(Yp/s)	0,3	(FONTE: Metatool)		
Xilose - Produção inóculo	(Yx/s)	0,5			
Xilose - Fermentação	kg/ano	55.555.000	(FONTE: SuperPRO)		
Xilose - Produção inóculo	kg/ano	444.440	(FONTE: SuperPRO)		
Água - Fermentação	litros/ano	193.142.768	(FONTE: SuperPRO)		
Água - Produção inóculo	litros/ano	1.690.000	(FONTE: SuperPRO)		
Surfactante	kg/ano	12.500			
Hipoclorito	kg/ano	1.250			
Supervisão operacional	%/mão-de-obra operacional	15%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Utilidades	% custo operacional sem depr.	15%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Tratamento de resíduos e efluentes	% custo operacional sem depr.	15%	(FONTE: baseado no CHOI, 1997)		
Laboratório	%/mão-de-obra operacional	15%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Manutenção e reparos	% do investimento na planta	10%	(FONTE: JBEI, 2011)		
Operação de estoque	% manutenção e reparos	15%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Pesquisa e Desenvolvimento	% custo operacional sem depr.	3%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Custos Administrativos	%/mão-de-obra operacional	15%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Overhead	% mão-de-obra+manutenção+supervisão	20%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Royalties	% custo operacional sem depr.	4%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Impostos prediais	% do Investimento na planta	2%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Seguros	% do Investimento na planta	1%	(FONTE: PETERS, 2003)		
Cálculos:			Cálculos sem depreciação		
Tempo de Operação	horas/ano	7.920			
Capacidade da planta	kg/ano	15.000.000			
Capacidade da planta	kg/dia	45454,54545			
Mão-de-obra	hh/etapa*dias ops*etapas, em horas	68.640			
Custo xilose	USD/ano	1.623.983,76			
Custo água	USD/ano	194.832,77			
Custo surfactante	USD/ano	18.750,00			
Custo hipoclorito	USD/ano	125,00			
Custo mão-de-obra	USD/ano	1.853.280,00			
Custo supervisão	USD/ano	277.992,00			
Custo manutenção e reparos	USD/ano	4.489.727,55			
Custo operação estoque	USD/ano	673.459,13			
Custo laboratório	USD/ano	277.992,00			
Custo utilidades	USD/ano	2.942.700,00	2.942.722,86	14,999883%	15%
Custo tratamento resíduos	USD/ano	2.942.700,00	2.942.722,86	14,999883%	15%
Royalties	USD/ano	785.000,00	784.726,10	4,001396%	4%
Custo administrativo	USD/ano	277.992,00			
Overhead	USD/ano	1.324.199,91			
P&D	USD/ano	588.500,00	588.544,57	2,999773%	3%
Impostos	USD/ano	897.945,51			
Seguro	USD/ano	448.972,76			
Custo sem depreciação	USD/ano	19.618.152,39			
Custo por kg PHB	USD/kg	1,31			
Depreciação	USD/ano	4.489.727,55			
Custo com depreciação	USD/ano	24.107.879,94			
Custo por kg PHB com depreciação	USD/kg	1,61			

4.5.2.2 Custeio da matéria-prima

Atualmente, a xilose contida no excesso de bagaço é descartada na usina padrão sem cogeração. Neste caso, é razoável assumir-se um custo zero para a xilose.

No caso de co-geração, porém, o excedente de bagaço terá algum valor econômico. Seguindo o exemplo de Dias et al. (2010) para bagaço de cana-de-açúcar, o custo para a xilose foi definido igual ao custo de cana-de-açúcar em USD 29,00 por tonelada.

Tabela 19 - Custo da cana

Custo da cana, posta na esteira em SP	
<i>Preço médio Safra 2010/2011</i>	
Preço por tonelada ATR	R\$ 40,22
Índice cana esteira	1,219
Preço por tonelada	R\$ 49,03
Câmbio	R\$ 1,68
	\$ 29

(FONTE: UDOP, 2011)

4.5.2.3 Custeio de equipamentos

Os custos padrão colocados no SuperPro são baseados na especificação de equipamentos para a indústria farmacêutica e foram adequadas para uma unidade P(3HB). Por indicação da INTELLIGEN foram utilizados os dados obtidos pela Universidade de Berkely na sua parceria com o Joint Bioenergy Institute (JBEI, 2011) para dimensionar o custo dos equipamentos na sua simulação em SuperPro para uma planta de álcool de segunda geração. Onde não foi possível obter outra referência, o custo padrão no SuperPRO foi utilizado.

Para escalonar os custos de equipamentos a partir de uma base de preço para certa capacidade, aplicou-se a metodologia tradicional utilizado por Peters, Timmerhaus e West (2003), aplicando uma potência sobre a relação entre as capacidades conhecidas e futuras. Para capacidades mais de 10 vezes maior ou menor, procurou-se outras referências como base.

Para custos defasados historicamente, o índice *Marshal and Swift* para custeio de equipamentos é publicado mensalmente na revista *Chemical Engineering* e foi aplicado para trazer o montante histórico ao valor atual.

Segue, como exemplo, a lista dos equipamentos dimensionados e o seu custeio unitário para uma planta de 2.000 toneladas/ano:

Tabela 20 - Exemplo de custo unitário de equipamentos para uma planta de P(3HB) com capacidade de 2.000 toneladas/ano

Equipamentos	Tipo	Volume ou Vazão	Material	Unit Price
<i>Referência</i>		<i>em m³ ou em m³/h</i>		<i>USD</i>
FR 101	Fermentador	349,62	SS316	811.109,00
V101	Tanque	170,23	SS316	100.584,00
DS 101	Centrífuga de discos	3,65	SS304	136.817,00
V102	Tanque de mistura	59,62	SS304	88.302,00
DS 102	Centrífuga de discos	0,87	SS304	64.000,00
V103	Tanque de mistura	19,24	SS304	45.000,00
DS 103	Centrífuga de discos	0,27	SS304	28.385,00
SDR101	Secadora <i>Spray Dryer</i>	0,02	SS316	103.000,00

4.5.2.4 Custeio de mão de obra

Os parâmetros adotados foram baseados na remuneração de cargos equivalentes na indústria química, para os cargos dedicados a operação de P(3HB), conforme estipulado em cada cenário apresentado na tabela abaixo.

Tabela 21 - Despesas com folha de pagamento, incluindo salários, encargos e benefícios

Cargo	hora/mês	Custo unitário, total anual		Custo/hora	
		R\$	USD	R\$	USD
Estrutura de operações					
Operador de expedição	220	60.000	37.267	23	14
Operador de campo	180	110.000	68.323	51	32
Operador de painel	180	135.000	83.851	63	39
<i>Custo médio ponderado operador</i>				44	27
Coord. Produção	220	285.000	177.019	108	67
Estrutura comercial					
Chefe de Produto	220	290.000	180.124	110	68
Analista Comercial	220	115.000	71.429	44	27
		405.000	251.553		
Estrutura administrativa					
Analista Faturamento	220	60.000	37.267	23	14
Analista Cobrança e Tesouraria	220	115.000	71.429	44	27

4.5.2.5 Despesas com publicidade e propaganda

Além das despesas com a estrutura organizacional, assumimos uma despesa comercial com material e atividades de publicidade e propaganda em 3% da receita líquida.

4.5.2.6 Impostos diretos

A maioria dos impostos diretos é calculada por dentro, com exceção do IPI. No caso de produção de P(3HB), não há incidência de ISS (Imposto sobre Serviços). Para ICMS assumimos que a produção e a venda ocorrem dentro do Estado de São Paulo, com alíquota consequente de 18%.

As alíquotas de **PIS e COFINS** dependem do regime tributário da Empresa para IRPJ – Imposto de Renda Pessoa Jurídica. Há três regimes possíveis. Pelo tamanho da operação, a usina se enquadra no regime de Lucro Real (por ter um faturamento acima de R\$ 48 milhões por ano).

A COFINS foi calculada com base na receita bruta, exceto sobre as parcelas de IPI, calculado “por dentro” com alíquota de 7,6% por causa do enquadramento no regime de Lucro Real.

No caso do PIS, a opção pelo Lucro Real resultou em uma alíquota de 1,65%.

Sabemos que podem ser feitas deduções da base de cálculo da Receita sobre alguns pagamentos feitos a outras pessoas jurídicas, quando estes pagamentos são diretamente ligados à produção dos produtos. Após apurado o valor a recolher do PIS/PASEP e COFINS no regime de Lucro Real, os percentuais de 1,65% e 7,6% aplicados sobre as Notas Fiscais de ENTRADA de insumos e materiais para revenda (e de despesas de energia elétrica para indústrias), podem ser descontados dos valores a pagar.

Para efeito desta simulação, esta possibilidade não foi levada em consideração.

A tabela a seguir demonstra que é cobrado R\$ 46,90 de impostos para cada R\$ 100,00 de valor de produto no caso de venda de P(3HB), produzido e comercializado dentro do Estado de São Paulo, desconsiderando eventuais recuperações tributárias.

Tabela 22 - Resumo da carga tributária para o comprador de P(3HB), considerando o preço com imposto

Preço de venda SEM impostos			R\$ 100,00
Preço de venda COM impostos, antes do IPI			R\$ 141,90
<i>Impostos diretos, calculados "por dentro":</i>			
ISS	0,00%	R\$ -	
ICMS	18,00%	R\$ 25,54	
PIS	1,65%	R\$ 2,34	
COFINS	7,60%	R\$ 10,78	
<i>Subtotal</i>		R\$ 38,67	
<i>Impostos indiretos, calculados "por dentro":</i>			
IRPJ presumido (15% da base: 8% da receita bruta)	1,20%	R\$ 1,70	
CSSL presumido (9% da base: 12% da receita bruta)	1,08%	R\$ 1,53	
<i>Subtotal</i>		R\$ 3,24	
		R\$ 41,90	
<i>Impostos diretos, calculados "por fora":</i>			
IPI	5,00%		R\$ 5,00
Preço de venda com IPI			R\$ 146,90

(FONTE: ASSEF, 2000)

4.5.2.7 Impostos indiretos

Há incidência de dois impostos:

- Imposto de Renda Pessoa Jurídica

Pelo tamanho da operação, a usina se enquadra no regime de Lucro Real (por ter um faturamento acima de R\$ 48 milhões por ano). O cálculo de IRPJ é de 15% sobre os primeiros R\$ 20.000,00 de lucro por mês e 25% sobre o restante. Pelo lucro gerado pela produção de PHB ter que ser acrescentado ao lucro do empreendimento, optamos por uma alíquota linear de 25%.

- CSSL – Contribuição Social sobre o Lucro

É de 9% sobre o lucro líquido para empresas no regime de Lucro Real.

4.5.2.8 Capital de giro

Durante o período de construção, 15% do total do investimento em ativo imobilizado deve ser reservado para capital de giro (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

Na fase de produção e comercialização de P(3HB), o financiamento do capital de giro para o setor de resinas no estado de São Paulo é de aproximadamente 44 dias (FIESP, 2011).

4.5.2.9 Taxas de câmbio utilizadas

Para manter um padrão único onde possível, todos os custos e referências encontradas na literatura foram atualizados utilizando as taxas de câmbio a seguir.

Tabela 23 - Taxas de câmbio utilizadas

EURO	1,0000	=	BRL	2,2800
USD	1,0000	=	BRL	0,5952
BRL	1,0000	=	EURO	0,4386
BRL	1,0000	=	USD	1,6800
USD	1,0000	=	EURO	0,7200
EURO	1,0000	=	USD	1,3889

(FONTE: VEXTRA, 2011)

4.5.3 Investimento e depreciação

O cálculo de investimento em ativo imobilizado (*Fixed-Capital Investment - FC*) foi baseado no método elaborado por Peters, Timmerhaus e West (2003). Por se tratar de um estudo inicial baseado no conhecimento dos maiores equipamentos do processo, a margem de erro é de aprox. 30%.

O custo total de investimento foi estimado a partir dos custos de equipamentos entregues na planta, multiplicado com fator 4,2 correspondendo aos

custos médios para investimos entre um e cem milhões de dólares em plantas químicas de processamento sólido-líquido, como mostra a tabela a seguir.

Tabela 24 - Fator multiplicador para estimar investimento em ativo imobilizado (*FCI*) a partir do custo de equipamentos.

Custos diretos	% FCI	Selected		Solid-fluid processing plant
				<i>% equipamento entregue</i>
Equipamento	15% - 40%	24%	\$ 100,00	100%
Custo equipamento				
Transporte (percentual do equipamento)	10%			
Impostos				
Instalação equipamento	6% - 14%	9%	\$ 37,50	39%
Instrumentação e controle (instalado)	2% - 12%	6%	\$ 25,00	26%
Tubulação (instalado)	4% - 17%	7%	\$ 29,17	31%
Sistemas elétricas (instalado)	2% - 10%	3%	\$ 12,50	10%
Edificações industriais e de apoio	2% - 18%	6%	\$ 25,00	29%
Infraestrutura de acesso e de distribuição	2% - 5%	3%	\$ 12,50	12%
Utilidades, tratamento de efluentes	8% - 30%	13%	\$ 54,17	55%
Terreno e preparação do solo	1% - 2%	0%	\$ -	0%
			\$ 295,83	302%
Custos indiretos	% FCI	Selected		
Engenharia e Supervisão	4% - 20%	8%	\$ 33,33	32%
Legal e contratual	1% - 3%	1%	\$ 4,17	4%
Remuneração, benefícios e condições de trabalho	4% - 17%	8%	\$ 33,33	34%
Honorários do empreiteiro	2% - 6%	4%	\$ 16,67	19%
Contingência	5% - 15%	8%	\$ 33,33	37%
		100%	\$ 120,83	126%
			\$ 416,67	428%
Fator de cálculo utilizado para total FCI baseado em custo de equipamentos:			4,2	

(FONTE: PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003)

A depreciação de bens do ativo imobilizado corresponde à diminuição do valor dos elementos ali classificáveis, resultante do desgaste pelo uso, ação da natureza ou obsolescência normal. A taxa contábil de depreciação para instalações é de 10% ao ano. Edificações podem ser depreciadas em 25 anos, a uma taxa de 4% ao ano. Computadores e veículos deverão ser depreciados a uma taxa de 20% ao ano. Para efeito de cálculo, uma depreciação linear de 10% foi adotada.

Foi elaborada uma análise de sensibilidade de custo de produto relativo ao preço de equipamento, bem como à escala de produção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estimativa da eficiência máxima teórica de produção de P(3HB) a partir de xilose

A literatura aponta três fatores como os mais importantes componentes do custo de produção de PHA: (i) retorno do capital investido na planta de produção; (ii) substratos utilizados para produção, em especial a fonte de carbono e (iii) separação e purificação do produto. A produtividade do processo terá forte influência sobre o item (i), o fator de conversão do substrato em produto sobre o item (ii) e as operações unitárias escolhidas, ou seja, a estratégia de separação e purificação, sobre o item (iii). O teor de polímero acumulado pela célula influenciará os três principais componentes do custo de produção (KONING et al., 1997).

A fonte de carbono é responsável por 30 a 50% dos custos de produção de P(3HB) (CHOI e LEE, 2000). Assim, o processo de produção desses polímeros deve ser baseado em linhagens bacterianas altamente eficientes na conversão da fonte de carbono no produto. Além disso, o custo dessa fonte de carbono deve ser o menor possível. Por esse motivo, diferentes trabalhos têm avaliado o uso de diferentes tipos de resíduos agro-industriais como estratégia para a redução dos custos de produção desses polímeros (HASSUANI; LEAL; MACEDO, 2005).

Uma vez que este trabalho tem por objetivo avaliar a produção de PHA a partir de xilose no contexto de uma biorefinaria, mais precisamente integrado em uma usina de açúcar e álcool, foi realizado trabalho para estimar o valor de eficiência máxima teórica de produção de P(3HB) a partir de xilose.

Para se estimar o valor da eficiência máxima teórica de conversão da xilose em P(3HB) foi construída uma rede metabólica na qual foram consideradas vias do metabolismo central de carboidratos, biossíntese de biomassa celular e de P(3HB), ocorrendo simultaneamente. A Figura 21 apresenta a rede metabólica construída. Foi considerado um acúmulo de P(3HB) correspondendo a 80% da massa seca celular. A composição da biomassa residual (biomassa total menos o P(3HB) acumulado) foi semelhante àquela apresentada para células de *Escherichia coli* (NEIDHARDT; INGRAHAM; SCHAECHTER, 1990).

Utilizando o programa Metatool (PFEIFFER et al., 1999) foram definidos os modos elementares de funcionamento do metabolismo, ou seja, o conjunto mínimo de enzimas que podem dar suporte a operação em estado estacionário do metabolismo celular representando estados fisiológicos celulares independentes (TRINH; WLASCHIN; SRIENC, 2009). No anexo I é apresentado o arquivo de entrada para o programa Metatool. Foram obtidos 12 modos elementares de funcionamento do metabolismo que atendiam as restrições impostas, ou seja, considerando a irreversibilidade de algumas reações, bem como o não acúmulo de intermediários metabólicos (formação e consumo a velocidades iguais). Os dois primeiros modos elementares obtidos representavam ciclos fúteis compostos pelas reações EMP10-AD1-AD2 e GLN3-EMP3 que levavam a desfosforilação de ATP e foram descartados. O terceiro modo elementar de funcionamento do metabolismo representava a oxidação total da xilose a CO₂ e água, sem a formação de biomassa celular ou acúmulo de P(3HB). Neste modo elementar, são utilizadas a via das pentoses, EMP, ciclos de Krebs e do glioxilato, descarboxilação do oxaloacetato formando fosfoenolpiruvato e oxidação de coenzimas FADH e NADH com a redução do oxigênio em cadeia de transporte de elétrons. Os outros 9 modos elementares correspondem a formação de biomassa celular e P(3HB), este último correspondendo a 80% da biomassa seca total.

A Tabela 25 apresenta os resultados globais relacionados aos modos elementares 4 a 12 obtidos. Nessa Tabela, são ainda apresentados valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ (fator de conversão global de xilose em P(3HB)) calculados a partir desses dados. Os valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ obtidos variaram entre 0,25 e 0,40 g/g. A Figura 24 apresenta os resultados de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ obtidos para cada um dos modos elementares. Nesta figura, é possível observar três modos elementares que atingem $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ de aproximadamente 0,25 g/g e que nos outros 6 se atingem valores entre 0,35-0,40 g/g. Uma questão importante é se essa diferença mais expressiva nos valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ observada entre os dois grupos de modos elementares pode ser relacionada à utilização de vias específicas.

Tabela 25 - Resultados globais relacionados a cada um dos modos elementares de funcionamento do metabolismo de biossíntese de P(3HB) a partir de xilose.

Modo Elementar	Xilose (mol)	Xr (g)	P3HB (mol)	CO ₂ (mol)	O ₂ (mol)	ATP (mol)	Y ^G _{P3HB/Xil} (g/g)
5	104846,0	1x10 ⁶	46511	295631	271220,0	1,67x10 ¹¹	0,25
4	103126,0	1x10 ⁶	46511	287033	262622,0	1,62x10 ¹⁰	0,26
8	96977,0	1x10 ⁶	46511	256286	231875,0	1,31x10 ¹¹	0,28
10	75316,1	1x10 ⁶	46511	147982	123570,5	7,15x10 ⁵	0,35
9	74076,9	1x10 ⁶	46511	141840	117429,5	6,78x10 ⁵	0,36
7	73017,5	1x10 ⁶	46511	136489	112077,5	6,83x10 ⁵	0,37
6	71297,9	1x10 ⁶	46511	127891	103479,5	6,30x10 ⁵	0,37
12	68898,1	1x10 ⁶	46511	115892	91480,5	5,22x10 ⁵	0,39
11	67305,9	1x10 ⁶	46511	107930	83519,5	4,74x10 ⁵	0,40

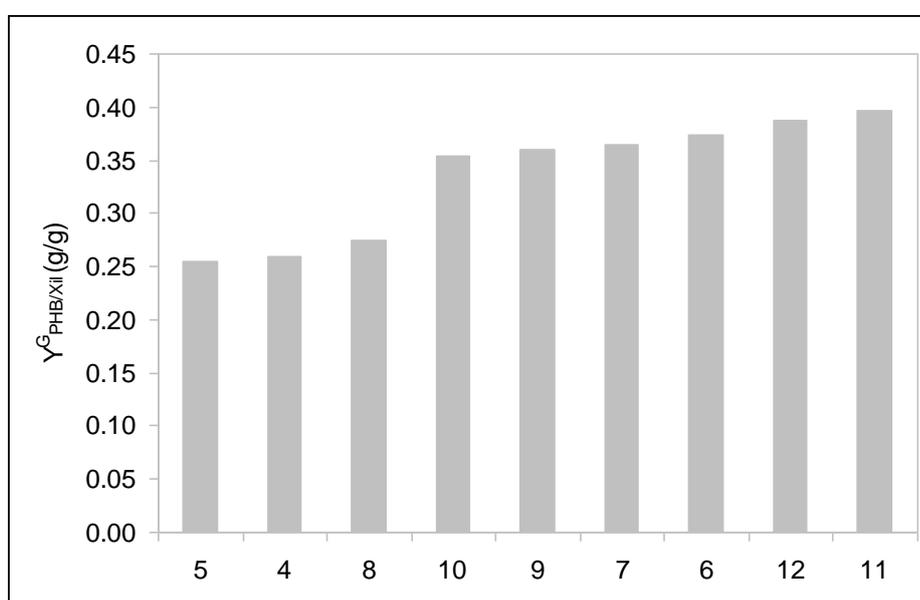


Figura 24 – Fatores de conversão globais obtidos para cada um dos modos elementares do metabolismo de biossíntese de P(3HB) a partir de xilose.

Desta forma, cada um dos modos elementares foi analisado para identificar as modificações no metabolismo necessárias para se aumentar a eficiência de conversão de xilose em P(3HB) dos valores apontados por alguns dos modos elementares (0,25 g/g) para se atingir os valores máximos teóricos. A Tabela 26 e figuras do Anexo I apresentam as distribuições de fluxos correspondentes a cada um dos modos elementares.

Como pode ser observado na Tabela 26, os valores maiores ou menores de $Y^G_{P(3HB)/Xil}$ não podem ser associados diretamente à utilização preferencial das vias ED ou EMP, uma vez que as duas são utilizadas tanto com baixos como com altos valores de $Y^G_{P(3HB)/Xil}$.

Pode também ser facilmente verificado que os maiores valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ são obtidos com aumento no fluxo da reação VP5. Um aumento de fluxo nessa reação significa que a frutose-6-fosfato, resultante da metabolização da xilose na via das pentoses, é convertida a glicose-6-fosfato que é metabolizada na via das pentoses. Esse pode ser um mecanismo de aumentar a disponibilização de NADPH necessário para biossíntese de P(3HB). Esse resultado sugere que uma melhora no desempenho de produção de P(3HB) a partir de xilose poderia ser obtida com um aumento no fluxo da via das pentoses. Deve-se, entretanto, notar que nos modos elementares 11 e 12 obtém-se maiores $Y_{P(3HB)/Xil}^G$, embora, os fluxos em VP5 sejam menores que os valores observados nos modos elementares 6 e 7. Analisando-se mais cuidadosamente esses quatro modos elementares verifica-se que um aumento na eficiência de conversão de xilose em P(3HB) depende de uma distribuição adequada da glicose-6-fosfato nas vias ED ou EMP e das pentoses. No caso da via EMP ser a utilizada pela bactéria, é preciso a metabolização de uma quantidade maior de glicose-6-fosfato na via das pentoses, quando comparado a bactérias que utilizam a via ED. Esse resultado era esperado, uma vez que a via ED também leva a redução de $NADP^+$, enquanto a via EMP apenas NAD^+ . Esses resultados indicam uma modificação genética imediata para melhorar o desempenho da produção de P(3HB) a partir de xilose: é preciso aumentar o fluxo na via das pentoses. Uma vez efetivada essa modificação um ajuste fino implicará em adequar a distribuição de fluxos entre as vias das pentoses e ED ou EMP, que pode, eventualmente, ser atingido com a modificação inicial. Lopes (2010) propôs a super-expressão do gene *talA* (transaldolase) como mecanismo de aumentar o fluxo na via das pentoses e melhorar o desempenho na produção de P(3HB) a partir de xilose.

Tabela 26 - Distribuição de fluxos em cada um dos modos elementares de produção de P(3HB) a partir da xilose

Modos elementares	XIL1	XIL2	XIL3	EMP2	ED1	ED2	EMP3
5	1,50	1,50	1,50	0,00	0,00	0,00	0,99
4	1,50	1,50	1,50	0,00	0,00	0,00	0,99
8	1,50	1,50	1,50	-0,99	0,98	0,98	0,00
10	1,50	1,50	1,50	-0,99	0,98	0,98	0,00
9	1,50	1,50	1,50	-0,99	0,98	0,98	0,00
7	1,59	1,59	1,59	-0,70	0,00	0,00	0,81
6	1,60	1,60	1,60	-0,72	0,00	0,00	0,80
12	1,59	1,59	1,59	-1,22	0,95	0,95	0,00
11	1,60	1,60	1,60	-1,23	0,95	0,95	0,00

Modos elementares	EMP5	EMP6	EMP7	EMP8	EMP9	EMP10	CPD
5	0,99	2,47	2,47	2,45	2,45	2,44	2,40
4	0,99	2,47	2,47	2,45	2,45	2,44	2,36
8	0,00	1,47	1,47	1,45	1,45	2,22	3,17
10	0,00	1,47	1,47	1,44	1,44	1,43	2,36
9	0,00	1,47	1,47	1,44	1,44	1,43	2,30
7	0,81	2,37	2,37	2,33	2,33	2,32	2,26
6	0,80	2,36	2,36	2,33	2,33	2,32	2,19
12	0,00	1,56	1,56	1,52	1,52	1,51	2,40
11	0,00	1,56	1,56	1,52	1,52	1,51	2,32

Modos elementares	VP5	VP6	VP7	VP8	VP9	VP10	CK1
5	0,00	0,51	-0,51	0,50	0,50	0,49	0,97
4	0,00	0,51	-0,51	0,50	0,50	0,49	0,94
8	0,00	0,51	-0,51	0,50	0,50	0,49	0,84
10	0,00	0,52	-0,52	0,50	0,50	0,49	0,37
9	0,00	0,52	-0,52	0,50	0,50	0,49	0,33
7	0,69	0,78	-0,08	0,76	0,76	0,75	0,09
6	0,71	0,79	-0,07	0,77	0,77	0,76	0,02
12	0,26	0,63	-0,37	0,61	0,61	0,61	0,09
11	0,28	0,64	-0,36	0,62	0,62	0,61	0,03

Modos elementares	CK3	CK4	CK5	CK6	CK7	CK8	CGLX1
5	0,93	0,91	0,91	0,95	0,95	1,00	0,04
4	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00
8	0,02	0,00	0,00	0,83	0,83	1,65	0,83
10	0,31	0,29	0,29	0,35	0,35	0,40	0,06
9	0,33	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,00
7	0,02	0,00	0,00	0,06	0,06	0,13	0,06
6	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	0,02	0,00	0,00	0,07	0,07	0,13	0,07
11	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Modos elementares	AD1	AD2	P3HB	Biomassa	BIOTOT	OXFAD	OXNAD
5	0,00	0,00	0,67	1,43x10 ⁵	1,43x10 ⁵	0,95	6,83
4	0,04	0,00	0,68	1,46x10 ⁵	1,46x10 ⁵	0,93	6,73
8	0,00	0,78	0,72	1,55x10 ⁵	1,55x10 ⁵	0,83	6,35
10	0,00	0,00	0,93	2,00x10 ⁵	2,00x10 ⁵	0,35	4,59
9	0,06	0,00	0,94	2,03x10 ⁵	2,03x10 ⁵	0,31	4,46
7	0,00	0,00	1,02	2,18x10 ⁵	2,18x10 ⁵	0,06	4,83
6	0,06	0,00	1,04	2,24x10 ⁵	2,24x10 ⁵	0,00	4,64
12	0,00	0,00	1,08	2,31x10 ⁵	2,31x10 ⁵	0,07	4,17
11	0,07	0,00	1,10	2,37x10 ⁵	2,37x10 ⁵	0,00	3,96

Um outro aspecto relevante a ser considerado é que nos modos elementares que representam um aumento da eficiência de conversão de xilose em P(3HB), observa-se uma redução expressiva dos fluxos no ciclo de Krebs (TCA), que resulta em uma redução expressiva na disponibilidade de ATP para a manutenção celular (Tabela 26). Caso esse valor não seja suficiente para a manutenção celular durante o processo de biossíntese de P(3HB) a partir de xilose, parte desse carboidrato deverá ser oxidado no ciclo de Krebs para atender as necessidades de energia de manutenção, o que resultará em redução na eficiência de conversão de xilose em P(3HB).

A análise de modos elementares acima considera que o crescimento celular e o acúmulo de P(3HB) ocorrem simultaneamente. Além disso, restringe a análise para o acúmulo de P(3HB) correspondendo a 80% da massa seca celular. O crescimento e acúmulo de P(3HB) simultâneos representariam o processo desenvolvido de forma contínua, que não é o mais praticado para a produção de P(3HB). A batelada alimentada é a forma mais utilizada para produção de P(3HB) e determina a divisão do processo em duas fases: uma de crescimento celular, na qual P(3HB) não é produzido ou é formado em pequenas quantidades e uma de produção de P(3HB), na qual se observa exclusivamente (ou quase) a formação de P(3HB). Assim, foram construídas duas novas redes metabólicas, considerando, respectivamente, o crescimento celular e o acúmulo de P(3HB).

Excluindo os modos elementares que representam apenas ciclos fúteis e aquele que representa a oxidação completa da fonte de carbono, foram obtidos 15 modos elementares diferentes que representam o crescimento celular. O modo elementar que representa a maior eficiência de conversão de xilose em biomassa celular (residual, ou seja, sem polímero) está representado na Figura 23 e corresponde a um valor de $Y_{Xr/Xil}$ de 0,64 g/g. Nesse modo elementar, pouco mais de 1/3 da frutose-6-fosfato gerada na via das pentoses é metabolizada na via ED e pouco menos de 2/3 retorna para a via das pentoses. Três outros modos elementares permitem atingir valores de $Y_{Xr/Xil}$ maiores que 0,60 g/g. Dois deles são essencialmente semelhantes ao relatado acima, ou seja, se observa uma distribuição de fluxos de aproximadamente 1/3 e 2/3, respectivamente, nas vias ED e das pentoses.

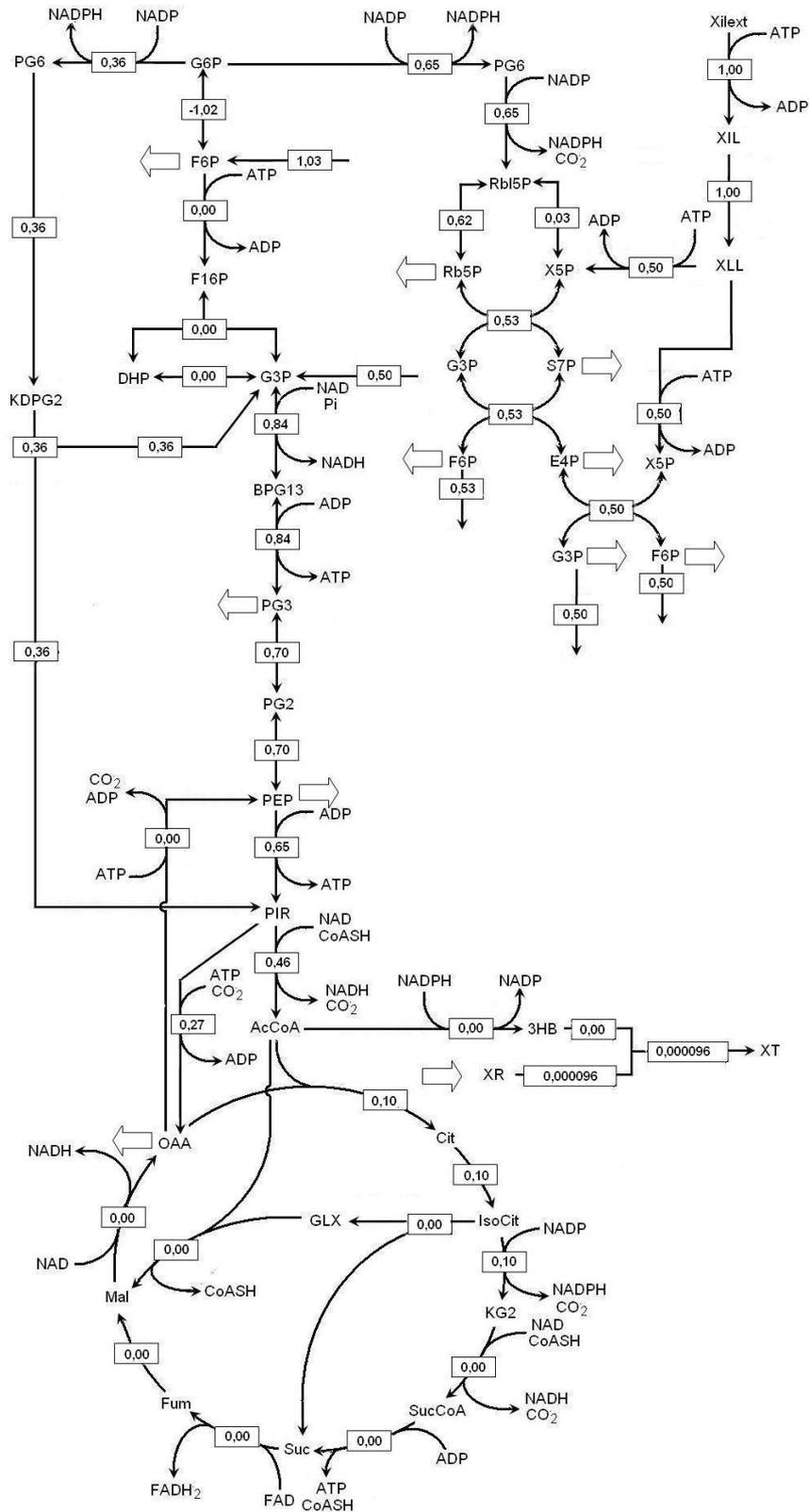


Figura 25 – Distribuição de fluxos metabólicos em modo elementar representando o crescimento celular com $Y_{Xr/Xil}$ de 0,64 g/g.

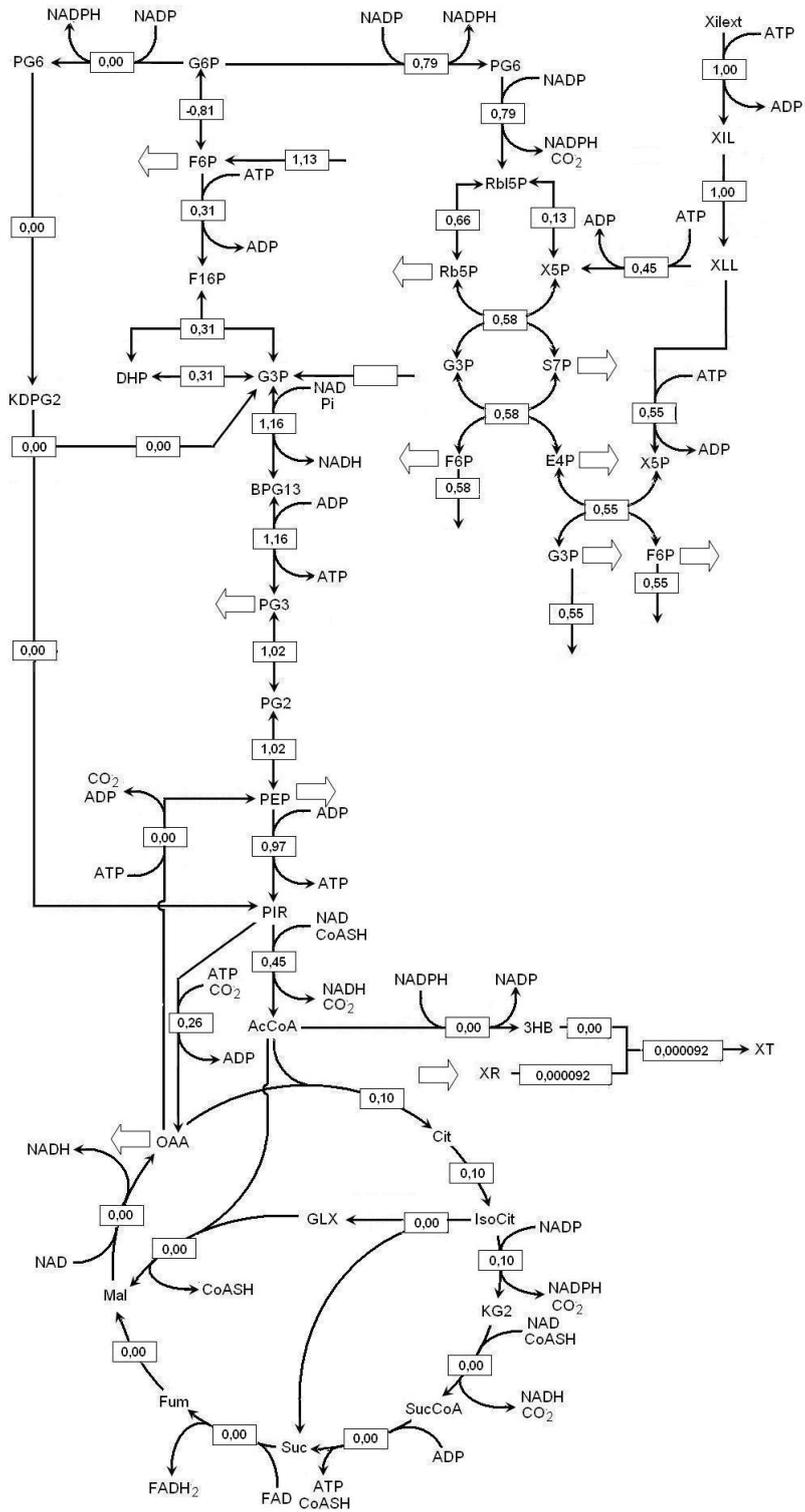


Figura 26 – Distribuição de fluxos metabólicos em modo elementar representando o crescimento celular com $Y_{Xr/Xil}$ de 0,62 g/g.

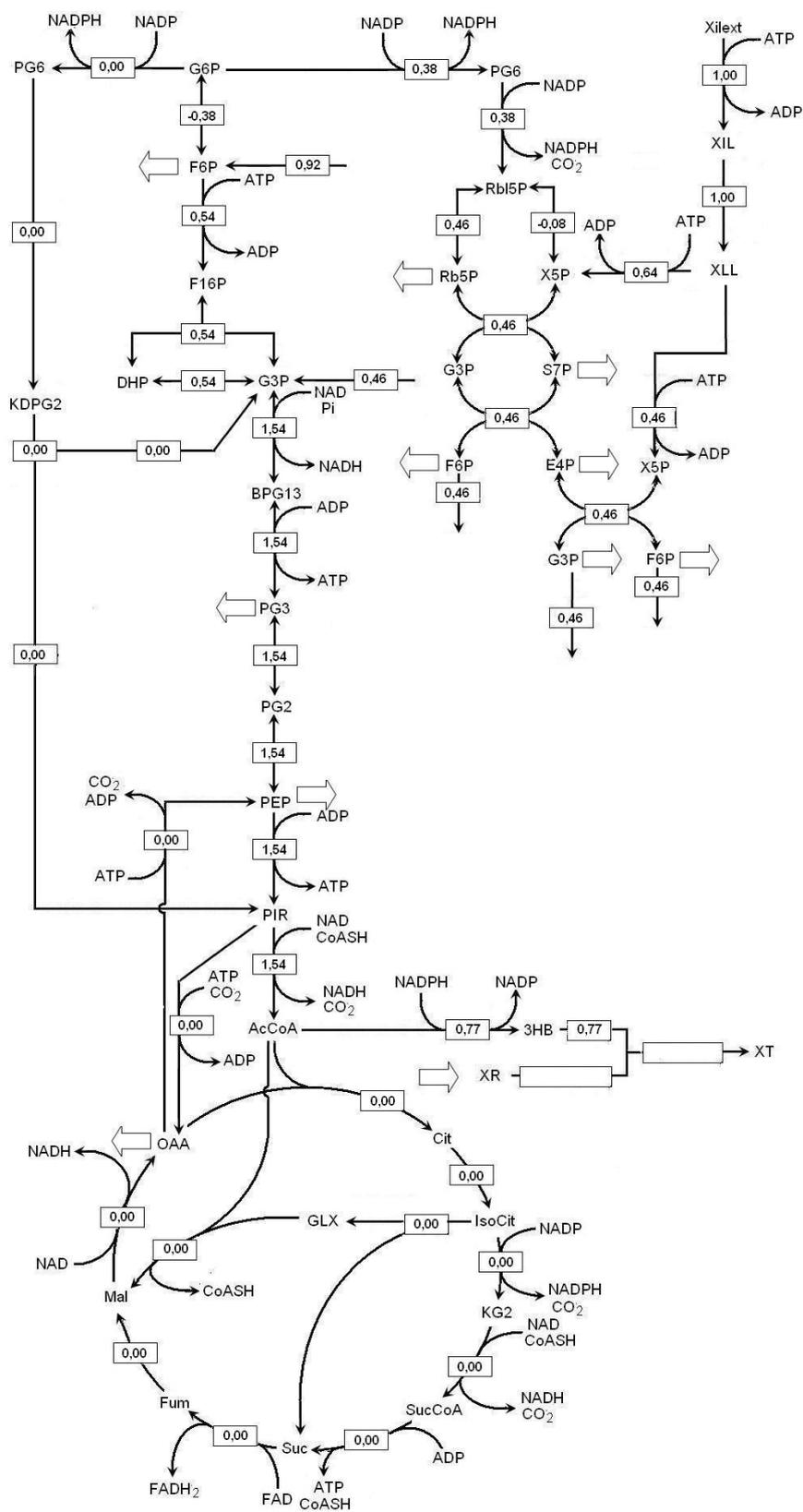


Figura 27 – Distribuição de fluxos metabólicos em modo elementar representando o acúmulo de P(3HB) com $Y_{P(3HB)/Xil}$ de 0,44 g/g.

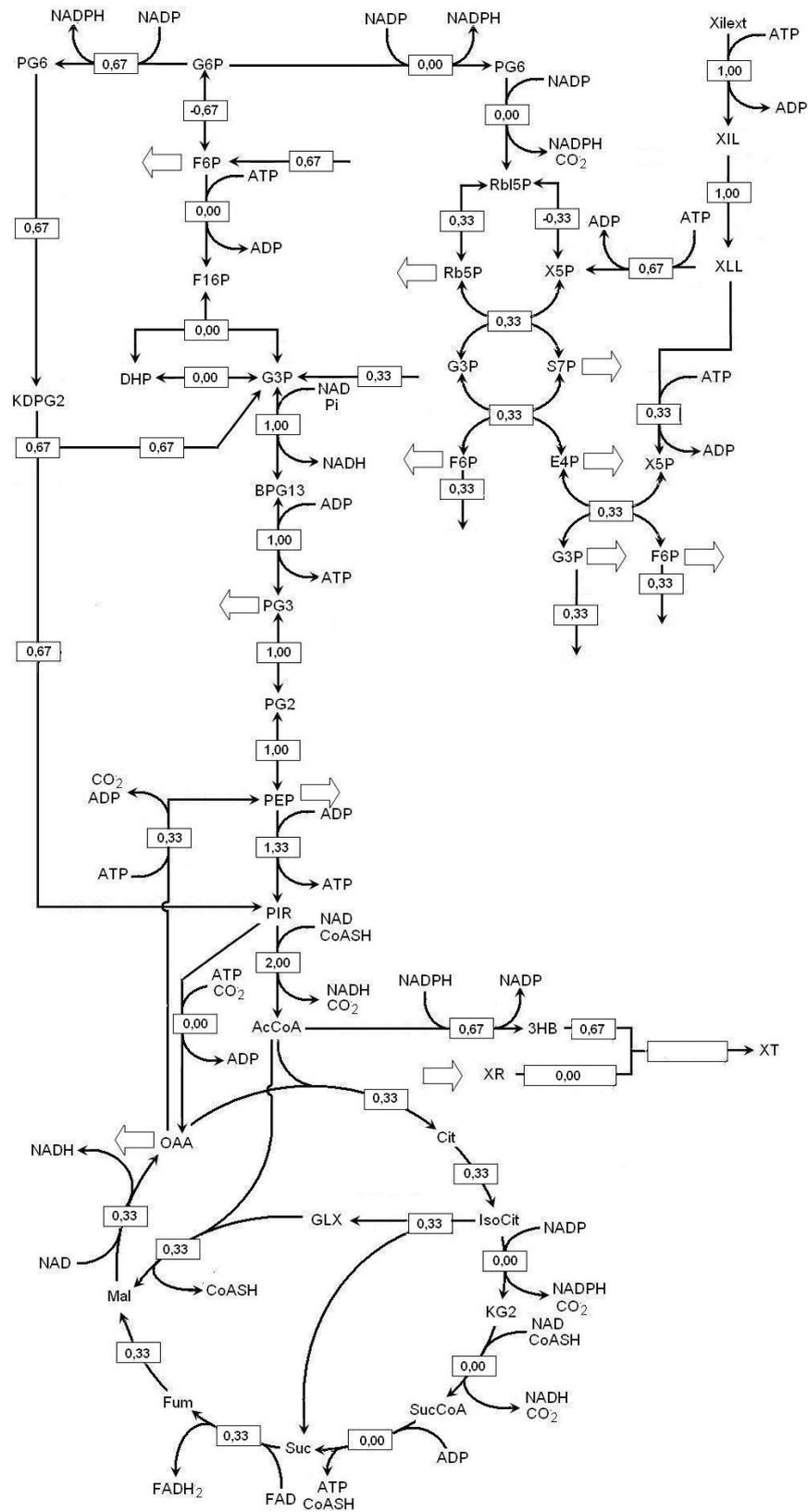


Figura 28 – Distribuição de fluxos metabólicos em modo elementar representando o acúmulo de P(3HB) com $Y_{P(3HB)/Xil}$ de 0,38 g/g.

O quarto modo elementar (Figura 26) corresponde a um valor de $Y_{Xr/Xil}$ de 0,62 g/g. Nesse modo elementar, a frutose-6-fosfato gerada na via das pentoses é metabolizada na via EMP e na via das pentoses, correspondendo, respectivamente, a pouco mais de 1/4 e 3/4, respectivamente.

Para a produção de P(3HB), foram obtidos apenas três modos elementares que representam uma formação de quantidades expressivas de P(3HB). No modo elementar que representou o maior valor de $Y_{P(3HB)/Xil}$ (0,44 g/g), observa-se uma distribuição de fluxo da frutose-6-fosfato gerada na via das pentoses de cerca de 60% na via EMP e cerca de 40% na via das pentoses. Este modo elementar está representado na Figura 27.

O modo elementar que representou o segundo maior valor de $Y_{P(3HB)/Xil}$ (0,38 g/g) está representado na Figura 28. Nesse modo elementar, observa-se que toda a frutose-6-fosfato gerada pelo metabolismo da xilose na via das pentoses e metabolizada na via ED.

As vias ED e EMP representam duas alternativas para o catabolismo de glicose ou outros carboidratos. Algumas bactérias são capazes de realizar apenas uma dessas vias. Mesmo que genes para realização dessas duas vias metabólicas estejam presentes, cada uma delas é utilizada em situações específicas. Desta forma, a análise das combinações de modos elementares de crescimento celular e produção de P(3HB) foi realizada considerando especificamente a operação das vias EMP ou ED.

Foram calculados os valores de fatores de conversão globais de xilose em P(3HB) ($Y_{P(3HB)/Xil}^G$) considerando os valores $Y_{Xr/Xil}$ e $Y_{P(3HB)/Xil}$ definidos a partir dos diferentes modos elementares e a equação 1 (GOMEZ et al., 1996). A Tabela 27 e a Figura 29 apresentam os valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ para diferentes teores de P(3HB) acumulados. Como se observa valores maiores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ são observados quando a via EMP é considerada ao invés da via ED.

$$Y_{P(3HB)/Xil}^G = \frac{\% \text{ PHB}}{\% \text{ PHB} \left(\frac{1}{Y_{P(3HB)/Xil}} - \frac{1}{Y_{Xr/Xil}} \right) + \frac{100}{Y_{Xr/Xil}}}$$

Equação 3 – Equação de conversão global de xilose em P(3HB) ($Y_{P(3HB)/Xil}^G$).

Tabela 27 - Valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ (g/g) para diferentes teores de P(3HB) acumulado, considerando os desempenhos de crescimento celular e produção de P(3HB) em diferentes modos elementares.

PHB (%MSC)	Valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ (g/g)			
	EMP/VP ¹	ED/VP ²	ED/VP ³	ED/VP ⁴
10	0,06	0,06	0,06	0,06
15	0,09	0,09	0,08	0,09
20	0,11	0,11	0,11	0,11
25	0,14	0,14	0,13	0,14
30	0,17	0,16	0,16	0,16
35	0,19	0,18	0,18	0,18
40	0,21	0,20	0,20	0,20
45	0,24	0,22	0,22	0,22
50	0,26	0,24	0,24	0,24
55	0,28	0,26	0,25	0,26
60	0,30	0,27	0,27	0,27
65	0,32	0,29	0,29	0,29
70	0,34	0,30	0,30	0,30
75	0,36	0,32	0,32	0,32
80	0,37	0,33	0,33	0,33

1. $Y_{Xr/Xil} = 0,62$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,44$ g/g 2. $Y_{Xr/Xil} = 0,64$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g.
 3. $Y_{Xr/Xil} = 0,61$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g 4. $Y_{Xr/Xil} = 0,63$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g.

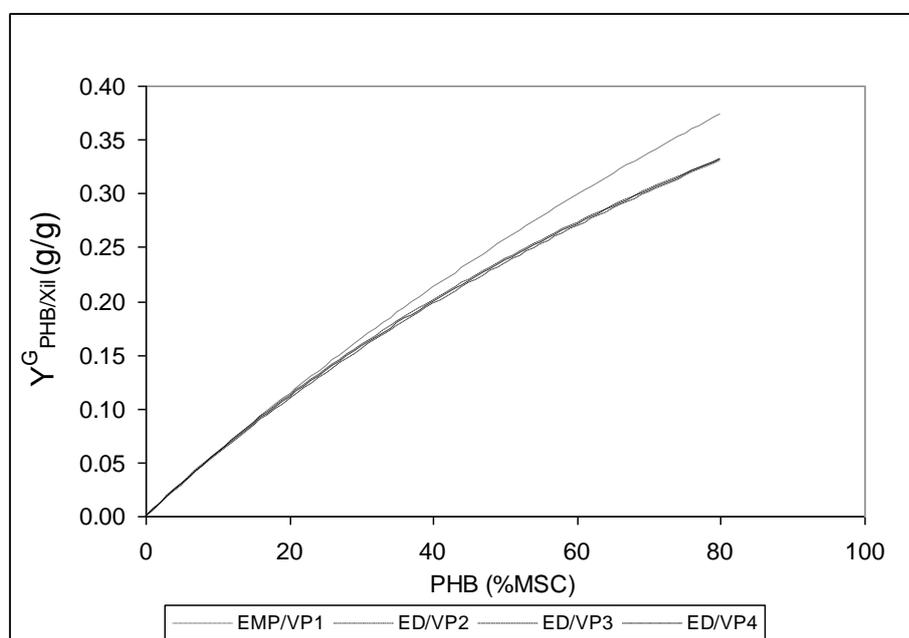


Figura 29 – Valores de $Y_{P(3HB)/Xil}^G$ (g/g) para diferentes teores de P(3HB) acumulado, considerando os desempenhos de crescimento celular e produção de P(3HB) em diferentes modos elementares. 1. $Y_{Xr/Xil} = 0,62$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,44$ g/g 2. $Y_{Xr/Xil} = 0,64$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g. 3. $Y_{Xr/Xil} = 0,61$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g 4. $Y_{Xr/Xil} = 0,63$ g/g e $Y_{P(3HB)/Xil} = 0,38$ g/g.

É interessante notar que em nenhuma das situações analisadas considerando em separado o crescimento celular e acúmulo de P(3HB) foi possível atingir o valor máximo de $Y_{P(3HB)/X_{II}}^G$ alcançado com o modo elementar que considerava o crescimento e produção de P(3HB) simultâneos (0,40 g/g). Esse resultado indica que o crescimento e acúmulo de P(3HB) simultâneos podem proporcionar uma distribuição de fluxos que permite uma maior eficiência na conversão da xilose em P(3HB) e sugerem que vale a pena analisar situações de produção como estas, ou seja, em que a produção de P(3HB) ocorre simultaneamente à multiplicação celular.

5.2 Produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar

Embora diferentes trabalhos têm se preocupado em analisar a utilização de pentoses para produção de PHA, poucos tem analisado a utilização de hidrolisados hemicelulósicos. Silva et al. (2004) analisaram a utilização de um hidrolisado lignocelulósico obtido a partir de bagaço de cana de açúcar com o método DHR (Dedini Hidrólise Rápida). Foi necessário submeter o hidrolisado a diferentes passos de destoxificação para torná-lo adequado para o crescimento e produção de P(3HB) por bactérias. A baixa concentração de carboidratos presentes no hidrolisado permitiu atingir uma concentração de biomassa seca total de 4,4 g/L tanto com *Burkholderia sacchari* IPT101, como com *Burkholderia cepacia* IPT048. O teor de P(3HB) atingiu cerca de 60% e 50%, correspondendo a produtividades volumétricas de 0,11 e 0,09 g/L.h, respectivamente para *B. sacchari* IPT101 e *B. cepacia* IPT048. Com o uso desse hidrolisado foi observado o fenômeno de repressão catabólica, isto é, na presença de glicose a xilose foi consumida lentamente.

Lopes (2010) avaliou o uso de um hidrolisado hemicelulósico (isto é, contendo essencialmente xilose em sua composição) de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de P(3HB). O hidrolisado foi concentrado três vezes, atingindo cerca de 55 g/L de xilose, e utilizado para produção de P(3HB) por *Burkholderia* sp. F24. A Figura 28 apresenta o perfil cinético de formação de biomassa seca total, residual e de P(3HB). Atingiu-se uma biomassa seca total de 25,8 g/L, contendo cerca de 44% de P(3HB), em um tempo de cultivo de 40 horas, correspondendo, portanto, a uma

produtividade volumétrica de 0,29 g/L.h. Esse é o maior valor reportado para produção de P(3HB) a partir de hidrolisados hemicelulósicos e mesmo para cultivos utilizando xilose. O fator de conversão global de xilose em P(3HB) foi de 0,21 g/g. Considerando que o acúmulo de P(3HB) correspondeu a 44% da biomassa seca total, que bactérias do gênero *Burkholderia* utilizam a via ED para o metabolismo de carboidratos e os dados apresentados na Tabela 27, podemos concluir que a bactéria converte xilose em P(3HB) com a máxima eficiência metabólica possível.

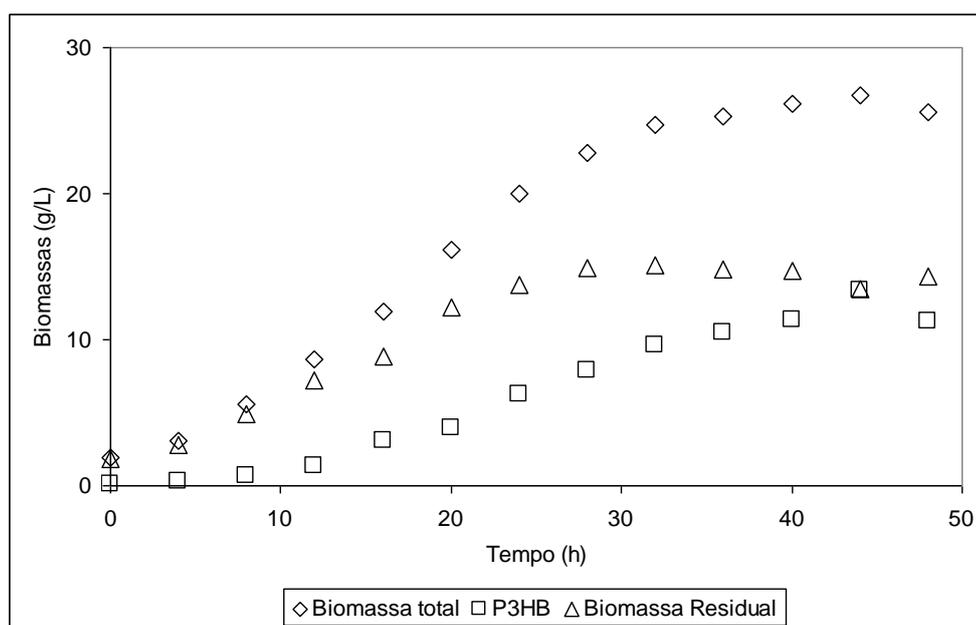


Figura 30 – Perfil cinético de crescimento celular e acúmulo de P(3HB) pela bactéria *Burkholderia* sp. F24 a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar (LOPES, 2010).

Neste trabalho, foi realizada uma tentativa de obter um cultivo com densidade celular maior que aquele realizado por Lopes (2010). Desta forma, um hidrolisado hemicelulósico foi preparado segundo o mesmo procedimento de Lopes (2010) e concentrado cinco vezes. Esperava-se dessa forma obter um hidrolisado contendo cerca de 90 g/L de xilose. Entretanto, após cerca de dois meses de estocagem em geladeira observou-se um precipitado intenso no hidrolisado e a análise posterior do hidrolisado revelou a presença de apenas cerca de 50 g/L de xilose. Ainda com esses problemas, o hidrolisado foi utilizado em experimento de produção de P(3HB) pela bactéria *Burkholderia* sp. F24. No início do cultivo foi utilizado um hidrolisado não concentrado e o hidrolisado concentrado foi alimentado ao longo do cultivo. Os resultados desse experimento estão apresentados na Figura 31. Foi atingida uma

concentração de biomassa seca total de 10,5 g/L, contendo cerca de 30% de P(3HB), correspondendo, portanto, a uma produtividade volumétrica de 0,13 g/L.h.

Assim, não foi possível neste experimento atingir valores de densidades celulares e, conseqüentemente, produtividades maiores que aqueles atingidos por Lopes (2010). Entretanto, como se verifica na Tabela 28, os dados ainda são interessantes, pois demonstram, que em um cultivo de batelada alimentada, no qual o hidrolisado foi alimentado gradativamente, foi possível obter valores de velocidades específicas de crescimento e produção de P(3HB) maiores que aqueles obtidos por Lopes (2010).

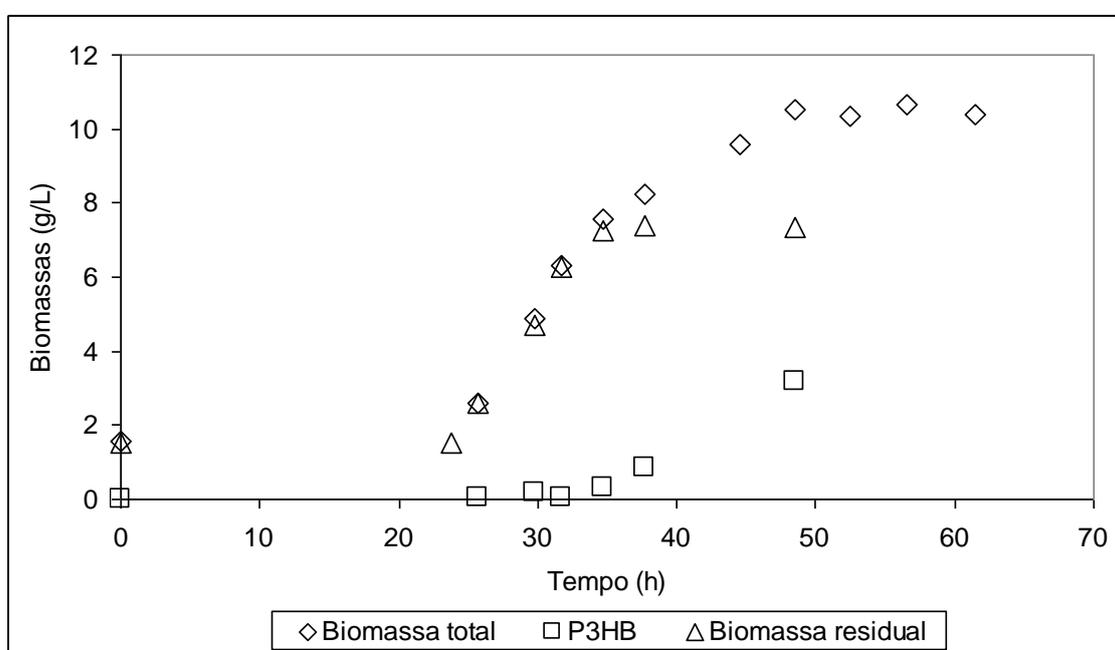


Figura 31 – Perfil cinético de crescimento celular e acúmulo de P(3HB) pela bactéria *Burkholderia* sp. F24 a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 28 - Comparação de parâmetros obtidos por LOPES (2010) e neste trabalho (RAICHER, 2011) na produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar por *Burkholderia* sp. F24.

Parâmetros	LOPES, 2010	Trabalho experimental
X _t (g/L)	25,8	10,5
X _r (g/L)	14,4	7,3
PHB (g/L)	11,4	3,2
PHB (%MSC)	44,0	30,5
$\mu_{X_{rmax}}$ (h ⁻¹)	0,12	0,17
q _{P(3HB)} (mg/g.h)	24,9	28,4
Y _{P(3HB)/X_{il}} (g/g)	0,21	ND
Tempo (h)	40,0	24,7
P _{P(3HB)} (g/L.h)	0,29	0,13

5.3 Projeções para produção P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar

Os dados experimentais obtidos até o momento com a produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar demonstram a necessidade de um trabalho sistemático e intensivo tanto para obtenção dos hidrolisados como para o estabelecimento do processo de produção.

Uma vez que este trabalho tem por objetivo avaliar economicamente a pertinência de se incorporar um processo de produção de P(3HB) a partir de hidrolisados hemicelulósicos em uma usina de açúcar e álcool, foram realizadas algumas projeções de melhoras em parâmetros do processo para se avaliar seu impacto no processo de produção. Para essas projeções admitiu-se que o processo consistirá em duas fases: (i) uma fase de multiplicação celular que ocorre a uma velocidade específica de crescimento (μ_{X_r}) máxima e constante até se atingir a concentração de biomassa residual final do processo e; (ii) uma fase de acúmulo de P(3HB) que ocorre com uma velocidade específica de formação de P(3HB) ($q_{P(3HB)}$).

O primeiro impacto avaliado foi o aumento no teor de P(3HB) acumulado (Tabela 29). Foram avaliados o aumento do teor de P(3HB) acumulado para valores correspondendo a 50, 60 ou 70% da biomassa seca total. Os demais parâmetros

considerados foram aqueles obtidos nos experimentos de Lopes (2010) e neste trabalho (RAICHER, 2011), ou seja, foi estimado o aumento no tempo de cultivo para aumentar o teor de P(3HB) acumulado. Considerando-se os valores de velocidades específicas de crescimento celular e de produção de P(3HB) de Lopes (2010), atingir-se-ia uma produtividade volumétrica de até 0,33 g/L.h com o aumento do teor de P(3HB) para 70%. Considerando os parâmetros estimados neste trabalho, o valor de produtividade volumétrica poderia atingir até 0,19 g/L.h. Nos experimentos realizados com *Burkholderia* sp. F24, Lopes (2010) atingiu teores de P(3HB) correspondendo a mais que 60% da biomassa seca total, mas não atingiu valores da ordem de 70%. Assim, será necessário avaliar o potencial dessa bactéria acumular teores elevados de P(3HB), ou então outra linhagem bacteriana poderá ser selecionada para se atingir melhoras no processo.

Tabela 29 - Projeções para melhoras no processo de produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico. Avaliação do impacto do aumento no teor de P(3HB) acumulado

Parâmetros	LOPES, 2010	Trabalho experimental	Impacto do aumento do teor de P(3HB) acumulado					
			50%	60%	70%	50%	60%	70%
Xt (g/L)	25,8	10,5	28,8	14,6	36,0	18,3	48,0	24,3
Xr (g/L)	14,4	7,3	14,4	7,3	14,4	7,3	14,4	7,3
PHB (g/L)	11,4	3,2	14,4	7,3	21,6	11,0	33,6	17,0
PHB (%MSC)	44,0	30,5	50,0	50,0	60,0	60,0	70,0	70,0
μ_{Xrmax} (h ⁻¹)	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17
q _{P(3HB)} (mg/g.h)	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4
Y _{P(3HB)/XII} (g/g)	0,21	ND	0,23	0,23	0,27	0,27	0,3	0,3
Tempo (h)	40,0	24,7	48,4	44,5	68,4	62,1	101,9	91,4
P _{P(3HB)} (g/L.h)	0,29	0,13	0,30	0,16	0,32	0,18	0,33	0,19

Outro impacto avaliado foi o aumento na biomassa residual. Esse objetivo pode ser atingido balanceando-se os nutrientes presentes no hidrolisado de tal forma a constituir um meio de cultura que permita atingir densidades celulares maiores. Foi avaliado o impacto do aumento da concentração de biomassa residual para valores da ordem de 20, 25 ou 30 g/L. Novamente, foram considerados os parâmetros de velocidades específicas de crescimento e produção de P(3HB) obtidos por Lopes (2010) ou ainda neste trabalho (RAICHER, 2011). Os resultados dessas projeções estão apresentados na Tabela 30. Foram analisadas três situações de forma independente, ou seja, acúmulo de P(3HB) correspondendo a 50, 60 ou 70% da biomassa seca total. Com o aumento da densidade celular para

valores da ordem de 30 g/L seria possível atingir produtividades volumétricas da ordem de 0,55-0,65 g/L.h.

A Tabela 31 apresenta projeções considerando um aumento nas velocidades específicas de crescimento e acúmulo de P(3HB). Duas estratégias podem proporcionar aumento nessas velocidades: (i) a utilização de hidrolisados que apresentem um caráter menos tóxico, embora deva ser avaliado com precisão o quanto o hidrolisado hemicelulósico utilizado neste trabalho tem de fato apresentado alguma toxicidade, (ii) através de trabalhos de engenharia evolutiva para selecionar bactérias que utilizam mais eficientemente a xilose e apresentem, portanto, velocidades específicas maiores de conversão dessa fonte de carbono em células ou P(3HB).

Tabela 30 -Projeções para melhoras no processo de produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico. Avaliação do impacto do aumento da densidade celular

Parâmetros	LOPES, 2010	Trab. exp.	Impacto do aumento da densidade celular (50% PHB)					
			Xr 20 g/L		Xr 25 g/L		Xr 30 g/L	
Xt (g/L)	25,8	10,5	40,0	40,0	50,0	50,0	60,0	60,0
Xr (g/L)	14,4	7,3	20,0	20,0	25,0	25,0	30,0	30,0
PHB (g/L)	11,4	3,2	20,0	20,0	25,0	25,0	30,0	30,0
PHB (%MSC)	44,0	30,5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
μ_{Xrmax} (h ⁻¹)	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17
q _{P(3HB)} (mg/g.h)	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4
Y _{P(3HB)/xil} (g/g)	0,21	ND	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Tempo (h)	40,0	24,7	60,0	60,2	66,5	62,6	71,1	64,5
P _{P(3HB)} (g/L.h)	0,29	0,13	0,33	0,33	0,38	0,40	0,42	0,47

Parâmetros	LOPES, 2010	Trab. Exp.	Impacto do aumento da densidade celular (60% PHB)					
			Xr 20 g/L		Xr 25 g/L		Xr 30 g/L	
Xt (g/L)	25,8	10,5	50,0	50,0	62,5	62,5	75,0	75,0
Xr (g/L)	14,4	7,3	20,0	20,0	25,0	25,0	30,0	30,0
PHB (g/L)	11,4	3,2	30,0	30,0	37,5	37,5	45,0	45,0
PHB (%MSC)	44,0	30,5	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
μ_{Xrmax} (h ⁻¹)	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17
q _{P(3HB)} (mg/g.h)	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4
Y _{P(3HB)/xil} (g/g)	0,21	ND	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Tempo (h)	40,0	24,7	80,1	77,8	86,6	80,3	91,2	82,1
P _{P(3HB)} (g/L.h)	0,29	0,13	0,37	0,39	0,43	0,47	0,49	0,55

Parâmetros	LOPES, 2010	Trab. exp.	Impacto do aumento da densidade celular (70% PHB)					
			Xr 20 g/L		Xr 25 g/L		Xr 30 g/L	
Xt (g/L)	25,8	10,5	66,7	66,7	83,3	83,3	100,0	100,0
Xr (g/L)	14,4	7,3	20,0	20,0	25,0	25,0	30,0	30,0
PHB (g/L)	11,4	3,2	46,7	46,7	58,3	58,3	70,0	70,0
PHB (%MSC)	44,0	30,5	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
μ_{Xrmax} (h ⁻¹)	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17	0,12	0,17
q _{P(3HB)} (mg/g.h)	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4	24,9	28,4
Y _{P(3HB)/xil} (g/g)	0,21	ND	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Tempo (h)	40,0	24,7	113,6	107,2	120,1	109,6	124,6	111,4
P _{P(3HB)} (g/L.h)	0,29	0,13	0,41	0,44	0,49	0,53	0,56	0,63

Atingindo-se concentrações de biomassa residual da ordem de 30 g/L e teores de P(3HB) de 60-70%, caso as velocidades específicas de crescimento

celular e de acúmulo de P(3HB) alcançarem valores de $0,25 \text{ h}^{-1}$ e 50 mg/g.h , respectivamente, produtividades volumétricas da ordem de $1,0\text{-}1,1 \text{ g/L.h}$ poderiam ser atingidas (Tabela 31).

A seguir será apresentado um dimensionamento do processo de produção de P(3HB) considerando parâmetros reais e projetos e em seguida será realizada uma análise econômica desses processos. Os resultados da análise econômica deverão ser norteadores do trabalho tecnológico a ser desenvolvido.

Tabela 31 - Projeções para melhoras no processo de produção de P(3HB) a partir de hidrolisado hemicelulósico. Avaliação do impacto do aumento das velocidades específicas de crescimento celular e de produção de P(3HB)

Parâmetros	Lopes, 2010	Trabalho experimental	Impacto do aumento das velocidades específicas					
			50%	60%	70%	80%	90%	100%
Xt (g/L)	25,8	10,5	40,0	60,0	50,0	75,0	66,7	100,0
Xr (g/L)	14,4	7,3	20,0	30,0	20,0	30,0	20,0	30,0
PHB (g/L)	11,4	3,2	20,0	30,0	30,0	45,0	46,7	70,0
PHB (%MSC)	44,0	30,5	50,0	50,0	60,0	60,0	70,0	70,0
μ_{Xrmax} (h^{-1})	0,12	0,17	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$q_{P(3HB)}$ (mg/g.h)	24,9	28,4	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
$Y_{P(3HB)/Xil}$ (g/g)	0,21	ND	0,23	0,23	0,27	0,27	0,30	0,30
Tempo (h)	40,0	24,7	34,8	36,4	44,8	46,4	61,4	63,0
$P_{P(3HB)}$ (g/L.h)	0,29	0,13	0,58	0,83	0,67	0,97	0,76	1,11

5.4 Capacidade de Produção

5.4.1 Definição da usina padrão

A definição de uma usina padrão de álcool e açúcar no presente estudo considera, portanto, as seguintes hipóteses:

- Capacidade de Moagem: 500 toneladas de cana por hora, 2,16 milhões de toneladas por safra (com a duração de 180 dias);
- 50% da produção de caldo primário são dirigidas à produção de açúcar e 50% para a produção de etanol (hidratado e anidro);
- A usina padrão considerada produzirá álcool hidratado e anidro em uma destilaria anexa;
- Haverá cogeração para uso próprio da usina, através de queima de bagaço e de restos agrícolas.

- Os equipamentos utilizados corresponderão em média, à maioria dos equipamentos utilizados nas usinas (caldeiras e turbo – geradores de pressão nominal de 90 ou 60 Kgf/cm²). Os turbo geradores são acionados eletricamente, consumindo a própria energia elétrica gerada pela passagem do vapor a alta pressão.
- O valor do excedente médio de bagaço em cada usina é de 10,9% dos colmos moídos e uma umidade do bagaço de 50%, sendo 47% de fibras.

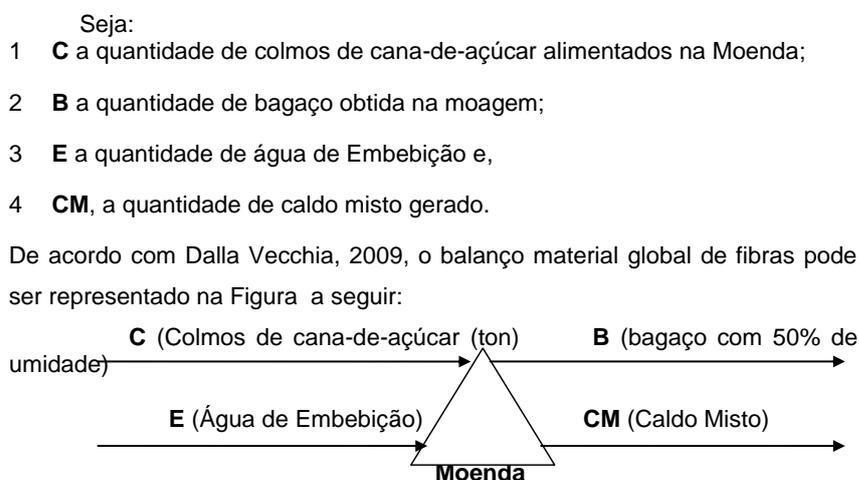
Tabela 32 - Definição usina padrão

Usina padrão de álcool e açúcar				
	MACEDO (2008)	DIAS (2010)	Autores variados	USINA PADRÃO
qtde de usinas considerada (unidade)	44		n.a.	
qtde da cana moída por hora (ton/hora)		500	n.a.	500
qtde da cana moída por ano pelas usinas consideradas (ton/ano)	100.000.000		n.a.	
qtde de horas de operação por dia		24	n.a.	24
qtde de dias de operação por ano		180	n.a.	180
			n.a.	
usina padrão	1	1	n.a.	1
qtde de toneladas de cana moída por ano	2.272.727	2.160.000	n.a.	2.160.000
% da cana para produzir açúcar	50%		n.a.	50%
% da cana para produzir álcool hidratado e anidro em destilaria anexa	50%		n.a.	50%
Caldeiras	22 bar	90 bar	n.a.	90 bar
Bagaço utilizado para cogeração de uso próprio	92%	0,9386	n.a.	89,10%
Excedente de bagaço	8%	0,0614	n.a.	10,90%
Cogeração				
Folhas e pontas é utilizada para cogeração de vapor e energia	n.a.	50%	n.a.	50%
Excedente de bagaço utilizado para co gerar energia	n.a.	toda	n.a.	n.a.
MWh produzidos além da necessidade da usina	n.a.	comercializado	n.a.	n.a.
Excedente de bagaço adicional disponível por inclusão de folhas e pontas	n.a.	n.a.	n.a.	1,98%
Etanol de segunda geração				
Pré-tratamento do bagaço visa obter celulose	n.a.	n.a.	100,00%	100%
Hemilcellulose e lignina são descartadas quando produzir etanol da segunda geração	n.a.	n.a.	100,00%	100%
Existe processo permitindo o fracionamento dos líquidos, separando a xilose	n.a.	n.a.	100,00%	100%
Produção de PHB				
Produção de PHB a partir de xilose disponível, anteriormente descartada.	n.a.	n.a.	n.a.	Objeto desta tese

5.4.2 Quantidade e composição do bagaço

Cortez, Lora e Gómez (2008) confirmam no seu estudo de caso da caracterização da biomassa que a quantidade de bagaço obtido nas usinas é de aproximadamente 24% - 30% do peso inicial da cana-de-açúcar.

Considerou-se o teor de bagaço na cana de 27%, seguindo um balanço de massa feito por Dalla Vecchia² (figura 32).



Ou seja:

$$(C) (T_{\text{Fibra Cana}}) + (E) (T_{\text{Fibra AE}}) = (B) (T_{\text{Fibra Bagaço}}) + (CM) (T_{\text{Fibra Caldo Misto}})$$

$$\text{Portanto: } \frac{(B)}{(C)} = 27\%$$

Isto é, o teor de bagaço nos colmos de cana alimentados à Moenda é de 27%.

Figura 32 – Balanço de material

O bagaço é composto por aproximadamente 50% de celulose, 30% de hemicelulose e o restante de lignina, conforme mostra Guimarães et al. (2009) nas tabelas a seguir:

Tabela 33 - Composição química do bagaço de cana.

Composição do bagaço		Min	Max
Celulose	% massa	32	55
Hemicelulose	% massa	27	32
Lignina Klason	% massa	19	25

(FONTE: GUIMARÃES et al., 2009)

² Comunicação pessoal com Eng^o Tércio Dalla Vecchia, Diretor e Proprietário da **Reunion Engenharia S/C Ltda** em: 08 abr. 2009.

Tabela 34 - Composição química do bagaço de cana, encontrada por Guimarães et al. (2009) em % massa.

<i>Composição do bagaço</i>	% massa	Desvio %
Umidade	9.21	±0.01
Cinzas	2.75	±0.19
Holocelulose	71.39	±0.60
Celulose	54.87	±0.53
Hemicelulose	16.52	±0.56
Lignina Klason	23.33	±0.02

(FONTE: GUIMARÃES et al., 2009)

A celulose é a fração mais indicada para produção de etanol de segunda geração. As outras frações poderiam teoricamente ser separadas e utilizadas para outras aplicações no conceito de biorefinaria.

5.4.3 Excedente de bagaço

Segundo CONAB, o excedente de bagaço chega em média a 10,9% do volume total gerado, número crescendo a todo ano com o aumento da eficiência energética da usina. Utilizando resíduos agrícolas para a caldeira, também libera um volume adicional de bagaço para ser processado de outra forma sem que haja necessidade de suplementação de outras formas de energia na usina. Desta forma, assumimos que há um volume de 45 kg de bagaço excedente disponível para cada mil toneladas de cana processada.

Tabela 35 - Demonstrativo de cálculo para o excedente de bagaço disponível para extração de xilose na usina padrão no cenário de cogeração de pontas e folhas.

<i>Dados</i>	DIAS (2010)
usina padrão	1
toneladas de cana por hora	500
horas por ano	4320
teor de umidade do bagaço	50%
teor de sólidos no bagaço	50%
teor de bagaço / tonelada de cana	27%
% de folha e pontas é utilizada para co-geração de vapor e energia	50%
excedente de bagaço em kg / tonelada de cana DIAS	16,6
excedente de bagaço em kg / tonelada de cana CONAB	10,9%
geração de energia, queimando surplus bagaço + boiler 90 bar (kWh/tonelada de cana)	68,2
geração de energia, queimando surplus bagaço + boiler 90 bar (kWh/tonelada de cana) + acionamento elétrica da moenda	73,7
geração de energia, queimando surplus bagaço + boiler 90 bar (kWh/tonelada de cana) + acionamento elétrica da moenda + queima de 50% de pontas e folhas	154,9
<i>Cálculos</i>	
toneladas de cana por ano	2.160.000
toneladas de bagaço na usina padrão	583.200
excedente de bagaço utilizado por DIAS	6,15%
kWh gerado com caldeira de 90 bar/ kg de bagaço	4,11
Delta kWh / tonelada de cana, adicionando acionamento elétrica e queima de resíduos	86,70
Kg de bagaço requerido para gerar 86,70 kWh	21,10
excedente de bagaço em kg / tonelada de cana, no melhor cenário DIAS	37,70
excedente de bagaço em kg / tonelada de cana, no melhor cenário DIAS com excedente CONAB	50,53
Excedente de bagaço disponível para extrair xilose (kg/tonelada de cana)	45,00

(FONTE: baseado no DIAS et al., 2010)

5.4.4 Disponibilidade de xilose e capacidade da planta

Para a elaboração dos cenários do tamanho ideal de produção de PHB, definiu-se primeiramente a quantidade de xilose disponível em uma usina padrão, com base em alguns dados encontrados na literatura de taxa de conversão de PHB a base de xilose e quantidade de xilose contido no bagaço explodido. Segundo Pessoa Jr.; Mancilha e Sato (1997), o bagaço contém aproximadamente 25,2% de xilose, do qual 74% de fato podem ser disponibilizados como matéria prima, resultando em 18,65% de teor de xilose. Raicher (2009) encontrou um parâmetro similar de 17,3% de xilose. Finguerut (2007) definiu uma quantidade maior de xilose obtido por via de hidrólise enzimática.

O primeiro cenário será baseado na conversão de toda a xilose disponível no excedente de bagaço em uma usina padrão, utilizando 50% de folhas e pontas para cogeração.

Como indica Choi e Lee (1997), há um tamanho mínimo de uma unidade de produção de PHB para conseguir diluir o custo fixo. No caso da produção de PHB com base em várias fontes de carbono encontrou um tamanho mínimo de 15.000 mil toneladas por ano. Verificamos como se comporta uma produção de PHB com base em xilose nesta quantidade, que corresponde à utilização de toda a xilose disponível no bagaço de uma usina padrão recebendo pré-tratamento de hidrólise além da explosão a vapor. Considerando que a usina deve trazer de fora da usina alguma matéria para alimentar as caldeiras neste cenário, supomos que um incremento do pré-tratamento para disponibilizar maiores quantidades de celulose e hemicelulose poderá ser realista para este cenário.

Como a xilose é um material abundante, podemos também seguir a proposta de Carolan, Joshi e Dale, (2007) cujo artigo fala em centros regionais de pré-processamento de biomassa para transportar até uma produção centralizada somente aquilo que será utilizado no processo e não limitar a unidade produtiva pela xilose disponível no bagaço de uma usina padrão somente. A Braskem com o seu polietileno verde definiu que uma unidade deve ser muito grande para ser rentável. Esta fábrica tem uma capacidade produtiva de 200.000 toneladas. Para o último cenário, fizemos uma otimização de utilização da capacidade fabril instalada, objetivando um custo fixo mínimo por tonelada produzida, limitada pela plena utilização da seção *downstream* e assim chegando a uma capacidade produtiva de 35 mil toneladas/ano.

Uma análise de sensibilidade mostrou com qual taxa de conversão a planta atingiria a sua capacidade de produção máxima para cada cenário. A capacidade produtiva de 2.000 ton/ano foi definida, baseada no teor de xilose de 17,3% e uma taxa de conversão de 26%. É o cenário com o menor custo de pré-tratamento do bagaço. Por se tratar do excedente de bagaço de uma única usina, optamos por um cenário mais conservador em termos de investimento inicial.

Para o cenário de 15.000 toneladas, uma usina deverá pré-tratar todo o seu bagaço. Saímos do pressuposto que este cenário somente teria alguma possibilidade na hipótese de geração de etanol de segunda geração. Neste cenário aumenta a probabilidade do usineiro optar por um pré-tratamento mais avançado para obter uma quantidade maior de celulose. Desta forma, mantendo a taxa de conversão em 26%, uma unidade de 15.000 toneladas poderá ser alimentada de xilose.

A demonstração de cálculo a seguir para ambos os cenários é composto por um cálculo da capacidade da planta, seguida por uma análise de sensibilidade quanto à taxa de conversão de xilose para PHB. Os valores destacadas com a cor laranja são obtidos por uma produtividade de 26%. Os demais valores na tabela de sensibilidade são obtidos ao substituir no primeiro cálculo, o percentual de 26% pelo percentual da taxa que deseja calcular.

Tabela 36 - Análise de sensibilidade para capacidade de planta de PHB de 2.000 toneladas / ano.

Dados	RAICHER (2009)	PESSOA JR. (1997)	FINGUERUT (2007)
usina padrão	1	1	1
toneladas de cana por hora	500	500	500
horas por ano	4320	4320	4320
teor de umidade do bagaço	50%	50%	50%
teor de sólidos no bagaço	50%	50%	
teor de xilose (base seca com explosão a vapor de alta pressão)	17,3%	18,6%	
kg hemicelulose por tonelada de bagaço com 50% de umidade			135
kg bagaço excedente / tonelada de cana utilizando queima de resíduos agrícolas	45	45	45
de folha e pontas é utilizada para co-geração de vapor e energia	50%	50%	50%
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor para obter celulose	100%		
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor e hidrólise ácida para obter celulose		100%	
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor e hidrólise enzimática para obter celulose			100%
necessidade de kg hemicelulose para produzir um quilo de xilose, quando pretratado com hidrólise enzimática			1,136
xilose seria descartada e foi separada do caldo	100%	100%	100%
Taxa de conversão: 4kg xilose para produzir 1 kg de PHB	26%	26%	26%
Taxa de recuperação no processo downstream	90%	90%	90%
Cenário 1: bagaço excedente de uma usina padrão			
toneladas de cana por ano	2.160.000	2.160.000	2.160.000
toneladas de excedente de bagaço na usina padrão	97.200	97.200	97.200
toneladas de hemicelulose na usina padrão			13.122
toneladas de xilose por ano, base seca	8.408	9.040	11.551
toneladas de PHB produzido na fermentação	2.186	2.350	3.003
Capacidade da planta de PHB (toneladas/ano)	1.967	2.115	2.703

Sensibilidade: taxa de conversão	RAICHER (2009)	PESSOA JR. (1997)	FINGUERUT (2007)
18%	1.362	1.464	1.871
20%	1.513	1.627	2.079
22%	1.665	1.790	2.287
24%	1.816	1.953	2.495
26%	1.967	2.115	2.703
28%	2.119	2.278	2.911
30%	2.270	2.441	3.119
32%	2.421	2.603	3.327
34%	2.573	2.766	3.535

Capacidade produtiva de 2.000 toneladas, com 5% de margem

Tabela 37 - Análise de sensibilidade para capacidade de planta de PHB de 15.000 toneladas / ano.

Dados	RAICHER (2009)	PESSOA JR. (1997)	FINGUERUT (2007)
usina padrão	1	1	1
toneladas de cana por hora	500	500	500
horas por ano	4320	4320	4320
teor de umidade do bagaço	50%	50%	50%
teor de sólidos no bagaço	50%	50%	
teor de xilose (base seca com explosão a vapor de alta pressão)	17,3%	18,6%	
kg hemicelulose por tonelada de bagaço com 50% de umidade			135
teor de bagaço / tonelada de cana	27%	27%	27%
de folha e pontas é utilizada para co-geração de vapor e energia	50%	50%	50%
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor para obter celulose	100%		
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor e hidrólise ácida para obter celulose		100%	
bagaço é pré-tratado com explosão a vapor e hidrólise enzimática para obter celulose			100%
necessidade de kg hemicelulose para produzir um quilo de xilose, quando pretratado com hidrólise enzimática			1,136
xilose seria descartada e foi separada do caldo	100%	100%	100%
Taxa de conversão: 4kg xilose para produzir 1 kg de PHB	26%	26%	26%
Taxa de recuperação no processo downstream	90%	90%	90%
Cenário 2: bagaço de uma usina padrão			
toneladas de cana por ano	2.160.000	2.160.000	2.160.000
toneladas de de bagaço na usina padrão	583.200	583.200	583.200
toneladas de hemicelulose na usina padrão			78.732
toneladas de xilose por ano, base seca	50.447	54.238	69.306
toneladas de PHB produzido na fermentação	13.116	14.102	18.020
Capacidade da planta de PHB (toneladas/ano)	11.805	12.692	16.218

Sensibilidade: taxa de conversão	RAICHER (2009)	PESSOA JR. (1997)	FINGUERUT (2007)
18%	8.172	8.786	11.228
20%	9.080	9.763	12.475
22%	9.980	10.739	13.723
24%	10.897	11.715	14.970
26%	11.805	12.692	16.218
28%	12.713	13.668	17.465
30%	13.621	14.644	18.713
32%	14.529	15.620	19.960
34%	15.437	16.597	21.208

Capacidade produtiva de 15.000 toneladas, com 5% de margem

5.5 Modelagem e simulação do processo de produção

O processo produtivo de P(3HB) consiste de duas seções principais, com oito operações unitárias no total (Figura 33). A preparação de inóculo (*seed fermentation*) foi simulada aparte e consiste em 0,89% de biomassa suspensa em água, alimentando o processo de P(3HB) na entrada S-104 do fluxograma abaixo. O processo é alimentado por uma matéria prima composta de 91,15% de água e 8,85% de xilose, a temperatura ambiente. O tempo de permanência no reator é de 72 horas, resultando em uma produtividade de 0,28 g/L.h.

Após a inoculação do biorreator (FR-101), a produção de biomassa residual e de PHB ocorrem segundo a equação estequiométrica anteriormente mostrada. Após a produção, o mosto resultante é coletado num tanque de estocagem (V-101). Desse tanque, as células são separadas através de centrifugação (DS-101) e coletada num tanque de espera (V-102). Nesse tanque, 1% w/v de surfactante é adicionado à biomassa e misturado a 25 °C durante 1 hora de tempo médio de residência. Esse tratamento é seguido de uma digestão com hipoclorito de maneira contínua (MX-101). O P(3HB) é então separado da solução aquosa contendo materiais diferentes de P(3HB) por centrifugação (DS-102). Os grânulos de P(3HB) são lavados com água (V-103 e DS-103) e finalmente secados no *spray-dryer* (SDR-101).

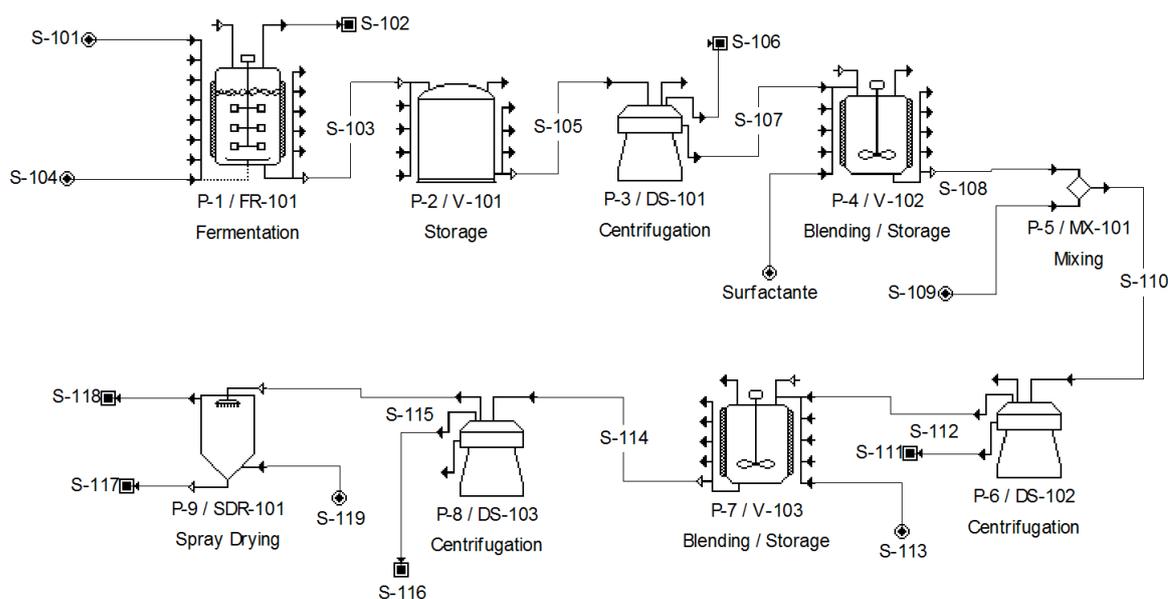


Figura 33 – Fluxograma do processo de produção, separação e purificação de P(3HB) a partir de Xilose feito em SuperPRO.

5.6 Análise setorial e benchmarking

5.6.1 Índices

Ao observar os indicadores econômicos publicados dos primeiros três setores mencionados (veja tabela 38) as similaridades entre os setores de fabricação de Álcool e de Açúcar chamam atenção, bem como a disparidade com o setor de fabricação de resinas e elastômeros:

- A **estrutura de capitais** mostra qual a estratégia utilizada pela empresa para captação de recursos e alguns de seus direcionamentos. Em uma visão isolada desse grupo, de modo geral, quanto maior, pior. É nítido o elevado grau de endividamento do setor de açúcar e álcool (“AA”) frente ao mercado geral e ao mercado de resinas e elastômeros (“RE”). A alavancagem dos recursos próprios do setor AA é alta. Por outro lado, o nível de obsolescência do imobilizado é baixo, o que indica um parque industrial moderno. O setor RE possui um parque industrial mais obsoleto, principalmente no Estado de São Paulo, o que sinaliza a necessidade de investimentos no futuro próximo se quiser manter a capacidade produtiva.

- A **capacidade de pagamento de dívidas** do setor RE é muito maior que no AA. Em uma visão isolada desse grupo e índices, de modo geral, quanto maior, melhor a liquidez. A liquidez imediata é um índice derivado da liquidez corrente e mostra a capacidade de pagamento de dívidas no curto prazo, considerando a hipótese de que todo o Passivo Circulante da empresa vencer no primeiro dia útil seguinte à data de encerramento do balanço. Este índice é tipicamente mais baixo na indústria que nas empresas de serviço, o que puxa a média geral para cima, já que os investimentos em capital e estoque costumam ser muito baixos neste setor de serviços. Caso houver um declínio no preço ou safras ruins nos próximos anos, a liquidez pode se tornar uma preocupação do setor AA.

- Nos aspectos do **capital de giro** da empresa através do ciclo financeiro é fácil observar que há uma grande disparidade nos prazos de recebimento, pagamento e estoque quando comparado os setores AA e RE.

- A gestão de caixa das duas atividades, por consequência, deve ser feita de forma distinta. Os índices de Ebitda – *“Earning Before Interests, Taxes, Depreciation and Amortization”*, tem como principal finalidade mostrar se a empresa teve lucro com o desenvolvimento de sua atividade antes de serem consideradas as despesas financeiras, impostos, depreciações e amortizações. Mostra a capacidade da empresa em gerar resultados comparativamente à

Receita Líquida de Vendas. Quanto maior o Ebitda, melhor será sua capacidade de pagar o custo dos recursos onerosos.

- Os índices de **rentabilidade** refletem as taxas de retornos obtidas pela empresa sob diversos aspectos. De modo geral, quanto maior, melhor. O Giro do Ativo mostra quanto cada R\$ 1,00 de ativos produziu de receita. Esse índice, em complemento com o índice “Margem Líquida” (obtido quando é dividido o resultado líquido do exercício pelo resultado líquido das vendas), permite analisar a característica do resultado da empresa (margem x giro). A evolução nominal das vendas mostra a variação nominal da Receita Líquida ocorrida de um ano para outro. O ano de referência dos dados na tabela 38 (2009) foi um ano muito acima da média de mercado para ambos os setores em termos de crescimento da receita, mas corroeou as margens no setor RE. No AA, as margens foram altas. Vale lembrar que neste ano ocorreu a retomada econômica após a crise mundial e que uma série histórica deve dar maiores informações sobre as informações em uma linha de tempo.

Tabela 38 - Indicadores setoriais de competitividade

Data do(s) balanços: 31.12.2009

	SETOR CNAE 2031 : FABRICACAO DE RESINAS TERMOPLASTICAS		SETOR CNAE 1071 : FABRICACAO DE ACUCAR EM BRUTO		SETOR CNAE 1931 : FABRICACAO DE ALCOOL		BRASIL TODOS OS SEGMENTOS, POR PORTE DA EMPRESA.		
	SP	BRASIL	SP	BRASIL	SP	BRASIL	PEQUENA	MEDIA	GRANDE
ESTRUTURA DE CAPITAIS									
NIVEL DE ENDIVIDAMENTO	137%	153%	490%	387%	232%	253%	146%	158%	125%
ENDIVIDAMENTO DE CURTO PRAZO	36%	42%	48%	46%	40%	39%	50%	58%	47%
ENDIVIDAMENTO ONEROSO/ENDIVIDAMENTO	79%	74%	72%	66%	64%	49%	34%	37%	43%
ENDIVIDAMENTO ONEROSO/PL	109%	114%	355%	259%	150%	126%	50%	59%	54%
ENDIVIDAMENTO ONEROSO CP/AC	28%	42%	127%	104%	98%	61%	18%	25%	29%
NIVEL DE DESCONTO DUPLICATAS	0%	0%	1%	0%	2%	0%	4%	3%	1%
IMOBILIZACAO DO PL	118%	152%	335%	271%	220%	217%	101%	104%	122%
OBSOLESCENCIA DO IMOBILIZADO	47%	30%	20%	21%	16%	20%	29%	31%	33%
CAPACIDADE DE PAGTO DE DIVIDAS									
LIQUIDEZ GERAL	0,86	0,65	0,52	0,55	0,48	0,53	0,98	0,96	0,81
LIQUIDEZ CORRENTE	1,89	1,16	0,6	0,66	0,56	0,69	1,62	1,37	1,11
LIQUIDEZ SECA	1,53	0,9	0,45	0,49	0,41	0,5	1,18	0,98	0,85
LIQUIDEZ IMEDIATA	0,87	0,35	0,09	0,09	0,09	0,08	0,21	0,18	0,21
ATIVIDADE(PRAZOS MEDIOS)									
PRAZO MEDIO RECEBIMENTO DE VENDAS	31	36	17	18	18	18	50	53	43
PRAZO MEDIO RENOVACAO ESTOQUES	39	39	11927	3268	847	554	74	68	58
PRAZO MEDIO PGTO COMPRAS	56	68	9788	3432	1612	1059	78	75	114
CICLO FINANCEIRO(ATIVIDADE)	14	7	2156	145	747	485	46	46	13
RENTABILIDADE									
RENTABILIDADE PATRIMONIAL	12%	11%	58%	34%	32%	24%	18%	10%	14%
RENTABILIDADE DO ATIVO	5%	4%	9%	7%	9%	6%	7%	4%	6%
GIRO DO ATIVO(VEZES)	0,94	0,8	0,47	0,46	0,32	0,39	1,02	1,14	0,65
MARGEM LIQUIDA	5%	5%	20%	15%	29%	17%	7%	3%	10%
EVOLUCAO NOMINAL VENDAS	17%	18%	39%	32%	36%	26%	2%	4%	4%
GESTAO DO CAPITAL DE GIRO									
GIR/FATURAMENTO LIQUIDO	4%	4%	20%	17%	13%	9%	3%	3%	9%
MARGEM EBITDA	7%	6%	15%	15%	2%	6%	11%	6%	13%
COBERTURA DE DIVIDAS (EM MESES)	125	163	146	140	1257	357	69	104	80
DESPESA FINANCEIRA / EBITDA	114%	123%	295%	255%	1468%	336%	46%	87%	65%
DIVIDA BANCARIA EM DIAS FATURAMENTO	53	68	250	215	191	120	36	44	51
PRAZO MEDIO DE RECEBIMENTOS	81	93	110	113	113	117	134	130	104
PRAZO MEDIO DE PAGAMENTOS	37	53	55	70	115	127	62	64	74
CICLO FINANCEIRO (CAPITAL DE GIRO)	44	39	54	42	1	9	72	66	29

(FONTE: baseado nos dados da FIESP, 2011)

5.6.2 Possíveis investidores

É preciso atentar-se também para o tamanho da operação de uma usina e as opções que o usineiro tem para aumentar o lucro. Pela alavancagem atual, um investimento adicional em novas tecnologias ou instalações talvez não tenha a sua preferência imediata. Pode-se priorizar o investimento na eficiência da usina, em melhoramento genético da planta para obter melhor rendimento ou na eficiência das utilidades para sobrar mais energia para colocar na rede elétrica. Posteriormente, sim, um investimento em outro processo produtivo para obter álcool de segunda geração parece viável. Neste caso, a xilose poderá ser obtida da sobra de processo, a um custo incremental desprezível.

Outro fator a ser considerado baseado nos indicadores acima, é que o mercado de resinas se comporta diferente comparado com a usina: são outros clientes, outros

prazos, fluxo de caixa diferente etc. Em resumo: o modelo de negócios para uma gestão de resultado efetiva é diferente. Como consequência, deve se considerar uma operação *over the fence* (do outro lado da cerca): integrada a usina fisicamente em termos de matéria prima e utilidades, mas separada em termos de gestão – e com lucratividade da empresa mais parecida com uma empresa do setor de resinas do que com uma usina.

Ainda, o setor de resinas com a sua necessidade de renovação do parque industrial, poderá ser um parceiro ideal para investir junto com a usina e depois assumir a gestão da unidade de PHB.

5.7 Preço e receita

Para calcular o preço médio teórico, o volume obtido no cálculo do potencial máximo de substituição técnica para cada produto foi multiplicado por seu preço de mercado. Foi verificado se o tamanho potencial do mercado justifica esta abordagem e analisou-se a receita para os diferentes cenários de capacidade produtiva

5.7.1 Preço prêmio para o início de ciclo de vida

No caso de biopolímeros em geral, trata-se de um produto ainda no início do seu ciclo de vida. De acordo com Brondi (2011)³ da PHB Industrial S/A, atualmente a PHB Industrial não está comercializando o *Biocycle*, em função da sua escala de produção restrita, uma vez que opera em uma planta piloto. No entanto, disponibilizou duas referências dos preços que vêm sendo praticados/informados por outros produtores de biopolímeros. A *Ecoflex* da BASF é um polímero biodegradável com propriedades similares ao polietileno de baixa densidade e é comercializado a EUR 4,00/kg, sem impostos. Aplicando o câmbio de R\$ 2,28, chega-se a um preço de mercado de R\$ 9,12 / kg ou de R\$ 13,40/kg com impostos.

³ Comunicação pessoal com Eng^o Eduardo Brondi, da **PHB Industrial S/A** em 20 abr. 2011.

A Telles (Metabolix) comercializa o PHA a USD 5,00 - 6,25/kg. Com o câmbio de R\$ 1,68, chega-se a um preço de mercado de R\$ 8,40 – 10,50/kg ou R\$ 12,93 – 15,42/kg, com impostos.

Reitera-se que as propriedades do PHB não são apropriadas para as aplicações que demandam um PHA mais flexível, portanto seria razoável adotar-se um preço prêmio na faixa inicial dos produtos encontrados no mercado. Com base nos três preços obtidos da concorrência (BASF, Telles), foi estipulado R\$ 9,00/kg como um preço prêmio, sem impostos, para a comercialização de PHB.

5.7.2 Preço no mercado maduro

Uma planta industrial com uma vida útil de mais de vinte anos, não pode ter o seu cálculo de viabilidade baseado no preço cobrado por um produto no início do seu ciclo de vida. É primordial obter-se uma referência de preço na maturidade do produto. O mercado maduro de referência escolhido foi o mercado de polímeros a base de petróleo.

O preço médio encontrado no mercado tradicional é de R\$ 4,39 por Kg de plástico. Este é o preço a vista, sem os impostos IPI, ICMS, PIS e COFINS.

Tabela 39 - Preço médio de mercado, aplicando as proporcionalidades do Shen, Haufe e Patel (2010)

	PEBD	PEAD	PP	PVC	OS	PET	PUR	ABS	PMMA	ACR	Total
R\$/Kg	4,72	4,00	4,60	3,60	4,37	6,00	-	8,70	-		6,01
Volume de substituição	7.420	6.140	4.490	3.528	3.221	3.090	1.229	746	70	120	30.053
% Volume	24,69%	20,43%	14,94%	11,74%	10,72%	10,28%	4,09%	2,48%	0,23%	0,40%	100,00%
Preço médio ponderado	1,17	0,82	0,69	0,42	0,47	0,62	-	0,22	-	0,02	4,39

Pradella (2006) defende que a aplicação de PHB se concentra na área de Polipropileno (PP), com um preço de R\$ 4,60 / Kg e, em menor intensidade, nos mercados de Polietileno de alta densidade (PEAD): R\$ 4,00 / Kg e Poliestireno (PS): R\$ 4,37 / Kg. Portanto, um preço médio para o PHB em torno de R\$ 4,40 / Kg estaria em linha com o mercado tradicional.

Para a discussão do acréscimo ao preço pelo apelo verde do produto, verificou-se o mercado de aviação comercial. Neste raciocínio, o preço médio

encontrado no mercado tradicional poderá ser acrescido de R\$ 0,10/ Kg para o efeito de crédito de carbono, conforme o resultado dos seguintes cálculos:

Tabela 40 - Cálculo do acréscimo de preço pelo “apelo verde” a partir de percepção do consumidor na indústria de aviação.

Dados de conversão:	
3,7854 Litros por Galão (US líquido)	Fonte 1
142,2 Megajoules / galão de querosene de aviação	Fonte 2
R\$ 0,0182 Preço para neutralizar 1 Kg de CO ₂	Calculado tabela 41
2,494797027 quilos de CO ₂ /litro de querosene de aviação	Calculado tabela 42
80,07 megajoules por quilo de plástico	Calculado tabela 43
Cálculos	
3,7854 litros de querosene de aviação, dividido por	142,2 megajoules
	37,56538279 megajoules/litro de querosene
37,56538279 megajoules por litro de querosene, dividido por	2,49479703 quilos de CO ₂ por litro de querosene
	15,0574906 megajoules por quilo de CO ₂
15,0574906 megajoules por quilo de CO ₂ , dividido por	R\$ 0,0182 preço para neutralizar 1 Kg de CO ₂
R\$	0,00120836 preço para neutralizar 1 megajoules de CO ₂
80,07 megajoules por quilo de plástico	R\$ 0,0012 preço para neutralizar 1 megajoules de CO ₂
	R\$ 0,0968 preço para neutralizar o efeito CO ₂ de 1 Kg de plástico de origem petroquímica
Arredondado: R\$ 0,10	

Fonte 1 : Lindeburg, M.: Engineering unit conversions

Fonte 2 : Site Convertunits, acesso em 07/04/2011.

<http://www.convertunits.com/from/gallon+%5BU.S.%5D+of+kerosene+type+jet+fuel/to/megajoule>

Tabela 41 - Preço para neutralizar emissão de carbono (com base em preço adicional de voo)

Câmbio: 2,28 (Reais/Euro)		Quilômetros	Combustível	Kg de CO ₂	Kg/litro	Preço CO ₂	Preço CO ₂	Preço/Kg CO ₂
Origem	Destino	(ida e volta)	(litros)	(por viagem)		(em Euro)	(em Reais)	(em Reais)
Amsterdã	São Paulo	20.146	598	1.494	2,4983	€ 10,76	R\$ 24,53	R\$ 0,0164
Amsterdã	Madrid	3.300	132	328	2,4848	€ 2,78	R\$ 6,34	R\$ 0,0193
Amsterdã	Nova Iorque	12.182	410	1.024	2,4976	€ 7,38	R\$ 16,83	R\$ 0,0164
Amsterdã	Singapura	21.982	626	1.564	2,4984	€ 13,30	R\$ 30,32	R\$ 0,0194
Amsterdã	Moscow	4.866	194	484	2,4948	€ 4,12	R\$ 9,39	R\$ 0,0194

Preço de neutralização de um Kg de CO₂:

R\$ 0,0182

(FONTE: KONINKLIJKE LUCHTVAART MAATSCHAPPIJ KLM, 2011)

Tabela 42 - Quantidade de CO₂ por litro de combustível

Origem	Destino	Quilômetros	Combustível	Kg de CO ₂	Kg/litro
		(ida e volta)	(litros)	(por viagem)	
Amsterdã	São Paulo	20.146	598	1.494	2,4983
Amsterdã	Madrid	3.300	132	328	2,4848
Amsterdã	Nova Iorque	12.182	410	1.024	2,4976
Amsterdã	Singapura	21.982	626	1.564	2,4984
Amsterdã	Moscow	4.866	194	484	2,4948

Kg de CO₂ por litro de combustível:

2,494797

(FONTE: KONINKLIJKE LUCHTVAART MAATSCHAPPIJ KLM, 2011)

Tabela 43 - Fator Demanda de Energia fóssil e Matéria prima

Demanda de Energia fóssil e Matéria prima

	Energia		Total	Participação mercado	
	(megajoules / quilo de plástico)			Em proporção	
Plásticos de origem biológico					
PHA (através de fermentação bacterial)	81	0	81		
PHA de xilose com co-geração na usina padrão	0	0	0		
Plásticos de origem petrolífero:					
PE	29	52	81	81,44%	65,9676
PET	37	39	76	18,56%	14,1045
	Média ponderada		(megajoules / quilo de plástico)		80,07

(FONTE: Adaptado de GERNGROSS e SLATER, 2000)

Desta forma, foi adotado um preço de R\$ 4,50 por quilograma de PHB para comercialização no estágio de ciclo de vida do produto em um mercado mais maduro.

5.7.3 Preço bruto

Os preços brutos são obtidos aplicando a carga tributária direta. Um preço de R\$ 4,50 sem impostos equivale-se a um preço de R\$ 6,41 quando incluímos os impostos, conforme mostra o cálculo na tabela a seguir. Da mesma forma, R\$ 9,00 líquido é equivalente a R\$ 12,82 bruto.

Tabela 44 - Preço sem e com impostos diretos

		Preço Kg PHB	
Preço de venda SEM impostos		R\$	4,50
Preço de venda COM impostos, antes do IPI		R\$	6,19
ISS	0,00%	R\$	-
ICMS	18,00%	R\$	1,11
PIS	1,65%	R\$	0,10
COFINS	7,60%	R\$	0,47
<i>Subtotal</i>		R\$	1,69
IPI	5,00%	R\$	0,23
<i>Subtotal</i>		R\$	1,91
Preço de venda com IPI		R\$	6,41

5.7.4 Volume produzido

Os cenários elaborados são de 2 mil toneladas/ano, de 15 mil toneladas/ano e de 35 mil toneladas/ano, conforme demonstrado no parágrafo 5.1, com base nos cenários de disponibilidade de matéria prima e uma conversão de 0,26 g/g. Para uma conversão de 0,30 g/g, as mesmas instalações conseguem produzir aprox. 10 - 15% mais produto, conforme mostrado no item 5.4.4.

5.7.5 Volume de mercado

O mercado global hipotético, utilizando o potencial máximo de substituição técnica e o volume de mercado para cada produto, é de 28.4 milhões de toneladas equivalente a 14,15% do mercado relevante em 2007.

Tabela 45 - Potencial máximo de substituição técnica de plásticos por PHA.

(em 1.000 t.)	PEBD	PEAD	PP	PVC	PS	PET	PUR	ABS	PMMA	Total
PHA - % de substituição	20%	20%	10%	10%	20%	10%	10%	10%	5%	
Volume mercado tradicional	37.100	30.700	44.900	35.280	16.105	15.498	12.285	7.455	1.400	200.723
Potencial máximo de substituição técnica por PHA	7.420	6.140	4.490	3.528	3.221	1.550	1.229	746	70	28.392,80

14,15%

(FONTE: Adaptado de SHEN; HAUFÉ; PATEL, 2010)

Segundo Pradella (2006), a aplicação de PHB é mais viável como substituto de PP, e em menor escala, de PS e PEAD. Porém, como co-polímero, as aplicações se ampliam para PEBD, PEAD e PET. Ainda assim, o mercado é de aprox. 15 milhões de toneladas.

5.7.6 Receita

Pelos dados obtidos na literatura, entendemos ser possível comercializar o volume total produzido, sem restrição. Consideramos o volume total de cada cenário.

Para calcular a receita potencial obtida pela produção de PHB, multiplica-se o volume produzido pelo seu preço médio, saindo do pressuposto que existe comprador potencial para adquirir a quantidade produzida. Como mostra a tabela a seguir, a receita bruta para uma produção de 15 mil toneladas por ano é de R\$

192,3 milhões por ano com os preços praticados atualmente pelo mercado. Em médio prazo, esta receita poderá vir a cair pela metade em um mercado mais maduro. O mesmo raciocínio se aplica, linearmente, para todas as capacidades de produção.

A receita líquida correspondente para 15.000 toneladas à R\$ 4,50 é de R\$ 67.000.000,00/ano. Adicionando os impostos diretos de ISS, ICMS, PIS e COFINS, chega-se a uma receita bruta de R\$ 96.150.000,00, conforme mostrada na tabela 46. O mesmo raciocínio foi aplicado aos demais volumes de produção para obter-se os valores de receita bruta anual mostrados no início deste capítulo.

Tabela 46 - Carga tributária para comercialização de 15.000 toneladas de PHB

	Preço Kg PHB		Receita PHB anual	
Preço de venda SEM impostos	R\$	4,50	72,75%	R\$ 67.500.000,00
Preço de venda COM impostos, antes do IPI	R\$	6,19	96,49%	R\$ 92.783.505,15
ISS	0,00%	R\$ -		R\$ -
ICMS	18,00%	R\$ 1,11		R\$ 16.701.030,93
PIS	1,65%	R\$ 0,10		R\$ 1.530.927,84
COFINS	7,60%	R\$ 0,47		R\$ 7.051.546,39
<i>Subtotal</i>		R\$ 1,69		R\$ 25.283.505,15
IPI	5,00%	R\$ 0,23		R\$ 3.375.000,00
<i>Subtotal</i>		R\$ 1,91		R\$ 28.658.505,15
Preço de venda com IPI	R\$	6,41		R\$ 96.158.505,15

(FONTE: Adaptado de ASSEF, 2000)

Tabela 47 - Receita líquida e bruta anual

Receita líquida		Preço prêmio - Início do ciclo		Preço mercado maduro	
Capacidade de produção		(R\$/kg)		(R\$/kg)	
(toneladas / ano)		R\$ 9,00		R\$ 4,50	
2.000	R\$	18.000.000,00	R\$	9.000.000,00	
15.000	R\$	135.000.000,00	R\$	67.500.000,00	
35.000	R\$	315.000.000,00	R\$	157.500.000,00	
Receita bruta		Preço prêmio - Início do ciclo		Preço mercado maduro	
Capacidade de produção		(R\$/kg)		(R\$/kg)	
(toneladas / ano)		R\$ 12,82		R\$ 6,41	
2.000	R\$	25.640.000,00	R\$	12.820.000,00	
15.000	R\$	192.300.000,00	R\$	96.150.000,00	
35.000	R\$	448.700.000,00	R\$	224.350.000,00	

5.8 Custo

5.8.1 Custo operacional anual e preço por Kg/P(3HB)

O custo operacional para uma planta de PHB varia em função do tamanho da unidade e da produtividade do seu processo produtivo. Para o cenário de utilização de xilose disponível no excesso de bagaço o custo varia de US\$ 6,40/Kg à US\$3,99/Kg e irá decrescendo até chegar a US\$ 1,36 para um cenário sem limitação de disponibilidade de matéria prima, conforme mostra a tabela 48.

Tabela 48 - Custo operacional anual e preço por Kg/P(3HB)

<i>toneladas por ano</i>	2.000		15.000		35.000
<i>produtividade</i>	0,28	1,11	0,28	1,11	1,11
Mão-de-obra	\$ 2.710.828,07	\$ 2.517.718,26	\$ 4.553.286,14	\$ 3.082.723,13	3.898.219,62
Overhead	\$ 1.429.831,83	\$ 1.066.352,09	\$ 4.922.942,59	\$ 2.190.691,91	3.819.520,57
Matéria prima	\$ 362.235,38	\$ 262.891,91	\$ 1.837.691,53	\$ 1.837.691,53	4.244.431,89
Utilidades	\$ 1.617.600,00	\$ 1.087.900,00	\$ 6.800.000,00	\$ 2.942.700,00	5.651.500,00
Efluentes	\$ 1.617.600,00	\$ 1.087.900,00	\$ 6.800.000,00	\$ 2.942.700,00	5.651.500,00
Investimento & relacionados	\$ 5.055.482,39	\$ 1.952.965,38	\$ 34.690.006,19	\$ 11.111.373,37	24.337.652,90
	\$ 12.793.577,66	\$ 7.975.727,63	\$ 59.603.926,45	\$ 24.107.879,94	\$ 47.602.824,98
Custo por kg PHB com depreciação	\$ 6,40	\$ 3,99	\$ 3,97	\$ 1,61	\$ 1,36

Observando as várias categorias de custo, melhor visualizadas nos gráficos da Figura 34, os custos relacionados ao investimento (depreciação, manutenção e reparos, seguros) saltam aos olhos como sendo o componente mais importante e estes custos merecem, portanto, uma análise mais profunda.

O custo da matéria-prima – no nosso caso principalmente água e xilose, e surfactante e hipoclorito em menor proporção – é baixo, quando comparado com Choi (1997) e outros. É importante frisar que o custo da xilose foi assumido como sendo igual ao custo da cana, por se tratar de um resíduo do processo de produção de etanol de segunda geração dentro da nossa premissa da usina padrão.

Um estudo mais amplo da biorefinaria, detalhando inclusive uma estação de pré-tratamento do bagaço e de separação da xilose das outras frações, deve permitir uma apuração deste custo da xilose para revisão da hipótese assumida.

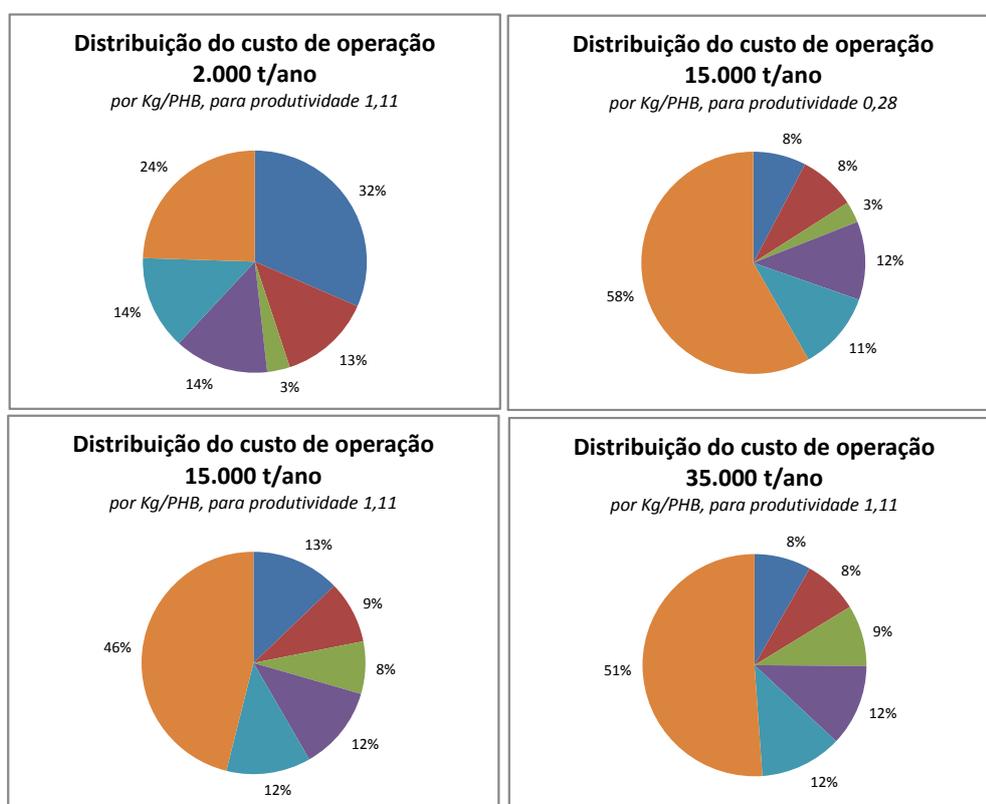
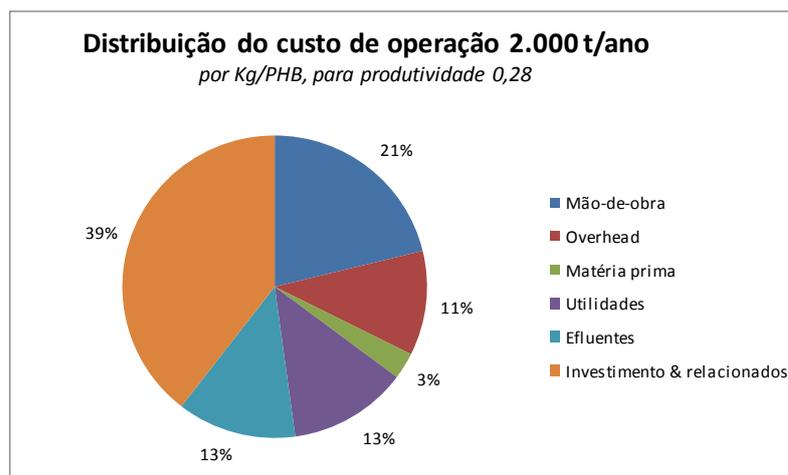


Figura 34 – Distribuição do custo de operação da planta

5.8.2 Distribuição do custo dos equipamentos

Conforme descrito no fluxograma do processo (figura 33), o processo produtivo é composto de oito operações unitárias principais envolvendo quatro tipos de equipamento: fermentadores, tanques de mistura e de residência, centrífugas de disco e uma secadora *spray-dryer*. Dependendo do tamanho da operação, estes equipamentos mudam de especificação em termos de volume e vazão. Em todas as

situações, porém, o custo do(s) fermentadores se mostra decisivo, chegando perto de 70% dos equipamentos especificados na medida em que a capacidade produtiva aumenta, conforme mostra a Figura 35.

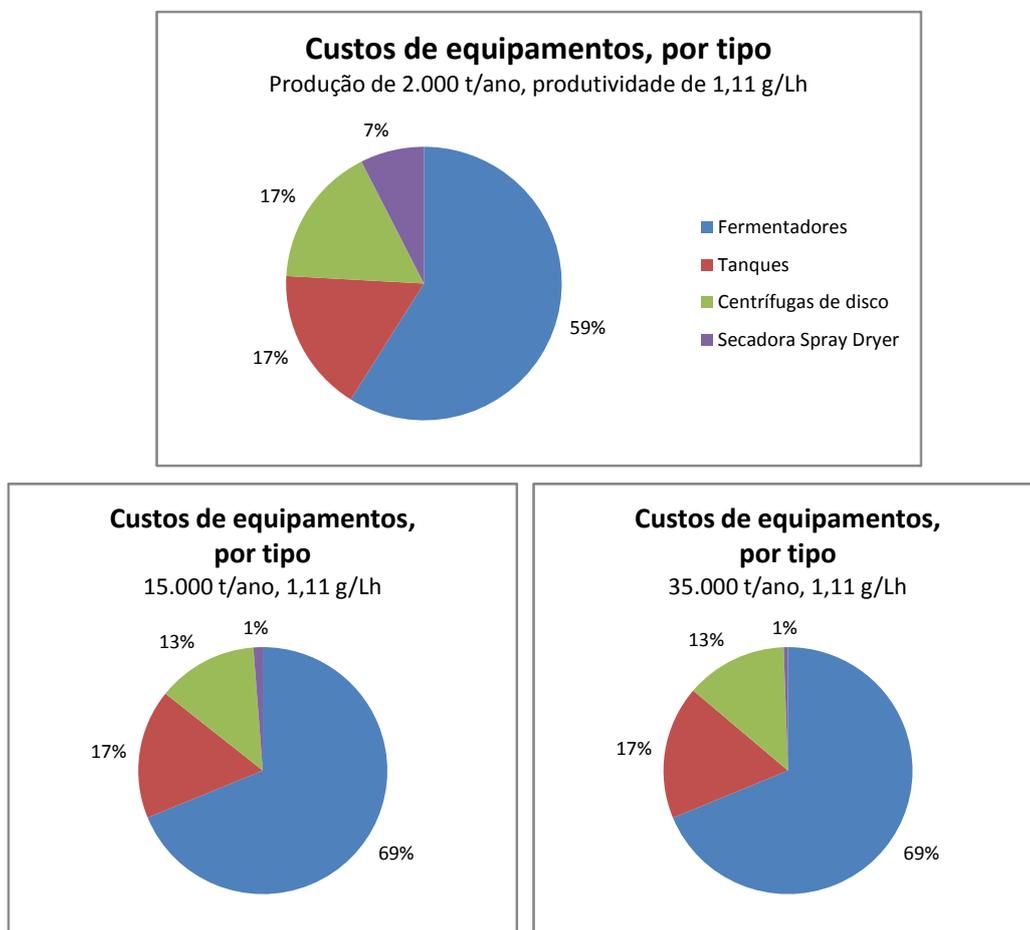


Figura 35 – Distribuição dos custos de equipamentos, por tipo.⁴

5.8.3 Efeito do custo do fermentador

O fermentador foi encontrado em vários tamanhos e o seu custo, portanto, foi escalonado em função da variação do volume, conforme a prática na engenharia (tabela 49).

⁴ Observação: os percentuais para 15.000 e 35.000 toneladas se mostraram iguais nas figuras apresentadas, apesar da configuração e dos valores serem diferentes (7 fermentadores de 3.72 m³ contra 15 fermentadores de 394m³, por exemplo).

Tabela 49 - Exemplo de escalonamento do custo do fermentador a partir de US\$ 893.000,00

SuperPRO	Tipo	Volume	Material	Unit Price	Fator de correção de escala
<i>Referência</i>	<i>0,55</i>	<i>em m3</i>		<i>USD</i>	
FR 101	Fermentador	175,13	SS316	554.989	0,621488523
FR 101	Fermentador	348,31	SS316	810.061	0,907122795
FR 101	Fermentador	349,13	SS316	811.109	0,908296738
FR 101	Fermentador	372,32	SS316	840.311	0,940998244
FR 101	Fermentador	385,66	SS316	856.740	0,959394756
FR 101	Fermentador	393,80	SS316	866.638	0,970479695
FR 101	Fermentador	396,36	SS316	869.732	0,973944507
FR 101	Fermentador	402,83	SS316	877.512	0,982656668
FR 101	Fermentador	406,00	SS316	881.304	0,98690223
FR 101	Fermentador	415,85	SS316	893.000	1

A variação de custo do fermentador encontrado na JBEI para conversão do material lignocelulósico em etanol de segunda geração, no SuperPRO para atividade farmacêuticos e obtido através de uma cotação no mercado brasileiro, levou a três cenários de custo para o fermentador.

O preço por Kg de produto (sem impostos), como mostra a Tabela 50, varia de US\$ 12,44 no cenário de baixa produtividade, baixo volume e com o fermentador do preço superior, para US\$ 1,03 para uma produção de 35.000 toneladas/ano com produtividade maior e o fermentador mais barato.

Tabela 50 - Efeito do custo do fermentador no custo de P(3HB)/Kg

Preço fermentador	2.000 a 0,28 g/Lh	15.000 a 0,28 g/Lh	2.000 a 1,11 g/Lh	15.000 a 1,11 g/Lh	35.000 a 1,11 g/Lh
<i>415 m³</i>					
\$ 475.000,00	\$ 5,21	\$ 2,77	\$ 3,63	\$ 1,26	\$ 1,03
\$ 893.000,00	\$ 6,40	\$ 3,97	\$ 3,99	\$ 1,61	\$ 1,36
\$ 3.013.608,00	\$ 12,44	\$ 10,08	\$ 5,82	\$ 3,38	\$ 3,04

Pode-se observar que o aumento da produtividade do processo em isolamento é responsável por uma diminuição do custo por Kg entre 55% (15.000 toneladas, US\$ 475.000,00) e 66% (15.000 toneladas, US\$ 475.000,00), como pode-se observar na Figura 36.

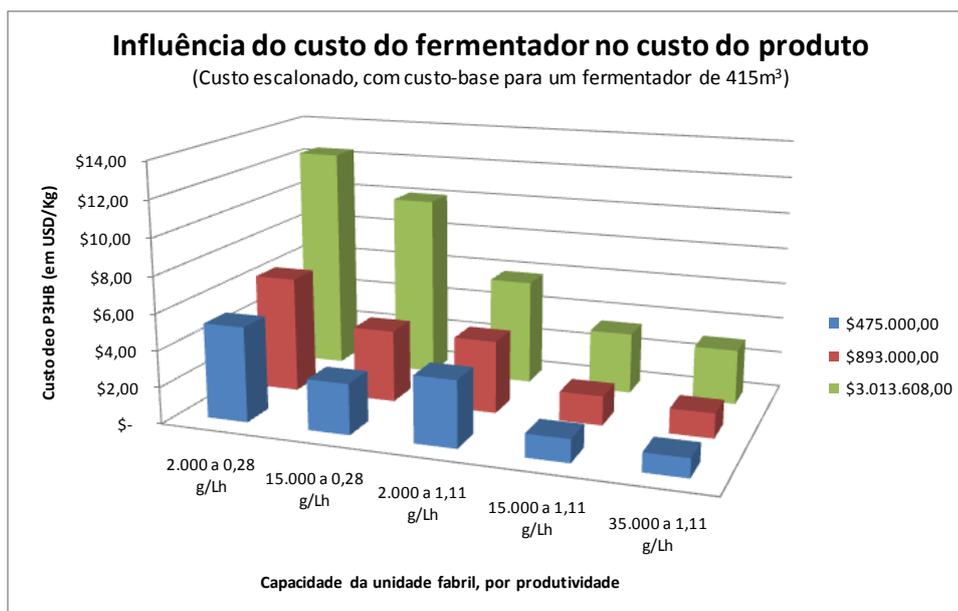


Figura 36 – Influência do custo do fermentador no custo final do produto

5.8.4 Efeito de escala de produção no custo final de produção de P(3HB)

Seguindo o modelo de Choi e Lee (1997) foi feito uma análise para encontrar um patamar mínimo de capacidade produtivo para minimizar o custo por Kg de P(3HB). A Tabela 51 e a Figura 27 mostram que uma produção a partir de 15.000 toneladas por ano se mostra eficiente neste aspecto.

Tabela 51 - Valores de custo de produto por Kg de P(3HB), no cenário com o fermentador de USD 893.000,00 e produtividade de 1,11 g/L.h

Capacidade produção (em mil toneladas/ano)	Custo com depreciação (em USD/Kg)
1.000	7,08
2.000	3,99
6.000	2,22
7.000	2,01
10.000	1,81
15.000	1,61
20.000	1,51
25.000	1,38
30.000	1,31
35.000	1,36

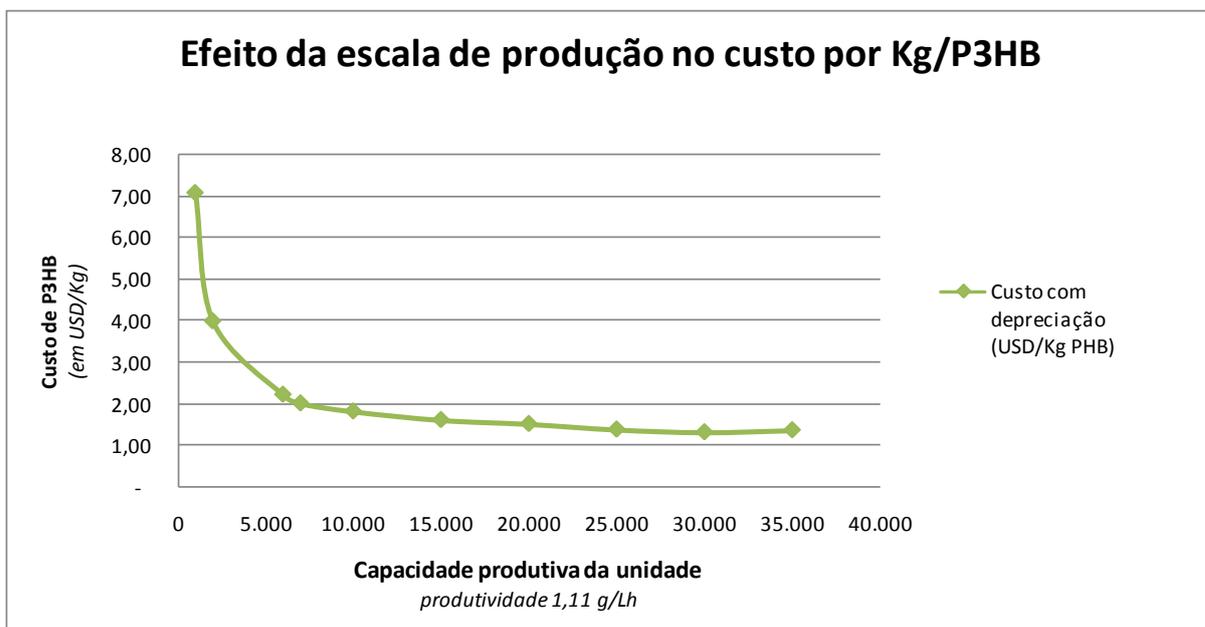


Figura 37 - Efeito de escala de produção no custo final de produção de P(3HB) no cenário com o fermentador de USD 893.000,00 e produtividade de 1,11 g/L.h

5.8.5 Estrutura organizacional e custos com publicidade e propaganda

Além do custo de produto, outros custos deverão ser acrescentados dependendo das hipóteses com relação à estrutura organizacional e administrativo dedicada, requerida para comercializar o PHB.

Em todos os cenários, assumiu-se que a atividade de produção de P(3HB) fará parte de uma Empresa maior – seja ela uma usina padrão, seja uma empresa química – o que significa que é razoável custear somente a estrutura adicional dedicada a este produto.

O cenário minimalista é assumir que a estrutura existente dentro de uma usina poderá absorver o trabalho adicional. Para uma pequena produção de 2.000 toneladas dentro da mesma entidade legal, assumiu-se que esta hipótese é válida para a parte administrativa. Porém, pelo comportamento de mercado ser muito diferente que o mercado de álcool e açúcar, haverá necessidade de dedicar um assistente comercial em tempo parcial.

Para uma produção de 15.000 toneladas em uma estrutura “*over the fence*”, assumiu-se que, além da necessidade de contratar um especialista na área de vendas de polímeros e um assistente comercial, deverá ser montado uma pequena

estrutura administrativa - financeira para o recebimento físico/fiscal no local e para o faturamento. Os demais serviços podem ser absorvidos dentro da estrutura existente da Empresa.

Para uma produção de 35.000 ton/ano, poderá haver necessidade de uma estrutura maior. Foram adicionadas uma pessoa na área de crédito e cobrança e uma pessoa na assistência comercial.

Para os cenários intermediários, uma estrutura compatível foi adotada.

Para a comercialização do biopolímero também haverá um custo. Foi destinado em todos os cenários, 3% da receita líquida para despesas comerciais relacionadas ao material de propaganda e comercialização. Desta forma, os custos administrativos e comerciais forma calculados para cada cenário, conforme o exemplo na tabela 52.

Tabela 52 - Exemplo de cálculo dos custos comerciais e administrativos, para uma capacidade de produção de 15.000 toneladas/ano, por cenário de preço

Capacidade de produção:	15.000 ton/ano		
		Prêmio	Maduro
<i>(em toneladas/ ano)</i>			
Estrutura comercial			
Chefe de Produto	R\$	290.000,00	
Analista Comercial	R\$	115.000,00	
<i>Custo (R\$/ano)</i>	R\$	405.000,00	
<i>Custo (USD/ano)</i>	\$	241.071,43	
Estrutura administrativa			
Analista Faturamento	R\$	60.000,00	
Analista Cobrança e Tesouraria	R\$	57.500,00	
<i>Custo (R\$/ano)</i>	R\$	117.500,00	
<i>Custo (USD/ano)</i>	\$	69.940,48	
<i>Custo total (R\$/ano)</i>	R\$	522.500,00	
<i>Custo (USD/ano)</i>	\$	311.011,90	
Publicidade e propaganda			
<i>3% da receita líquida</i>			
Cenário prêmio	\$	2.410.714,29	\$ 1.205.357,14
Custos comerciais		Prêmio	Maduro
Custos comerciais	\$	2.651.785,71	\$ 1.446.428,57
Custos administrativos	\$	69.940,48	\$ 69.940,48

5.9 Desempenho e Resultado

5.9.1 Margem de Contribuição

A margem de contribuição mostra a capacidade de o produto absorver parte do custo fixo da Empresa. Os valores mostrados em vermelho (tabela 53) indicam uma margem de contribuição negativa, o que significa que neste cenário o custo do produto somente já é maior que o preço. Como era de se esperar, os valores em vermelho se concentram nos cenários com produtividade baixa e investimento alto, no preço idêntico ao mercado petroquímico.

Tabela 53 – Margem de contribuição

Preço de mercado <i>produtividade 0,28</i>				Preço prêmio <i>produtividade 0,28</i>				
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 3.013.608,00	2.000	\$ 3,82	\$ 12,04	-68,27%	2.000	\$ 7,63	\$ 12,04	-36,62%
	15.000	\$ 3,82	\$ 9,71	-60,67%	15.000	\$ 7,63	\$ 9,71	-21,44%
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 893.000,00	2.000	\$ 3,82	\$ 7,67	-50,17%	2.000	\$ 7,63	\$ 7,67	-0,46%
	15.000	\$ 3,82	\$ 5,29	-27,85%	15.000	\$ 7,63	\$ 5,29	44,11%
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 475.000,00	2.000	\$ 3,82	\$ 6,80	-43,85%	2.000	\$ 7,63	\$ 6,80	12,15%
	15.000	\$ 3,82	\$ 4,42	-13,65%	15.000	\$ 7,63	\$ 4,42	72,48%
<i>produtividade 1,11</i>				<i>produtividade 1,11</i>				
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 3.013.608,00	2.000	\$ 3,82	\$ 7,22	-47,12%	2.000	\$ 7,63	\$ 7,22	5,61%
	15.000	\$ 3,82	\$ 4,86	-21,43%	15.000	\$ 7,63	\$ 4,86	56,93%
	35.000	\$ 3,82	\$ 4,56	-16,28%	35.000	\$ 7,63	\$ 4,56	67,21%
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 893.000,00	2.000	\$ 3,82	\$ 5,90	-35,26%	2.000	\$ 7,63	\$ 5,90	29,32%
	15.000	\$ 3,82	\$ 3,58	6,65%	15.000	\$ 7,63	\$ 3,58	113,03%
	35.000	\$ 3,82	\$ 3,35	14,02%	35.000	\$ 7,63	\$ 3,35	127,74%
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
\$ 475.000,00	2.000	\$ 3,82	\$ 5,64	-32,26%	2.000	\$ 7,63	\$ 5,64	35,30%
	15.000	\$ 3,82	\$ 3,33	14,74%	15.000	\$ 7,63	\$ 3,33	129,18%
	35.000	\$ 3,82	\$ 3,11	22,78%	35.000	\$ 7,63	\$ 3,11	145,24%
<i>produtividade 1,11</i>				<i>produtividade 1,11</i>				
Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	Cap. produção	Preço c/impostos	Custo s/depr.	MC	
	USD/Kg PHB	USD/Kg PHB			USD/Kg PHB	USD/Kg PHB		
	1.000	\$ 3,82	\$ 8,83	-56,72%	1.000	\$ 7,63	\$ 8,83	-13,55%
	2.000	\$ 3,82	\$ 5,90	-35,26%	2.000	\$ 7,63	\$ 5,90	29,32%
	6.000	\$ 3,82	\$ 4,16	-8,20%	6.000	\$ 7,63	\$ 4,16	83,36%
\$ 893.000,00	7.000	\$ 3,82	\$ 3,98	-3,94%	7.000	\$ 7,63	\$ 3,98	91,87%
	10.000	\$ 3,82	\$ 3,78	1,14%	10.000	\$ 7,63	\$ 3,78	102,01%
	15.000	\$ 3,82	\$ 3,58	6,65%	15.000	\$ 7,63	\$ 3,58	113,03%
	20.000	\$ 3,82	\$ 3,49	9,46%	20.000	\$ 7,63	\$ 3,49	118,63%
	25.000	\$ 3,82	\$ 3,36	13,78%	25.000	\$ 7,63	\$ 3,36	127,26%
	30.000	\$ 3,82	\$ 3,30	15,91%	30.000	\$ 7,63	\$ 3,30	131,52%
	35.000	\$ 3,82	\$ 3,35	14,02%	35.000	\$ 7,63	\$ 3,35	127,74%

5.9.2 Lucratividade

Para as situações em que a margem de contribuição indica a possibilidade absorver parte do custo fixo, foi simulado um lucro operacional, levando em consideração os impostos, os juros, as despesas comerciais e administrativas dedicadas a esta atividade. Nesta situação, mesmo com a produtividade maior, é possível observar na tabela a seguir, que a capacidade de produção da planta é

determinante para obter um lucro operacional. A produção de 2.000 toneladas/ano se mostra deficitário na grande maioria dos cenários e torna-se viável somente em cenários com uma produtividade de 1,11 g/L.h e um cenário de preço prêmio.

Para responder à pergunta a que valor o P(3HB) deve ser vendido para a operação deixar de ser deficitária, foi feita a análise do equilíbrio operacional, da qual trata o próximo capítulo.

Tabela 54 – Lucro líquido operacional

Preço de mercado			Preço prêmio		
<i>produtividade 0,28</i>			<i>produtividade 0,28</i>		
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 3.013.608,00	2.000	\$ -	2.000	\$ -	
	15.000	\$ -	15.000	\$ -	
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 893.000,00	2.000	\$ -	2.000	\$ -	
	15.000	\$ -	15.000	\$ 6.305.911,23	
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 475.000,00	2.000	\$ -	2.000	\$ -1.245.168,12	
	15.000	\$ -	15.000	\$ 19.529.196,09	
<i>produtividade 1,11</i>			<i>produtividade 1,11</i>		
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 3.013.608,00	2.000	\$ -	2.000	\$ -2.966.032,21	
	15.000	\$ -	15.000	\$ 12.868.628,19	
	35.000	\$ -	35.000	\$ 38.531.354,10	
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 893.000,00	2.000	\$ -	2.000	\$ 1.116.394,96	
	15.000	\$ 7.509.868,07	15.000	\$ 32.321.492,82	
	35.000	\$ 23.627.507,57	35.000	\$ 81.521.298,66	
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
\$ 475.000,00	2.000	\$ -	2.000	\$ 1.644.839,39	
	15.000	\$ 11.343.950,69	15.000	\$ 36.155.575,45	
	35.000	\$ 32.100.222,01	35.000	\$ 89.994.013,11	
<i>produtividade 1,11</i>			<i>produtividade 1,11</i>		
Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB	Cap. produção	Preço s/impostos	USD/Kg PHB
	1.000	\$ -6.068.452,49	1.000	\$ -2.935.671,58	
	2.000	\$ -4.151.177,42	2.000	\$ 1.116.394,96	
	6.000	\$ 497.991,49	6.000	\$ 10.422.641,39	
\$ 893.000,00	7.000	\$ 1.612.375,46	7.000	\$ 13.191.133,68	
	10.000	\$ 3.625.738,89	10.000	\$ 20.166.822,06	
	15.000	\$ 7.509.868,07	15.000	\$ 32.321.492,82	
	20.000	\$ 11.355.087,00	20.000	\$ 44.437.253,34	
	25.000	\$ 16.482.226,18	25.000	\$ 57.834.934,10	
	30.000	\$ 21.120.420,57	30.000	\$ 70.743.670,08	
	35.000	\$ 23.627.507,57	35.000	\$ 81.521.298,66	

5.9.3 Equilíbrio Operacional

O ponto de equilíbrio operacional é o ponto de encontro da curva da receita e da curva de despesa total, tanto os custos de produto, como os custos fixos e alocados. É o ponto onde a operação nem dá prejuízo, nem lucro. Tabela 55 mostra alguns dos valores encontrados, que deram origem ao gráfico da figura 38. Consiga-se observar que a curva encontrada mostra forma similar ao gráfico da escala de produção na figura anterior com o custo por Kg de produto.

Tabela 55 – Preço sem impostos para o equilíbrio operacional para produtividade 1,11 g/L.h

Capacidade produção (em toneladas)	Preço acima do qual a Empresa auferirá lucro operacional (em USD/Kg)
1.000	\$ 7,78
2.000	\$ 4,49
6.000	\$ 2,64
7.000	\$ 2,41
10.000	\$ 2,21
15.000	\$ 1,99
20.000	\$ 1,89
25.000	\$ 1,74
30.000	\$ 1,67
35.000	\$ 1,72

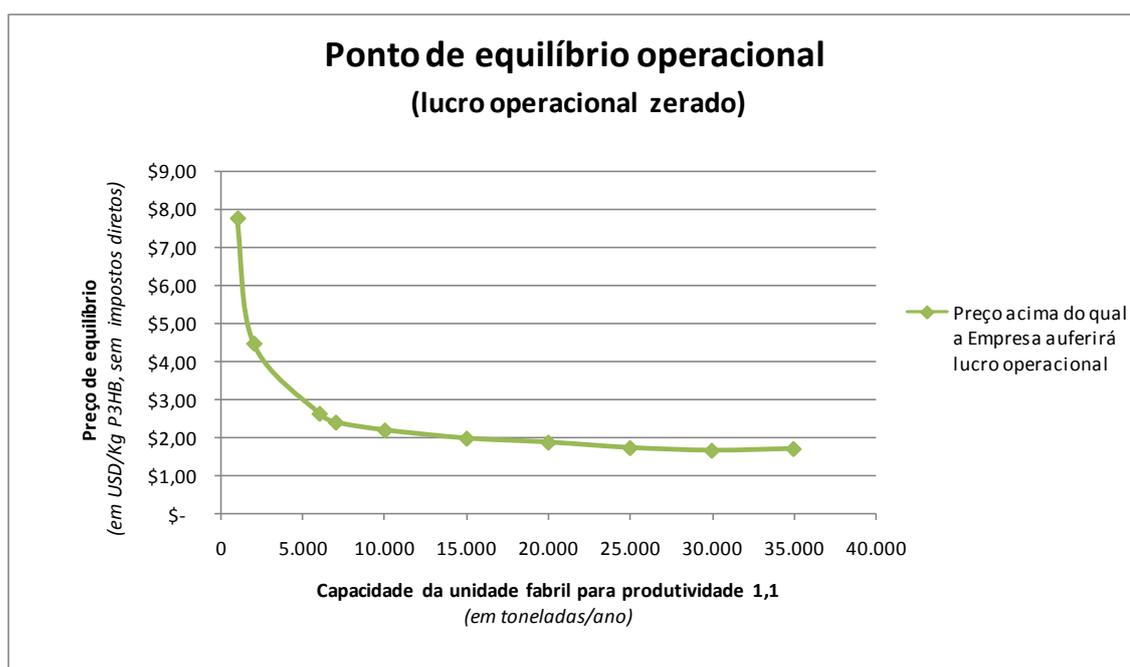


Figura 38 – Ponto de equilíbrio operacional

Como nas outras análises, uma sensibilidade para níveis de investimento e produtividade foi elaborada para o preço de equilíbrio – mostrado na tabela e na figura a seguir.

Novamente pode-se observar que o aumento da produtividade do processo em isolamento é o fator mais significativo.

Tabela 56 – Análise de sensibilidade do preço sem impostos para o equilíbrio operacional, para produtividades e investimentos diferentes

	2.000 a 0,28 g/Lh	15.000 a 0,28 g/Lh	2.000 a 1,11 g/Lh	15.000 a 1,11 g/Lh	35.000 a 1,11 g/Lh
\$ 475.000,00	\$ 5,87	\$ 3,32	\$ 4,07	\$ 1,59	\$ 1,34
\$ 893.000,00	\$ 7,23	\$ 4,70	\$ 4,49	\$ 1,99	\$ 1,72
\$ 3.013.608,00	\$ 14,15	\$ 11,69	\$ 6,58	\$ 4,02	\$ 3,64

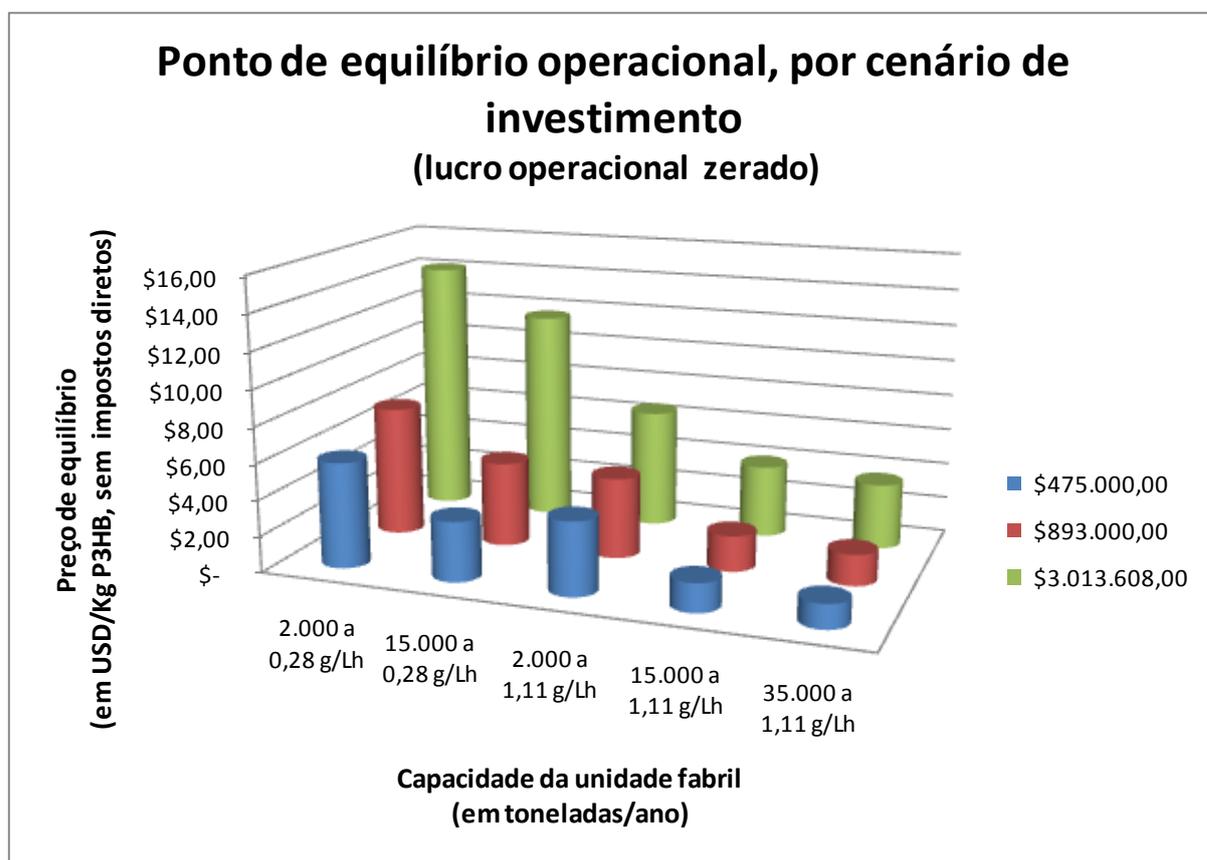


Figura 39 – Ponto de equilíbrio operacional ao alterar o valor do FCI conforme cenários de investimento

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram analisados diferentes cenários de produção de P(3HB) a partir de xilose. Variou-se a produtividade (de 0,28 g/L.h e 1,11 g/L.h), o preço líquido (de R\$ 4,50/Kg e de R\$ 9,00/Kg), o custo do fermentador (três cenários entre US\$ 475.000 e US\$ 3.013.608) e a capacidade produtiva da planta (dez cenários de 1.000 a 35.000 mil toneladas/ano).

A definição da quantidade de xilose disponível na usina padrão levou a privilegiar três cenários de capacidade produtiva: 2.000 ton/ano no caso de utilização da xilose disponível no excedente de bagaço; 15.000 ton/ano, caso a usina opte por destinar todo o seu bagaço para produzir etanol de segunda geração e 35.000 ton/ano se a usina optar por processar xilose de outras fontes, uma vez que há abundância de xilose na natureza.

Como principais conclusões do trabalho podem ser destacadas:

1. Uma produção de P(3HB) utilizando a xilose como matéria prima, no contexto de uma biorefinaria é capaz de agregar valor econômico a partir de certa capacidade produtiva. Nas condições de um cenário médio de investimento (fermentador de 415 m³ no valor de US\$ 893.000,00), da produtividade ser de 1,11 g/L.h e assumindo-se um preço no nível prêmio (R\$ 9,00/Kg), uma produção de 2.000 ton/ano é lucrativa. Se o preço cobrado for similar ao mercado de polímeros produzidos a base de petróleo, necessita-se de uma capacidade produtiva mínima de 6.000 ton/ano.
2. O custo do P(3HB) é altamente dependente do investimento, e mais precisamente, do valor investido nos fermentadores. A demanda por capacidade de fermentação é determinada pela produtividade do processo. Um aumento de produtividade de 0,28 para 1,11 g/L.h significa uma redução de custo de produção em aproximadamente 60%.
3. Como a produtividade de 1,11 g PHB/L.h a partir de xilose é uma projeção para microrganismos com maiores velocidades específicas de crescimento e é bastante superior à produtividade atual, de 0,28 g/L.h, deve-se investir na aplicação de metodologias que permitam a seleção de microrganismos com essas velocidades, como a engenharia evolutiva em reatores contínuos e a

busca por linhagens mais eficientes no consumo da xilose, como principal fonte de carbono.

4. Diferente do caso de uma produção de biopolímero a partir de glicose, o custo da matéria prima passou a ter menor importância. Saiu-se do pressuposto que a xilose é um subproduto do bagaço pré-tratado para obter glicose para o processo de etanol de segunda geração. O custo de obtenção de xilose (pré-tratamento, separação das frações) deve ser verificado para confirmação do custo assumido de US\$ 29 por tonelada.
5. No caso de uma produção de 2.000 toneladas/ano, utilizando-se somente a xilose obtida do excedente de bagaço, a contribuição do P(3HB) no lucro líquido da operação no cenário de preço prêmio é de aproximadamente US\$ 1.2 milhões/ano. Deve-se lembrar que a cogeração de todo o bagaço excedente (DIAS et al., 2010) rendeu US\$ 8.6 milhões/ano ao usineiro. Significa que as outras operações, tais como a produção de etanol de segunda geração com base na celulose contida no bagaço e/ou a queima da lignina obtida devem ser capazes de gerar um resultado superior a US\$ 7.4 milhões em base anual para que um uso mais nobre do bagaço possa ser considerado atrativo.
6. No caso de um desenvolvimento para o conceito de biorefinaria, similar ao processo petroquímico onde o petróleo é passado por um processo de quebra das suas moléculas mais pesadas para obter frações adicionais de produtos com maior valor agregado, haverá necessidade de investigar alternativas para a geração de energia de maneira sustentável na usina, para melhor aproveitamento do bagaço. Estas alternativas podem ter o caráter de substituição (utilizando materiais menos nobres como lixo doméstico para geração de calor e vapor), como de eficiência energética.
7. A atividade de produção e comercialização de P(3HB) possui características diferentes do setor de açúcar e álcool. Uma parceria com uma empresa do ramo de resinas ou de especialidades químicas é recomendada para agregar práticas compatíveis de gestão à atividade. Pela necessidade de renovação do seu parque industrial e o nível de endividamento menor, as empresas deste setor se mostram investidores de maior potencial.

REFERÊNCIAS⁵

ACKERMANN, J.; BABEL, W. Approaches to increase the economy of the PHB production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 183-186, 1998.

AMORIM, H. V. de (Org.) **Fermentação Alcoólica: Ciência e Tecnologia**. Piracicaba, ESALQ/USP, 2005. 448 p.

ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 54, n. 4, p. 450-472, 1990.

ARISTIDOU, A.; PENTTILÄ, M. Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 11, n. 2, p. 187-198, 2000.

ASSEF, R. **Manual de Gerência de Preços: do valor percebido pelo consumidor aos lucros da Empresa**. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 2002. 204 p.

ASPENTECH (ASPEN TECHNOLOGY), *Advanced System for Process Engineering*) Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>. Acesso em: 5 mar. 2011.

ATKINSON, A. A.; BANKER, R. D.; KAPLAN, R. S.; YOUNG, S. M. **Management Accounting**. 2nd ed. Upper Saddle River, New Jersey: Ed. Prentice Hall, 1997. 741 p.

BACHMANN, R.; RIESE, J. Industrial Biotech: From Promise to Profit. In: BUDDE, F.; FELCHT, U.-H.; FRANKEMÖLLE, H. **Value Creation: Strategies for the Chemical Industry**. Weinheim, Germany: Ed. Wiley VCH, 2006. p. 375-389.

BANCO CENTRAL DO BRASIL Taxa de juros operações de Crédito pessoa jurídica – capital de giro flutuante. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/fis/taxas/htms/tx031040.asp>>. Acesso em: 10 abr. 2011.

J. N. Baptist. **Process for preparing poly-3-hydroxybutyric acid**. US Patent Application, 30.366.959, 1962.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL (BNDES). Taxa de Juros de Longo Prazo. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Ferramentas_e_Normas/Custos_Financeiros/Taxa_de_Juros_de_Longo_Prazo_TJLP/index.html>. Acesso em: 10 abr. 2010.

⁵ De acordo com: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências, elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

BERTRAND, J. -L.; RAMSAY, B. A.; RAMSAY, J. A.; CHAVARIE, C. Biosynthesis of Poly- β -Hydroxyalkanoates from Pentoses by *Pseudomonas pseudoflava*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n.10, p. 3133-3138, 1990.

BERTRAND, J. L. **Developement d'un procédé de fermentation économique pour la production de poly-3-hydroxialcanoates**. 1992. 185 p. Ph. D. Thesis - Departement de Génie Chimique, Université de Montreal, Canada, 1992.

BIOPHARM SERVICES (BIOPHARM). Software BioSolve. Disponível em: <<http://www.biopharmservices.com/Software/BioSolve.aspx>>. Acesso em: 5 mar. 2011.

BOTHAST, R. J.; NICHOLS, N. N.; DIEN, D. S. Fermentation with new recombinant organisms. **Biotechnology Progress**, v. 15, n. 5, p. 867-875, 1999.

BRASIL. Ministério da Fazenda. Receita Federal. Alíquotas de IPI. Disponível em: <http://www.receita.fazenda.gov.br/aliquotas/downloadarqtipi.htm>, seção VII Plásticos. Acesso em: 03 abr. 2011.

BRASKEM. **Braskem faz história ao colocar em operação a primeira planta de Plástico verde de fonte 100% renovável**. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/plasticoverde/HOME.html>>. Acesso em: 10 abr. 2011.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v. 65, p. 127-161, 1998.

BRUNDTLAND, G. H. **Our common future**. World Commission on Environment and Development. New York: Oxford University Press, 1987.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A e Copersucar BUENO NETTO Netto, A. M. Craveiro, PRADELLA, J. G. C.; OLIVEIRA, M. S.; MAIORANO, A. E.; PINTO, A. G.; SAITO, R. M. **Processo para produzir polihidroxialcanoatos a partir de açúcares extraídos da cana-de-açúcar. Patente registrada no Brasil PI 9103116-8**, 1993.

BYROM, D. Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. **TIBTECH**, v. 5, p. 246-250, 1987.

BYROM, D. Industrial production of copolymers from *Alcaligenes eutrophus*. In: DAWES, E. A. (Ed.). **Novel Biodegradable Microbial Polymers**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990. p. 113-117.

CAROLAN, J.; JOSHI, S.; DALE, B. Technical and Financial Feasibility Analysis of Distributed Bioprocessing Using Regional Biomass Pre-processing Centers. **Journal of Agricultural & Food Industrial Organization**, v. 5, n. 2, p. 10, 2007.

CHEN, G. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. **Chem. Soc. Rev.** v. 38, n. 8, p. 2434-2446, 2009.

CHERUBINE, F.; JUNGMEIER, G.; WELLISCH, M.; WILLKE, T.; SKIADAS, I.; VAN REE, R.; JONG, E. de Toward a common classification approach for biorefinery systems. **Biofuels Bioprod. Bioref.** v. 3, n. 5, p. 534-546, 2009.

CHOI, J.; LEE, S. Y. Economic considerations in the production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by bacterial fermentation. **Applied Microbiol. Biotechnology**, v. 53, n. 6, p. 646-649, 2000.

CHOI, J.; LEE, S. Y. Factors affecting the economics of Polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation. **Applied Microbiol. Biotechnol.**, v. 51, n. 1, p. 13-21, 1999.

CHOI, J.; LEE, S. Y. Process analysis and economic evaluation for poly (3-hydroxybutyrate) production by fermentation. **Bioprocess Eng.**, v. 17, p. 335-342, 1997.

CLASSIFICAÇÃO NACIONAL DE ATIVIDADES ECONÔMICAS (CNAE) Disponível em: <<http://www.cnae.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 abr. 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB) Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro de 2011. Brasília, 2011. Disponível em: <www.conab.gov.br/.../11_05_10_09_13_03_boletim_cana_portugues_-_janeiro_-_2011_1o_lev..pdf>, Acesso em: 10 abr. 2011.

COOPER, R.; KAPLAN, R. S. Measure Costs Right: Make the Right Decisions. **Harvard Business Review**, v. 66, n. 5, p. 96-103, 1988.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Org.) **Biomassa para Energia**. Campinas: UNICAMP, 2008. 732 p.

CRANK, M.; PATEL, M.; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, F.; SCHLEICH, J.; HÜSING, B.; ANGERER, G. Techno-economic Feasibility of Large-scale production of Bio-based Polymers in Europe (PRO-BIP). Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research, Karlsruhe, Germany, 2004. Disponível em: <<http://www.jrc.es/home/pages/detail.cfm?prs=134>>, Acesso em: 21 jul. 2008.

DEMIRBAS, A. **Biorefineries: Green Energy and Technology for Biomass Upgrading Facilities.**, London: Springer-Verlag, 2010. 240 p.

Centro de Tecnologia Copersucar DERENZO, S.; SAITO, R. M.; GARÓFALO, G. M. C.; RIBEIRO, A. M. M.; BUENO NETTO, C. L.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. V. **Processo de extração de biopolímeros**. Patente brasileira PI 9302312, 1993.

DIAS, M. O. S.; CUNHA, M. P.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A.; JESUS, C. D. F. e ROSSELL, C. E. V. Simulation of 1st. and 2nd. generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. In: 32^o SIMPÓSIO DE BIOTECNOLOGIA PARA COMBUSTÍVEIS E PRODUTOS QUÍMICOS, 2010, Clearwater Beach, Florida, EUA., Clearwater Beach, Florida, 2010.

DIETZ, S.; NEUMAYER, E. Weak and strong sustainability in the SEEA: concepts and measurement. **Ecological Economics**, v. 61, n. 4, p. 617-626, 2007.

DINIZ, S. C.; TACIRO, M. K.; GOMEZ, J. G. C.; PRADELLA, J. G. C. High-Cell-Density Cultivation of *Pseudomonas putida* IPT 046 and Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoate Production From Sugarcane Carbohydrates. **Applied Biochem. and Biotechnology**, v. 119, p. 51-69, 2004.

EDITORA QD. Preços de Polímeros. **Plástico Moderno**, v. 437, p. 4, mar. 2011.

ENERGY CENTER OF WISCONSIN **Biobased Products**. Disponível em: <<http://www.biorefine.org/products.php>>. Acesso em: 24 nov. 2011.

ERBEZNIK, M.; HUDSON, S. E.; HERRMAN, A. B.; STROBEL, H. J. Molecular Analysis of the xylFGH Operon, Coding for Xylose ABC Transport, in *Thermoanaerobacter ethanolicus*. **Current Microbiology**, v. 48, n. 4, p. 295-299, 2004.

ERLANDSON, K. A. Dissolution of Xylose Metabolism in *Lactococcus lactis*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 9, p. 3974-3980, 2000.

EVANS, L. B.; FIELD, R. P. Bioprocess simulation: A new tool for process development. **Nature Biotechnology**, v. 6, p. 200-203, 1988.

EXTENDSIM: Software de propriedade da **Imagine That Inc.** Disponível em: <<http://www.extendsim.com>>. Acesso em: 5 mar. 2011.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP). Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/competitividade/fiesp-serasa.aspx>>. Acesso em: 08 abr. 2011.

FINGUERUT, J. Contribuição do Centro de Tecnologia Canavieira. Bioenergia. In: CONFERÊNCIA NACIONAL, 2007, São Paulo: Editora USP, 2007.

FISHER, R.; URY, W.; PATTON, B. **Getting to Yes**: Negotiating agreement without giving in. 2nd ed. New York: Penguin Books, 1991. 200 p.

FREELAND, E. C. Bagasse as source of Fuel. **Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers**. Baton Rouge, LA, EUA, 1917.

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA Metatool. Disponível em: <<http://pinguin.biologie.uni-jena.de/bioinformatik/networks/metatool/metatool.html>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

GERNGROSS, T. U. Can biotechnology move us toward a sustainable society? **Nature Biotechnology**, v. 17, p. 541-544, 1999.

GERNGROSS, T. U.; SLATER S. C. How Green Are Green Plastics? **Scientific American**, v. 8, p. 36-41, 2000.

GOLDEMBERG, J. The Brazilian Biofuels Industry: Review. **Biotechnology for Biofuels**, n. 6, 2008. Disponível em:

<<http://www.biotechnologyforbiofuels/content/1/1/6>>. Acesso em: 13 jan. 2010.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; NASTARI, P. M.; LUCON, O. Ethanol learning curve: The Brazilian experience, Short communication. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 6, p. 301–304, 2004.

GOLDEMBERG, J.; GUARDABASSI, P. The potential for first-generation ethanol production from sugarcane. **Biofuels Bioprod. Bioref.**, v.4, n. 1, p.17-24, 2010.

GOLDSCHMIDT, P.; RASMUSSEN, R.; SIGNORINI, G.; MARTINES, J.; GUIMARAES, C. The Capital Efficiency Challenge of Bioenergy Models: The Case of Flex Mills in Brazil. In: KHANNA, M.; SCHEFFRAN, J.; ZILBERMAN, D. **Handbook of Bioenergy Economics and Policy**. New York: Springer, 2010. p. 175-192.

GOMEZ, J. G. C.; RODRIGUES, M. F. A.; ALLI, R. C. P.; TORRES, B. B.; BUENO NETTO, C. L.; SILVA, L. F. Evaluation of soil gram-negative bacteria yielding polyhydroxyalkanoate acids from carbohydrates and propionic acid. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 45, n. 6, p.785-791, 1996.

GOMEZ, J. G. C.; BUENO NETO, C. L. Produção de plásticos biodegradáveis por bactérias. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 17, p. 24-29, 1997.

GOMEZ, J. G. C. **Produção por *Pseudomonas sp* de polihidroxicanoatos contendo monômeros de cadeia média a partir de carboidratos**: Avaliação da eficiência, modificação da composição e obtenção de mutantes. 2000.155 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

GORCZYNSKI, E. W.; HUTCHISON, H. P. Towards a quasi-linear process simulator-I. Fundamental Ideas. **Computers and Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 189-196, 1978.

GOSLING, I. Process simulation and modeling for industrial bioprocessing: Tools and techniques. **Industrial Biotechnology**, v. 1, n. 2, p. 106-109, 2005.

GROTHER, E.; MOO-YOUNG, M.; CHISTI, Y. Fermentation optimization for the production of poly (B-hydroxybutyric acid) microbial thermoplastic. **Enzyme Microb. Technol.**, v. 25, p. 132–141, 1999.

GUIMARÃES, J. J.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANA-RAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

HAHN, S. K.; CHANG, Y .K.; KIM, B .S.; CHANG, H .N. Optimization of microbial poly (3-hydroxybutyrate) recovery using dispersion of sodium hypochlorite solution and chloroform. **Biotechnology and Bioengineering** v. 44, p. 256–261, 1994.

HÄNGGI, U. J. Requirements on bacterial polyesters as future substitute for conventional plastics for consumer goods. **FEMS Microbiol. Reviews.** v. 16, p. 213-220, 1995.

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. de C. (Org.) **Biomass Power generation: Sugar cane bagasse and trash.** UNDP-UN e Centro de Tecnologia Canavieira-CTC, Piracicaba: Nações Unidas, 2005.

HAZENBERG, W.; WITHOLT, B. Efficient production of medium-chain-length poly (3-hydroxyalkanoates) from octane by *Pseudomonas oleovorans*: economic considerations. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 48, p. 588-596, 1997.

HEINZLE, E.; BIWER, A. P.; COONEY, C. L. **Development of sustainable bioprocesses.** Reino Unido: John Wiley & Sons, 2006. 294 p.

HEYDE, M. Ecological consideration on the use and production of biosynthetic and synthetic biodegradable polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 3-6, 1998.

HOLMES, P. A.; LIM, G. B. **Separation Process.** European Patent 145, 233, 1984.

HOLMES, P. A. Applications of PHB - A microbially produced biodegradable thermoplastic. **Physical Technology**, v. 16, p. 32-36, 1985.

HOLMES, P. A.; LIM, G. B. **Separation Process.** US Patent 4, 910,145, 1990.

HORLOCK, J. H. **Cogeneration – Combined Heat and Power (CHP): Thermodynamics and Economics.** Oxford: Pergamon Press, 1987. 226 p.

IMA - INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELIOSA MANO. Suscetibilidade à degradação térmica do P(3HB). Universidade Federal de Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.ima.ufrj.br/linhaspes/recicl_pet_alex.htm>. Acesso em: 20 out. 2010.

INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS. Universidade de São Paulo. Elisabete José Vicente. Cepa Transgênica de *Alcaligenes Eutrophus* e seu método de obtenção. Patente brasileira PI 9806581-5, 1998a.

INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS. Universidade de São Paulo. Elisabete José Vicente. Cepa mutante de *Alcaligenes Eutrophus*, cepa transgênica de mutante de *Alcaligenes Eutrophus* e método de obtenção. Patente brasileira PI 9805116-4, 1998b.

INTELLIGEN. SuperPRO Features. Available from: <http://www.intelligen.com/superpro_features.shtml>. Acesso em: 5 mar. 2011.

JOINT BIOENERGY INSTITUTE (JBEI). Corn Stover to Ethanol Model. Disponível em: <http://econ.jbei.org/wiki/index.php/Corn_Stover_to_Ethanol_Model>. Acesso em: 10 abr. 2011.

JEFFRIES, T. W. Comparison of alternatives for the fermentation of pentoses to ethanol by yeasts. In: LOWENSTEIN, M. Z. (Ed.). **Energy Applications of Biomass** Barking, Essex: Elsevier, 1985. p. 231-251.

JENDROSSEK, D.; SCHIRMER, A.; SCHLEGEL, H. G. Biodegradation of polyhydroxyaldanoic acids. Mini-review. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 46, p. 451-456, 1996.

JOHN, M. E.; KELLER, G. Metabolic pathways engineering in cotton – biosynthesis of polyhydroxybutyrate in fiber cells. **Proc. Natl. Acad. Sci. EUA**, v. 93, p. 12.768–12.773, 1996.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R.; KROMUS, S.: Biorefinery Systems – An Overview. In: KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. **Biorefineries** – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006. v. 1, 441 p.

KAMP, A. von; SCHUSTER, S. Metatool 5.0: fast and flexible elementary modes analysis. **Bioinformatics**, v. 22, n. 15, p. 1930-1931, 2006.

KILIAN, S. G.; van UDEN, N. Transport of xylose and glucose in the xylose-fermenting yeast, *Pichia stipitis*. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 27, p. 545-548, 1988.

KIM, B. S.; LEE, S. Y.; CHANG, H. N. Production of poly-beta-hydroxybutyrate by fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli*. **Biotechnology Letters**, v. 14, p. 811-816, 1992.

KIM, B. S.; LEE, S. C; LEE, S. Y.; CHANG, H. N.; CHANG, Y. K.; WOO, S. I. Production of polyhydroxybutyrate by fed batch with glucose concentration control in *Ralstonia eutropha*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 43, p. 892–898, 1994.

KIM, B. S. Production of poly (3-hydroxybutyrate) from inexpensive substrates. **Enzyme Microbiology and Technology**, v. 27, p. 774-777, 2000.

KIM, Y. B.; LENZ, R. W. Polyesters from microorganisms. In: BABEL, W.; STEINBÜCHEL, A. **Biopolyesters**, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Berlin: Springer-Verlag, 2001. v. 71. p. 51.79

KLEIN-MARCUSCHAMER, D.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.; SIMMONS, B. A.; BLNACH, H. W. Techno economic analysis of biofuels: A wiki-based platform for lignocellulosic Biorefineries. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1914-1921, 2010.

KONING, G. J. M. de; KELLERHALS, M.; MEURS, C. van; WITHOLT, B. A process for the recovery of poly (3-hydroxyalkanoates) from *Pseudomonas*. Part 2 - Process development and economic evaluation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 17, p. 15-21, 1997.

KONINKLIJKE LUCHTVAART MAATSCHAPPIJ (KLM). Bereken de CO₂ Uitstoot - CO₂ Calculator. Disponível em: <https://www.klm.com/travel/nl.nl/about/co2/together/co2_calculator.htm>. Acesso em: 07 abr. 2011.

KOTLER, P. K. **Administração de Marketing**: Análise, Planejamento, Implementação e Controle. 4. ed. São Paulo: Atlas, 1994.

KOTLER, P.; ARMSTRONG, G. **Principles of Marketing**. 13th ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **J. Biotechnol.**, v. 56, p. 1-24, 1997.

LEE, S. Y. Bacterial polyhydroxyalkanoates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p. 1-14, 1996a.

LEE, S. Y. Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. **TIBTECH**, v. 14, p. 431-438, 1996b.

LEE, S. Y. Poly (3-hydroxybutyrate) production from xylose by recombinant *Escherichia coli*. **Bioprocess Engineering**, v. 18, p. 397-399, 1998.

LEE, S. Y.; CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polym. Deg. Stab.**, v. 59 p. 387-393, 1998.

LEE, S. Y.; CHOI, J.; WONG, H. H. Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation: mini-review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 25, p. 31-36, 1999.

LEVITT, T. **A Imaginação de Marketing**. 2^a ed. São Paulo: Atlas, 261p., 1990.

LIU, F.; LI, W.; RIDGWAY, D. et al. Production of poly-beta-hydroxybutyrate on molasses by recombinant *Escherichia coli*. **Biotechnology Letters**, v. 20, p. 345-348, 1998.

LOKMAN, B. Organization and characterization of three genes involved in d-xylose catabolism in *Lactobacillus pentosus*. **Molecular and General Genetics MGG**, v. 230, n. 1, p. 161-169, 1991.

LOPES, M. S. L.; ROCHA, R. C. S.; ZANOTTO, S. P.; GOMEZ, J. G. C. e SILVA, L. F. Screening of bacteria to produce polyhydroxyalkanoates from xylose. **World J. Microbiol. Biotechnol.**, v. 25, p. 1751-1756, 2009.

LOPES, M. S. L.; GOMEZ, J. G. C.; YU, J.; SILVA, L. F. Production of poly-3-hydroxybutyrate and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate using diluted acid pre-treatment of sugarcane bagasse hydrolysate. **Bioresource Technology**, 2010. Submitted.

LOPES, M. S. L.; STEINERT, N.; ROJAS, J. D.; HILLEN, W; GOMEZ, J. G. C.; SILVA, L. F. Role of *CcpA* in Polyhydroxybutyrate Biosynthesis in a Newly Isolated *Bacillus* sp. MA3.3. **Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 20, p. 63-69, 2011.

LOVINY-ANDERTON, T.; SHAW, T.; SHIN, M. K.; HARTLEY, B. S. D-Xylose (D-glucose) isomerase from *Arthrobacter* strain N.R.R.L. B3728. Gene cloning, sequence and expression, **Biochem J.**, v. 277, n. 7, p. 263-271, 1991.

LUCAS, C.; van UDEN, N. Transport of xylose and glucose in the xylose-fermenting yeast *Pichia stipitis*, **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 491-495, 1986.

MACEDO, I. C.; SEABRA, J. E. A; SILVA, J. E. A. R. Green house gases emissions in production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005 / 2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 582–595, 2008.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Biology of Microorganisms**, Upper Saddle River, EUA: Prentice-Hall International Editions, 2000.

MADISON, L. L.; HUISMAN, G. W. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. **Microbiology and Molecular Biology reviews**, v. 63, n.1, p. 21-53, 1999.

MARANGONI, C. **Estudo de Estratégias de Produção de Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por *Ralstonia eutropha* utilizando Substratos de Baixo Custo e Ácido Propiônico**. 2000. 191 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2000.

MARTINEZ, G. A.; GOSSWEILER, N.; VARELA, H. Economic Evaluation of Polyhydroxybutyrate Biotechnology Production from Whey. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS SINAIFERM, 17., 2009, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil. **Anais...** Natal, Rio Grande do Norte, Brasil: SINAIFERM, 2009.

MATO GROSSO (ESTADO) Secretaria da Fazenda (SEFAZ). CNAE Fiscal. 2011. Disponível em < www.sefaz.mt.gov.br/.../Cnae/Conheça_%20a%20CNAE-Fiscal.doc>. Acesso em: 10 abr. 2011.

MEADOWS, D. H.; MEADOWS, D. L.; RANDERS, J.; BEHRENS-III, W. W. **The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind**. New York, EUA: Universe Books, 1972.

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The Alcohol Program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, p. 22, 1999.

NAYLOR, L. A.; WOOD, J. C. **Process for the microbiological production of PHA polymers**. Patente Americana 5.871.980, 1999.

NEIDHARDT, F. C.; INGRAHAM, J. L.; SCHAECHTER, M. **Physiology of the Bacterial Cell: A Molecular Approach**. Sunderland, EUA: Sinauer Associates, 1990. 520 p.

NONATO, R. V.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. V. Integrated Production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, p. 1-5, 2001.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). What is a Biorefinery? Available from: <<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>>. Acesso em: 17 abr. 2011.

OLIVEIRA, J. A. P. **Instrumentos Econômicos para Gestão Ambiental: Lições das Experiências Nacional e Internacional**. Salvador: Núcleo de Estudos Avançados em Meio Ambiente (NEAMA), 2003. v. 3. 328 p. Série Construindo Os Recursos do Amanhã.

OMAR, S. et al. Optimization of cell growth and poly(3-beta-hydroxybutyrate) accumulation on date syrup by *Bacillus megaterium* strain. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 1119-1123, 2001.

ØSTERGÅRD, H.; MARKUSSEN, M. V.; JENSEN, E. S. Challenges for Sustainable Development. In: LANGEVELD, H.; SANDERS, J.; MEEUSEN, M. (Ed.). **The Biobased Economy**. Biofuels, Materials and Chemicals in the Post-Oil Era. London: Earthscan, 2010. 389 p.

PESSOA JR., A.; MANCILHA, I. M.; SATO, S. Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, 1997.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

PICOLLI, R. A. M. **Otimização do processo de produção de copolímeros de polihidroxicanoatos por via fermentativa, baseada no modelo matemático estruturado**. 2000. 160 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PIEMOLINI, L. T. **Modelagem estrutural da PHA sintase de *Chromobacterium violaceum* para estudos de mutação sítio-dirigida**. 2004. Xx f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PFEIFFER, T.; SÁNCHEZ-VALDENEBRO, I.; NUÑO, J. C.; MONTERO, F.; SCHUSTER, S. Metatool: for studying metabolic networks. **Bioinformatics**, v. 15, n. 3, p. 251-257, 1999.

PHB INDUSTRIAL S/A. Fluxograma do processo Biocycle. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/fluxograma.htm>>. Acesso em: 12 maio 2011.

POIRIER, Y.; NAWRATH, C.; SOMMERVILLE, C. Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants. **Biotechnology**, v. 13, p. 142–150, 1995.

PORTER, M. E. **Estratégia Competitiva**. Técnicas para Análise de Indústrias e da Concorrência. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1991.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório Técnico 84.369-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial, LBI/CTPP São Paulo, 2006.

PRICE WATERHOUSE COOPERS (PWC). Paying Taxes 2011. Disponível em: <<http://www.pwc.com/gx/en/paying-taxes/find-country.jhtml>>. Acesso em: 20 abr. 2011.

RAICHER, G. **Estudo preliminar da hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Relatório CNPq processo nº 380195/2007-0, 2009.

RAMSAY, B. A.; LOMALIZA, K.; CHAVARIE, C.; DUBE, B.; BATAILLE, P.; RAMSAY, J. A. Production of poly(3-hydroxybutyric-co-3-hydroxyvaleric) acids. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, p. 2093-2098, 1990.

RAMSAY, J. A.; BERGER, E.; VOYER, R.; CHAVARIE, C.; RAMSAY, B. A. Extraction of poly-3-hydroxybutyrate using chlorinated solvents. **Biotechnol. Tech.**, v. 8, p. 589-594, 1994.

RAMSAY, B. A. Hemicellulose as a potential substrate for production of poly(β -hydroxyalkanoates). **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, p. 262-266, 1995. Suppl. 1.

REHM, B. H. A.; STEINBUCHER, A. Biochemical and genetic analysis of PHA synthases and other proteins required for PHA synthesis. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 25, p. 3-19, 1999.

RENNER, G.; SCHELLAUF, F.; BRAUNEGG, G. Selective enrichment of bacteria accumulating Polyhydroxyalkanoates in multistage continuous culture. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 36, p. 203–207, 1998.

ROSSELL, C. E. V.; MANTELATTO, P. E.; AGNELLI, J. A. M. e NASCIMENTO, J. Sugarbased Biorefinery - Technology for Integrated Production of Poly(3-hydroxybutyrate), Sugar, and Ethanol. In: KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. **Biorefineries** – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2006. v. 1, p. 209-226.

SÃO PAULO (ESTADO). Secretaria da Fazenda. ICMS. 2011. Disponível em: <http://www.fazenda.sp.gov.br/oquee/oq_icms.shtm>. Acesso em: 12 maio 2011.

SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. 2008. 274 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SERAFIM L. S.; LEMOS, P. C.; REIS, M. A. M. Change in Metabolism of PHA Accumulation by Activated Sludge Modifying Operating Conditions. **Water Science and Technology**, v. 46 n. 1-2, p. 353-356, 2002.

SHAMANNA, D. K.; SANDERSON, K. E. Uptake and catabolism of D-xylose in *Salmonella typhimurium* LT2. **J. Bacteriol.**, v. 139, n. 1, p. 64–70, 1979.

SHANKLIN, T.; ROPER, K.; YEGNESWARAN, P. K. e MARTEN, M. R. Selection of Bioprocess Simulation. Software for Industrial Applications. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 72, n. 4, p. 483-489, 2001.

SHEN, L.; HAUFE, J.; PATEL M. K. **Product overview and market projection of emerging biobased plastics** (PROBIP 2009). Report No. NWS-E-2009-32, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation. Utrecht, The Netherlands: Utrecht University, 2009.

SHEN, L.; WORRELL, E. e PATEL, M. Present and future development in plastics from biomass. **Biofuels Bioprod. Bioref.**, v. 4, n. 1, p. 25-40, 2010.

SIZEMORE, C.; BUCHNER, E.; RYGUS, T.; WITKE, C.; GOTZ, F.; HILLEN, W. Organization, promoter analysis and transcriptional regulation of the xylose utilization operon. *Staphylococcus xylosus* **Mol. & Gen Genet**, v. 227, p. 377-384, 1991.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A (IPT) – José Gregório Cabrerá Gomez e Luíziana L. Silva - - Cepa mutante de *Burkholderia sp* e método de obtenção da cepa. Patente brasileira PI 9806557–2, 1998.

SILVA, L. F.; GOMEZ, J. G. C.; OLIVEIRA, M. S.; TORRES, B. B. Propionic acid metabolism and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate (P(3HB)-co-3HV) production by *Burkholderia sp*. **J. Biotechnol.**, v. 76, p. 165-174, 2000.

SILVA, L. F.; TACIRO, M. K.; MICHELIN, M. E. R.; CARTER, J. M.; PRADELLA, J. G. C.; GOMEZ, J. G. C. Poly-3-hydroxybutyrate (P(3HB)) production by bacteria from xylose, glucose and sugarcane bagasse hydrolysate. **Ind. Microbiol. Biotechnol.** v. 31, p. 245-254, 2004.

SILVA, L. F.; GOMEZ, J. G. C.; ROCHA, R. C. S.; TACIRO, M. K.; PRADELLA, J. G. C. Produção Biotecnológica de polihidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1732–1743, 2007.

SIM, S. J.; SNELL, K. D.; HOGAN, S. A.; STUBBE, J.; RHA, C.; SINSKEY, A. J. PHA synthase activity controls the molecular weight and polydispersity of polyhydroxybutyrate in vivo. **Nature Biotechnology**, v. 15, p. 63-67, 1997.

SONG, S.; PARK, C. Utilization of D-ribose through D-xylose transporter. **FEMS Microbiology Letters**, v. 163, p. 255-261, 1998.

STEINBÜCHEL, A. Polyhydroxyalkanoic acids. Byrom, D. In: **Biomaterials**. Novel materials from Biological Sources. New York: Stockton Press, 1991. p. 263-283.

STEINBÜCHEL, A.; VALENTIN, H. E. Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. **FEMS Microbiol. Letters**, v. 128, p. 219-228, 1995.

STEINBÜCHEL, A.; FÜCHTENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for polyester production. **TIBTECH**, v. 16, p. 419-427, 1998.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1503–1555, 2000.

TAIDI, B.; MANSFIELD, D. A.; ANDERSON, A. J. Turnover of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and its influence on the molecular mass of the polymer accumulation by *Alcaligenes eutrophus* during batch culture. **FEMS Microbiol. Letter**, v. 129, p. 201-206, 1995.

TAKEDA, Y.; TAKASE, K.; YAMATO, I.; ABE, K. Sequencing and Characterization of the xyl Operon of a Gram-Positive Bacterium, *Tetragenococcus halophila*, **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 64, n. 7, p. 2513-2519, 1998.

THE NATURAL STEP. Backcasting. 2011. Available from: <<http://www.thenaturalstep.org/en/canada/backcasting>>. Acesso em: 12 maio 2011.

TRINH, C. T.; WLASCHIN, A.; SRIENC, F. Elementary mode analysis: a useful metabolic pathway analysis tool for characterizing cellular metabolism. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 81, p. 813-826, 2009.

UDOP - UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. Disponível em http://www.udop.com.br/tv/index.php?nome_flv=24_2097_mt&codigo=2116&pg=&id_canal=&campo_busca=&titulo=Especialista_lista_cinco_tipos_diferentes_de_investidores_no_setor_da_bioenergia. Acesso em: 11 abril 2011.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA). Disponível em <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 21 maio 2010.

VEXTRA. Conversão de Moeda – XE Currency Charts. Disponível em: <<http://vextra.com.br/portugues/index.htm>>. Acesso em: 13 abr. 2011.

WOOL, R. P.; SUN, X. S. **Bio-based Polymers and Composites**. The Netherlands: Elsevier, 2005. 620 p.

WORLD WIDE FUND FOR NATURE (WWF). Living Planet Report 2004. Gland, Suíça, 2004. Disponível em: <http://wwf.panda.org/about_our_earth/all_publications/living_planet_report/living_planet_report_timeline/lpr04/>. Acesso em: 24 abr. 2011.

YOUNG F. K.; KASTNER, J. R.; MAY, S. W. Microbial Production of Poly- β -Hydroxybutyric acid from D-Xylose and Lactose by *Pseudomonas cepacia*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n.10, p. 4195-4198, 1994.

YANG, B.; WYMAN, C.E.: Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 2, n.1, p. 26-40, 2008.

ZHANG, L. L.; GOH, S. H.; LEE, S. Y.; HEE, G. R. Miscibility, melting and crystallization behavior of two bacterial polyester/poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend systems. **Polymer**, v. 41. p. 1429-1439, 2000.

ANEXOS

ANEXO A - Metatool

Entrada para o programa Metatool – Rede metabólica reconstruída.

Biossíntese de PHB a partir de xilose considerando também a biossíntese de biomassa. Considera acúmulo de 80% de PHB

e as vias EMP, ED, PPP, CK, Glioxilato, anapleróticas e respiração aeróbia de coenzimas

#

#

#

-ENZREV

EMP2 EMP5 EMP6 EMP7 EMP8 EMP9 VP6 VP7 VP8 VP9 VP10

-ENZIRREV

XIL1 XIL2 XIL3 ED1 ED2 EMP3 EMP4 EMP10 CPD VP1 VP5 CK1 CK2 CK3 CK4 CK5 CK6 CK7 CK8
CGLX1 CGLX2 GLN3 AD1 AD2 P(3HB) BIOMASSA BIOTOT OXFAD OXNAD

-METINT

XIL XLL G6P KDPG2 NADP NADPH PG6 PIR G3P BPG13 PG3 PG2 PEP AcCoA Rb15P Rb5P X5P S7P
E4P F6P F16P DHP F16P OAA Cit KG2 IsoCit SucCoA Suc Fum Mal GLX FAD FADH2 NAD NADH
CoASH HB XR

-METEXT

XILext ADP ATP CO2 XT O

-CAT

XIL1 : XILext + ATP = XIL + ADP .

XIL2 : XIL = XLL .

XIL3 : XLL + ATP = X5P + ADP .

EMP2 : G6P = F6P .

ED1 : PG6 = KDPG2 .

ED2 : KDPG2 = PIR + G3P .

EMP3 : F6P + ATP = F16P + ADP .

EMP4 : F16P = G3P + DHP .

EMP5 : DHP = G3P .

EMP6 : G3P + NAD = BPG13 + NADH .

EMP7 : BPG13 + ADP = PG3 + ATP .

EMP8 : PG3 = PG2 .

EMP9 : PG2 = PEP .

EMP10 : PEP + ADP = PIR + ATP .

CPD : PIR + NAD + CoASH = AcCoA + NADH + CO2 .

VP1 : G6P + NADP = PG6 + NADPH .

VP5 : PG6 + NADP = NADPH + Rb15P + CO2 .

VP6 : Rb15P = Rb5P .

VP7 : Rb15P = X5P .
 VP8 : Rb5P + X5P = S7P + G3P .
 VP9 : G3P + S7P = E4P + F6P .
 VP10 : X5P + E4P = F6P + G3P .
 CK1 : OAA + AcCoA = Cit + CoASH .
 CK2 : Cit = IsoCit .
 CK3 : IsoCit + NADP = KG2 + NADPH + CO2 .
 CK4 : KG2 + NAD + CoASH = SucCoA + NADH + CO2 .
 CK5 : SucCoA + ADP = Suc + ATP + CoASH .
 CK6 : Suc + FAD = Fum + FADH2 .
 CK7 : Fum = Mal .
 CK8 : Mal + NAD = OAA + NADH .
 CGLX1 : IsoCit = GLX + Suc .
 CGLX2 : GLX + AcCoA = Mal + CoASH .
 GLN3 : F16P = F6P .
 AD1 : PIR + CO2 + ATP = OAA + ADP .
 AD2 : OAA + ATP = PEP + ADP + CO2 .
 P(3HB) : 2 AcCoA + 1 NADPH = HB + 2 CoASH + 1 NADP
 BIOMASSA : 205 G6P + 71 F6P + 897 Rb5P + 361 E4P + 129 G3P + 1496 PG3 + 519 PEP +
 2833 PIR + 3748 AcCoA + 1079 KG2 + 1787 OAA + 3547 NAD + 18225 NADPH + 18485 ATP =
 1 XR + 18485 ADP + 3547 NADH + 18225 NADP + 3748 CoASH .
 BIOTOT : 46511 HB + 1 XR = 1 XT .
 OXFAD : FADH2 + 2 ADP + O = FAD + 2 ATP .
 OXNAD : NADH + 3 ADP + O = NAD + 3 ATP .

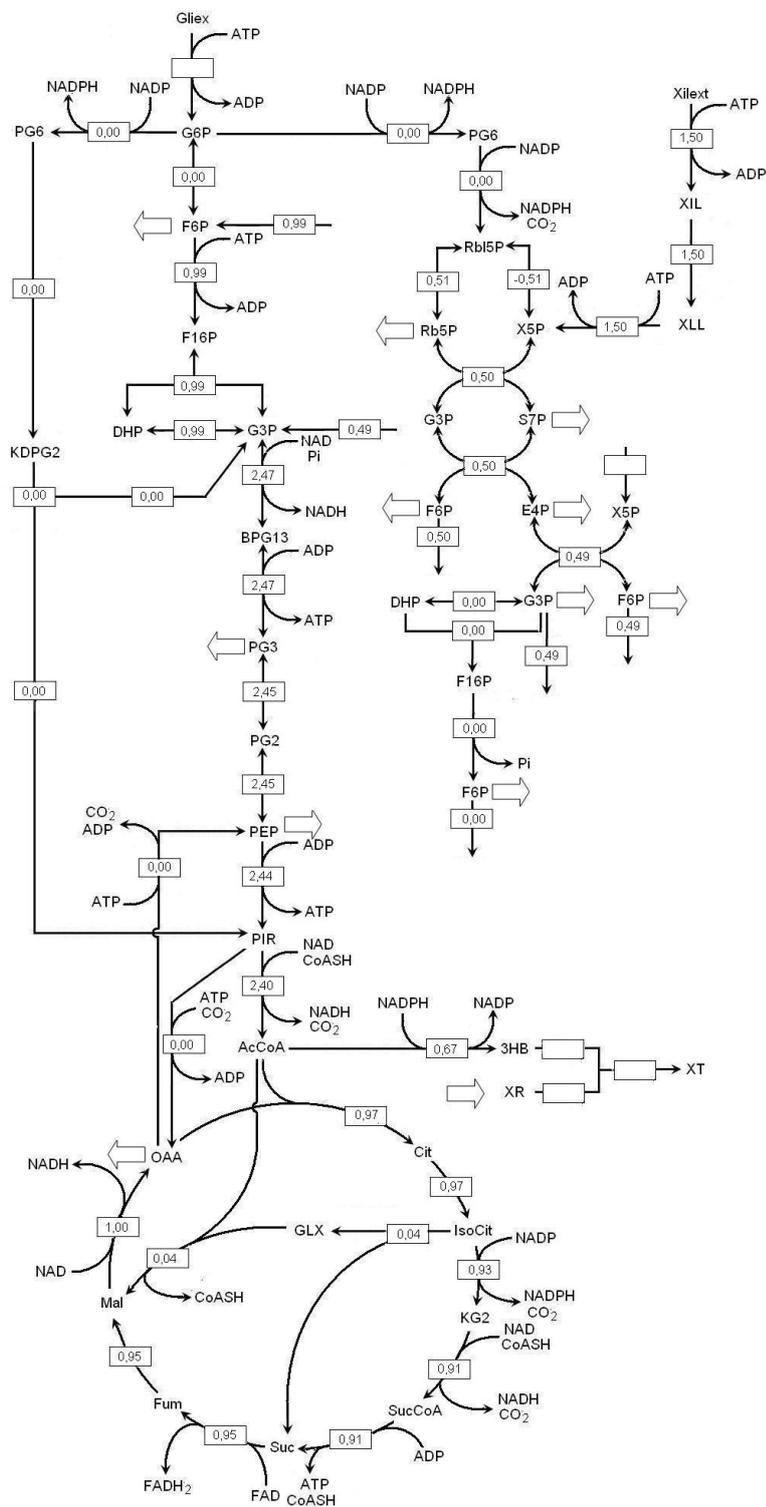


Figura A.40 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 5.

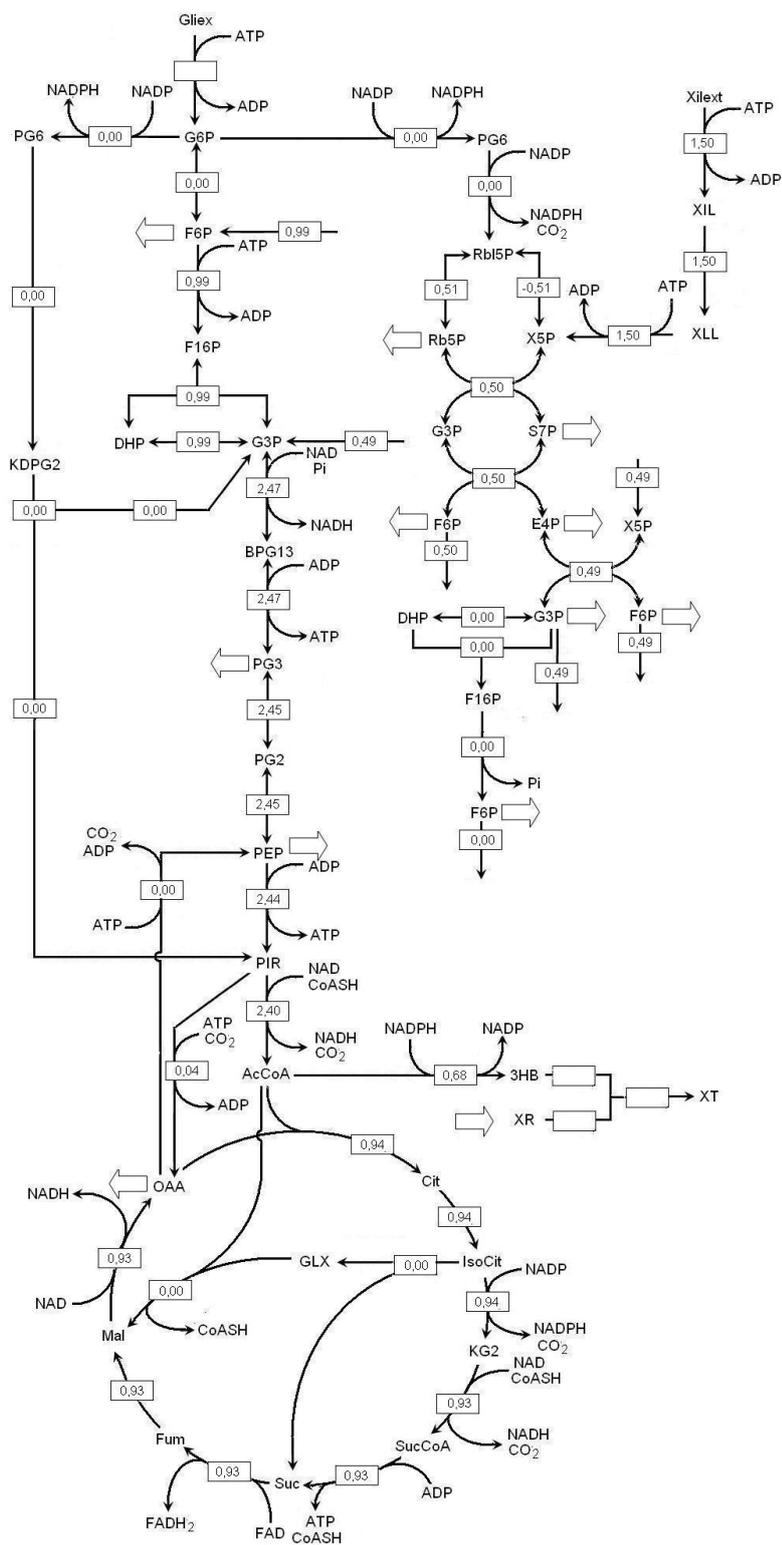


Figura A.41 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 4.

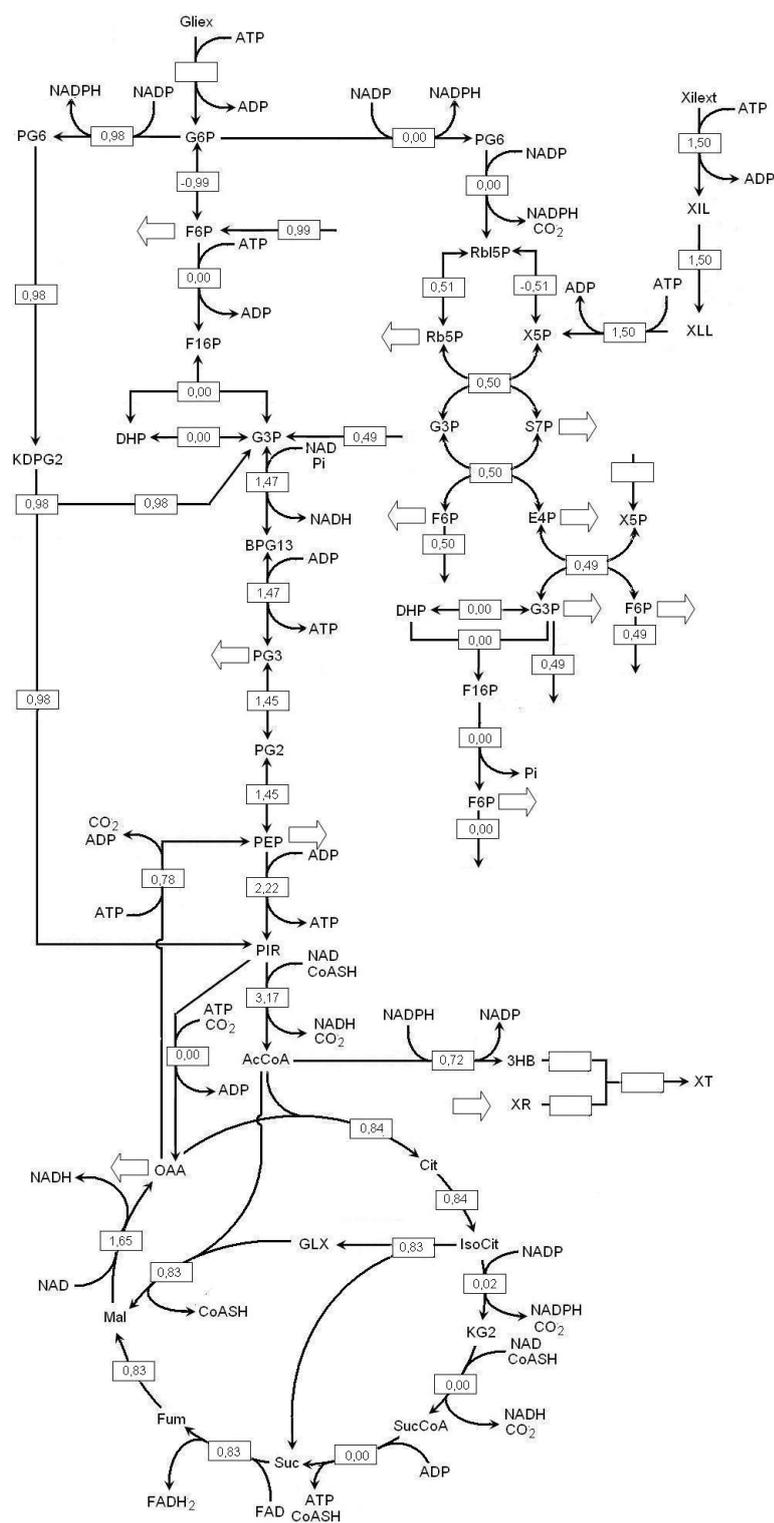


Figura A.42 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 8.

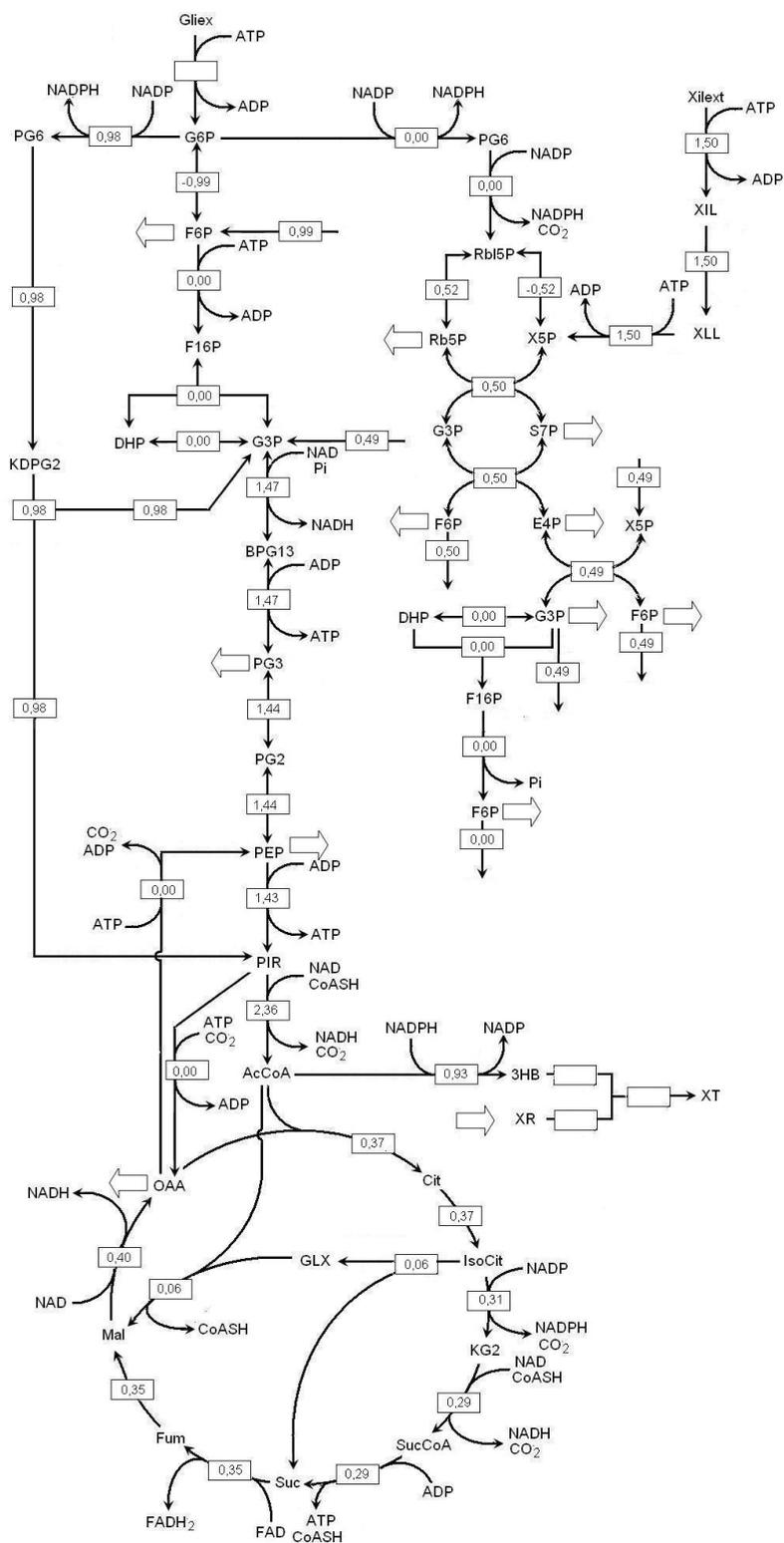


Figura A.43 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elemental 10.

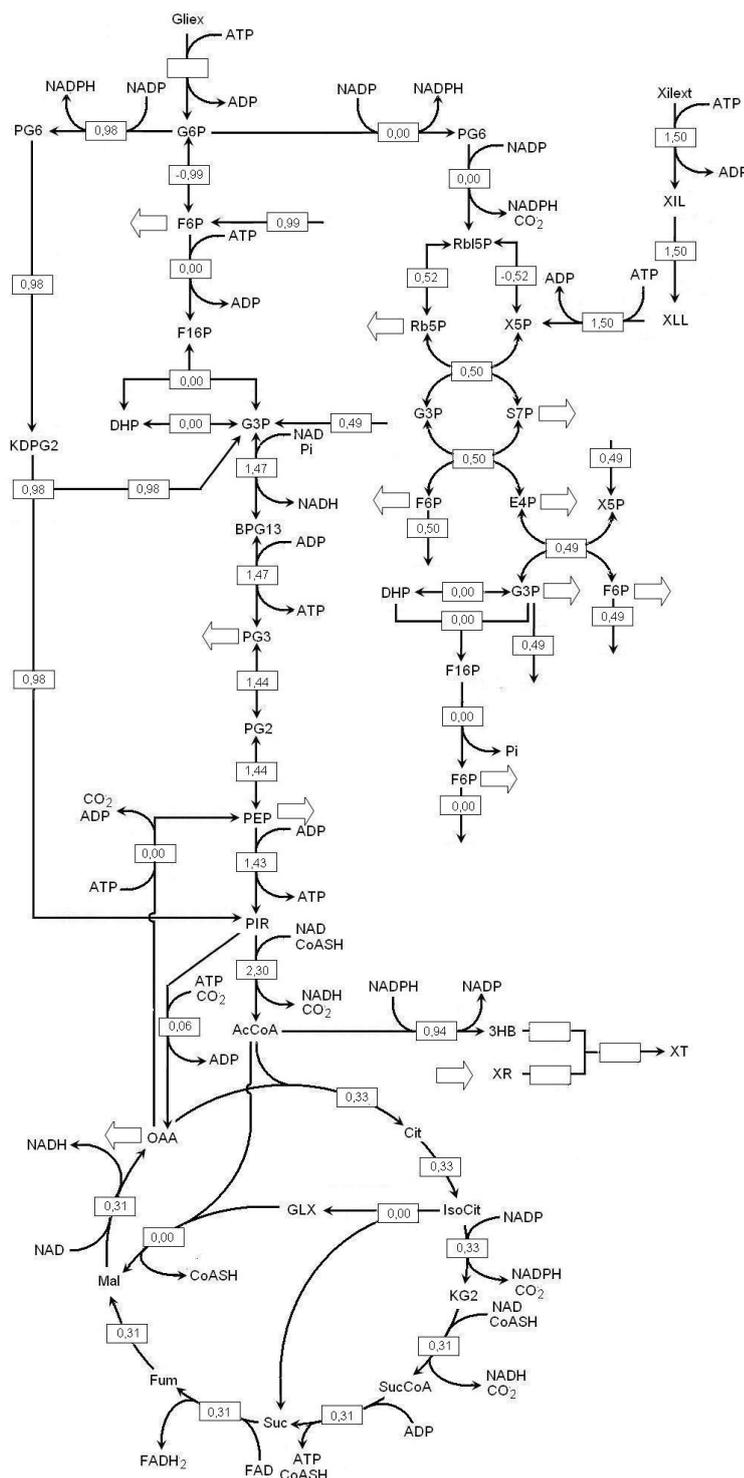


Figura A.44 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 9.

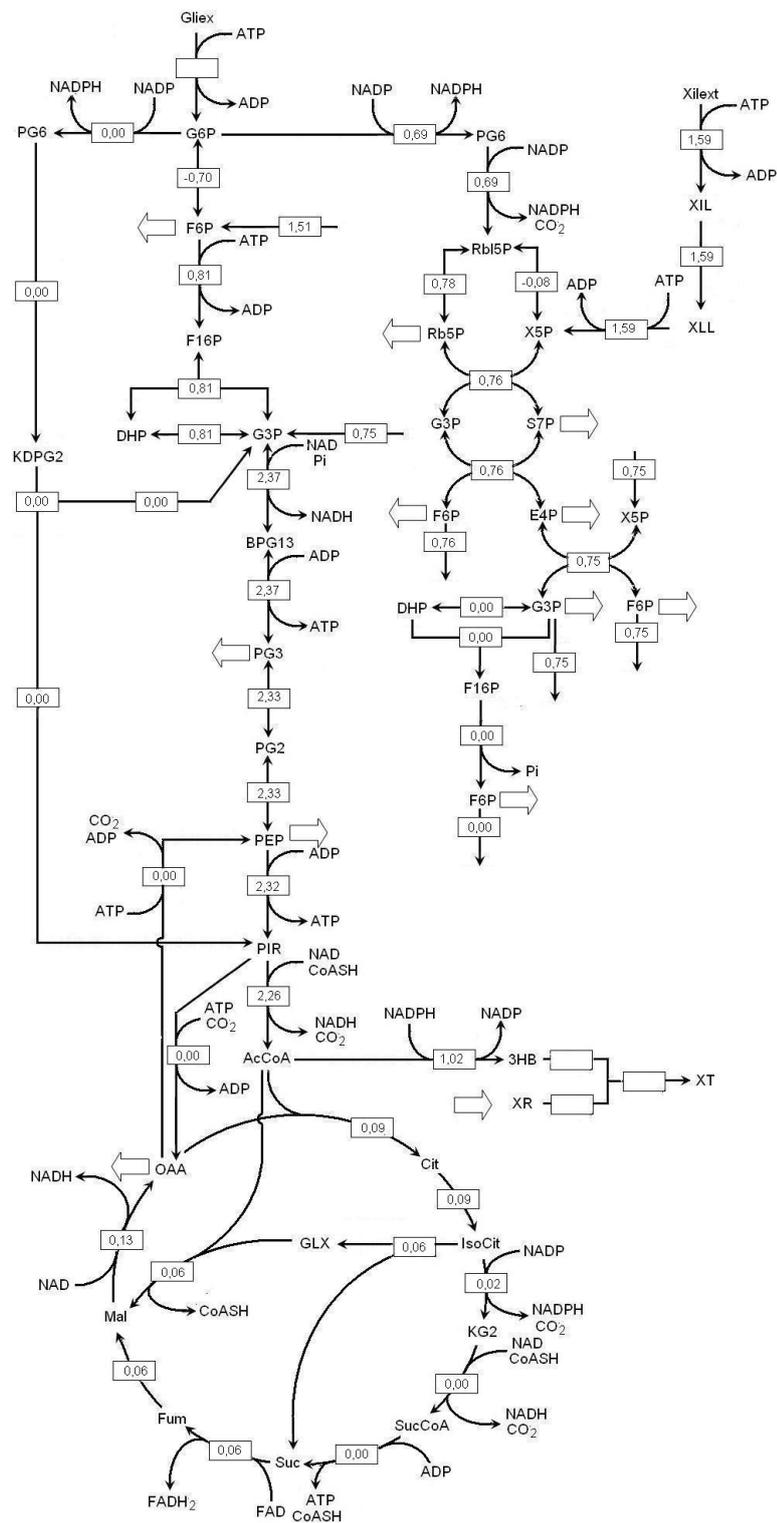


Figura A.45 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 7.

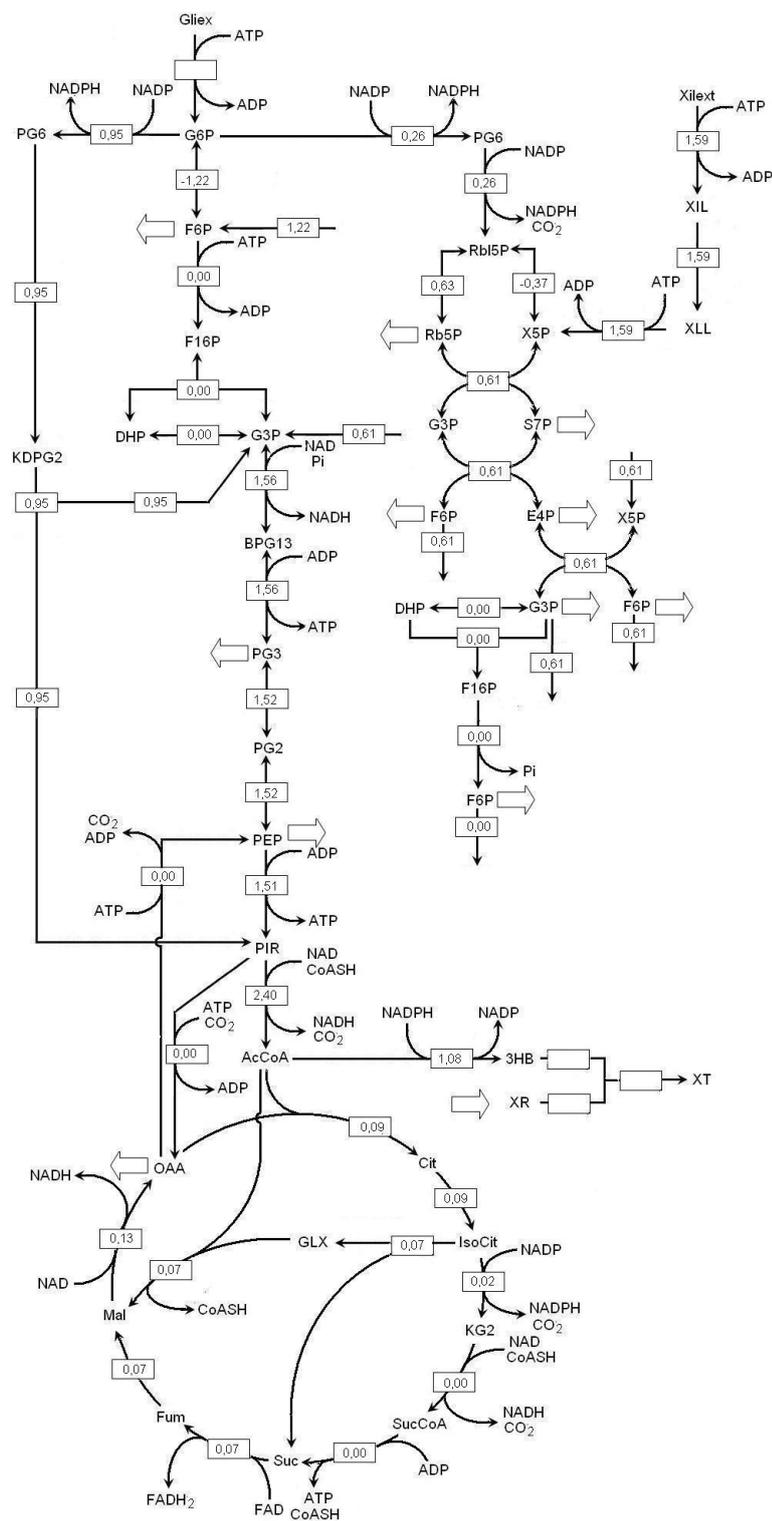


Figura A.47 - Distribuição de fluxos na rede metabólica de biosíntese de P(3HB) a partir de xilose. Modo elementar 12.

